

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ADESÃO METAL-POLÍMERO: DISPOSITIVOS DE MEDIÇÃO E  
CORRELAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS**

**Alexandre Luís Gasparin**

**Tese de Doutorado**  
Porto Alegre, Dezembro de 2011

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**ADESÃO METAL-POLÍMERO: DISPOSITIVOS DE MEDIÇÃO E  
CORRELAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS**

**Alexandre Luís Gasparin**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira e co-orientação da Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011

## *Agradecimentos*

À Universidade de Caxias do Sul e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de fazer um doutorado interinstitucional, mantendo o vínculo de professor e criando o de eterno aluno.

Agradeço aos meus orientadores o Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira e a Profa. Dra. Regina Célia Reis Nunes por fornecerem as ferramentas teóricas e experimentais e o apoio profissional e emocional, que me mantiveram no caminho do aprendizado e da execução deste trabalho.

Aos colegas e amigos pela troca de ideias e aprendizado: Eduardo, André, Vanius, Luciana, Raquel, Maira, Damiani, Jorge, Gláucio, Sérgio, César e a todos que convivo com a humanidade e o respeito no ambiente que as instituições universitárias me inspiram.

Aos alunos de Introdução à Engenharia Mecânica, Mecânica Geral e Projeto de Sistemas Mecânicos que me acompanharam na minha jornada do doutorado, obrigado por me ensinar a importância da humildade para ensinar e da paciência para aprender.

Aos meus pais Moacir e Marivete por serem mais que um porto seguro na minha vida, meus amigos e um exemplo de pessoas nas quais busco inspiração. Ao mano Gustavo, obrigado pela amizade.

A minha Estela, sem você sou só desamor e o oposto é sinceramente verdadeiro, meu muito obrigado. Aos meus sogros Léo e Lucinda pelo apoio.

*“A simplicidade é o último grau de sofisticação.”*

*Leonardo da Vinci*

## *Trabalhos frutos desta tese*

### **Trabalhos em congressos**

#### *Apresentação de pôster:*

Gasparin AL, Nunes RCR, Baumvol IJR, Umpierre AP, Giacomelli C. *Adhesion measurement of Cu thin films on polyamide and polypropylene substrates*. ICAM - 11th International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro: SBPMat; 2009.

#### *Trabalho completo:*

Corso LC, Gasparin AL, Gomes HM, Oliveira RVB, Nunes RCR. *Reliability-based optimization using genetic algorithms to determine the area for bonding, where copper metal thin films are deposited on a flat surface polymer polypropylene*. COBEM - 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal: ABCM; 2011.

### **Artigo submetido para publicação**

Gasparin AL, Wanke CH, Nunes RCR, Tentardini EK, Figueroa CA, Baumvol IJR, Oliveira RVB, *A new method for the determination of metal-polymer adhesion*. Thin Solid Films; **Manuscript Number: TSF-S-12-00105**; 2012

### **Patente registrada**

Gasparin AL, Oliveira RVB, Nunes RCR, Baumvol IJR. *Dispositivo e método de medição de tensão normal entre dispositivos e substratos*. INPI. Brasil: Patente de Invenção: PI-020110043597; 2011.

## RESUMO

Uma maneira de quantificar a resistência da interface de materiais compósitos é medindo a tensão necessária para separar o filme do substrato. Esta tensão é frequentemente usada como um parâmetro de projeto para desenvolver estes materiais. Entretanto, muitos métodos de medição da adesão não são capazes de eliminar as falhas de coesão das falhas de adesão filme/substrato. Neste trabalho um novo método de medição de adesão é proposto com o objetivo de eliminar a interferência da falha de coesão por cisalhamento, inerente ao filme delaminado, da medida da tensão normal de adesão feita por método padrão. O novo método provou ser eficiente e seus resultados mostraram serem mais precisos que os do método normalizado. Foram testados os seguintes compostos obtidos por evaporação de cobre usando canhão de elétrons através do processo de deposição física de vapor (PVD), formando um filme metálico sobre quatro substratos poliméricos: polipropileno (PP), poliamida 6 (PA 6), poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(tereftalato) de etileno (PET). A análise de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford foi utilizada para caracterizar os filmes e o ângulo de contato para caracterizar a interface. As superfícies dos polímeros foram modificadas através de flambagem e lixamento para validar os resultados do novo método. Finalmente os polímeros delaminados através dos métodos padrão e proposto foram observados por microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), comprovando assim, que somente no método novo ocorre a separação da interface metal-polímero livre da influência da falha coesiva do filme de cobre.

## **ABSTRACT**

One of the methods to quantify the interface strength of composites is to measure the tensile stress necessary to separate a film from the substrate surface. Such value is often used as a project parameter to develop the composite. However, most of methods cannot avoid the interference of the cohesion bulk failures from the film/substrate adhesion measures. In this work a new method is proposed in order to eliminate the influence of the cohesion shear failure inherent to the delaminated film of the normal adhesion stress measured by the standard method. The new method has proved to work and their results have become more accurate than the standard pull-off method. The experiment consisted in delaminate a copper film deposited by physical vapor evaporation (PVD) through electron gun on four polymers: polypropylene (PP), polyamide 6 (PA 6), high impact polystyrene (HIPS) and polyethylene terephthalate (PET). The Rutherford backscattering spectrometry was used to characterize the films and the contact angle analysis to characterize the interfaces. The polymer surfaces have also been modified to verify the adhesion strengths of the copper film through sanding and flaming processes to validate the new method. Finally the substrates delaminated were analyzed for both methods, standard and proposed, through optical and scanning electron microscopies, proving that only the new method is effective in pulling-off the metal/polymer interface without the cohesive failure influence of the copper film.

**Keywords:** metal-polymer composite; adhesion strength; cohesion failure; surface treatment

# ÍNDICE GERAL

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
2.1. ENERGIA DE SUPERFÍCIE - MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO	5
2.2. MEDIÇÃO DA ADESÃO	6
2.3. POLIPROPILENO – PP	11
2.4. POLIAMIDA 6 – PA 6	12
2.5. POLI(TEREFTALATO) DE ETILENO – PET	15
2.6. POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO – HIPS	15
<b>3. OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO</b>	<b>17</b>
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO	17
<b>4. METODOLOGIA E RESULTADOS PRELIMINARES</b>	<b>18</b>
4.1. FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO	18
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	19
4.3. PROCESSOS DE LIXAMENTO E FLAMBAGEM	19
4.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	20
4.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	20
4.5.1. Caracterização das amostras por difratometria de raios X	21
4.6. PERFILOMETRIA	22
4.7. MEDIÇÃO DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIE E DETERMINAÇÃO DO TRABALHO DE ADESÃO	22
4.8. COMPÓSITOS DE SUBSTRATO POLIMÉRICO/FILME DE COBRE	23
4.8.1. Preparação das superfícies poliméricas para deposição de filme de cobre	23
4.8.2. Deposição por magnetron sputtering	23
4.8.3. Deposição térmica por canhão de elétrons	24
4.9. DEPOSIÇÃO DE FILME DE COBRE	25
4.9.1. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	28
4.10. ENSAIOS DE ADESÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE	31
4.10.1. Microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV)	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
5.1. SUBSTRATOS POLIMÉRICOS	32
5.2. SUBSTRATOS METALIZADOS	34
5.3. MEDIÇÃO DA TENSÃO NORMAL DE ADESÃO	37
5.3.1. O método proposto	41
5.4. TRABALHO DE ADESÃO (W)	50
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>52</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>54</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Áreas envolvidas na Ciência da adesão. Adaptado de [33].	3
Figura 2. Falhas adesivas e coesivas e (b) ejeção de partículas. Adaptado de [36].	4
Figura 3. Esquema dos mecanismos de adesão: (a) adsorção, (b) difusão, (c) ancoramento mecânico e (d) eletrostático. Adaptado de [36].	4
Figura 4. Ângulo de contato ( $\theta$ ) da gota com superfície sólida.	5
Figura 5. Gráfico de concentração de tensão " $K_t$ " para chapa furada de espessura " $t$ ". Adaptado de [27].	7
Figura 6. Desenho esquemático de ensaio de arrancamento do filme fino do substrato, através do pino de tração. Adaptado de [25].	8
Figura 7. Ilustração esquemática do indentador, sistema de coordenadas e o filme/substrato sobre carregamento normal e tangencial durante o <i>Scratch Test</i> . Adaptado de [38].	9
Figura 8. Representação das cadeias (a) isotáticas, (b) sindiotática e (c) atática do PP. Adaptado de [57].	11
Figura 9. Difratoograma de um PP padrão ilustrando: (a) reflexões de Bragg, (b) fração amorfa com área "Aa", e (c) a linha de base real. Adaptado de [57].	12
Figura 10. Célula monoclinica da PA 6 estrutura $\alpha$ : (a) projeção na direção c, ligações de hidrogênio em linhas pontilhadas e (b) projeção em direção b. Adaptado de [60].	13
Figura 11. Célula monoclinica da PA 6 da estrutura $\gamma$ , onde: (a) Projeção na direção a mostrando as faces b-c, as ligações de hidrogênio em linhas pontilhadas e (b) Projeção na direção c, mostrando as faces a-b. Adaptado de [60].	13
Figura 12. Difratoogramas de PA 6. As formas puras da fase $\alpha$ são as curvas de cima, enquanto que as de baixo são da fase $\gamma$ . Adaptado de [60].	14
Figura 13. Seção transversal das posições das cadeias (planos a-c) ilustrando o empacotamento das hastes da cadeia fase $\gamma$ da PA 6, da estrutura pseudo-hexagonal. Adaptado de [60].	14
Figura 14. Difratoograma de PET puro. Adaptado de [64].	15
Figura 15. Difratoograma de raios X para HIPS puro, misturas: 1% de argila, 3% e 5%. Adaptado de [66].	16
Figura 16. Processo de flambagem de polímeros antes da deposição de filme de cobre.	19
Figura 17. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). Adaptado [5].	21
Figura 18. Esquema de deposição por <i>magnetron sputtering</i> . Adaptado de [70, 71].	24
Figura 19. Esquema do canhão de elétrons do processo de deposição térmica.	25

Figura 20. Porta amostra e a mostras com e sem máscara. ....	25
Figura 21. Amostra filme metálico: área circular e retangular abaixo dos pinos colados. ....	26
Figura 22. Equipamento de deposição por <i>magnetron sputtering</i> e detalhes de porta amostras e do polímero metalizado. ....	27
Figura 23. Evaporadora e detalhes do canhão de elétrons e amostra metalizada. ....	27
Figura 24. Gráfico esquemático de espectro de retroespalhamento de Rutherford para filme composto por elementos A e B de substrato leve C. Adaptado [71, 75]. ....	29
Figura 25. Ensaio da gota de água em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	34
Figura 26. Ensaio da gota de água em PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	34
Figura 27. Ensaio da gota de água em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	34
Figura 28. Ensaio da gota de água em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	34
Figura 29. Espectro de RBS para amostras de polímeros revestidos com filme de cobre. ....	35
Figura 30. Ensaio da gota de água sobre cobre em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	37
Figura 31. Ensaio da gota de água sobre cobre/PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	37
Figura 32. Ensaio da gota de água sobre cobre em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	37
Figura 33. Ensaio da gota de água sobre cobre em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado. ....	37
Figura 34. Esquema de dispositivos de adesão (a) método padrão, e (b) novo método. ....	38
Figura 35. Esquema dos dispositivos pós-ensaio de adesão (a) método padrão e (b) novo. ....	39
Figura 36. Amostras ensaiadas pelo método ASTM D5179-02. ....	39
Figura 37. Dispositivo de ensaio de adesão padrão ASTM D5179-02: (a) amostra filme retangular e (b) filme circular. ....	39
Figura 38. Amostras com filme arrancado de áreas retangular (a) e circular (b), após ensaio de adesão. ....	40
Figura 39. Tensão normal de adesão versus amostras com filmes depositados em superfícies circulares ou retangulares. ....	40
Figura 40. Arrancamento do filme e áreas: A1 de adesão e A2 de coesão. ....	41
Figura 41. Influência da força de descolamento de filmes finos, conforme dosagem de íons. Adaptado de [51]. ....	42
Figura 42. Dispositivo utilizado em ensaio de tração de filme de cobre sobre PET (a) e gráfico com área arrancada (cobre) do substrato (b). Adaptado de [13]. ....	42
Figura 43. Invento em perspectiva (a) e em corte (b). ....	43

Figura 44. Reforço (cola) do filme de cobre utilizando cola após a deposição do filme em cone: a) antes do ensaio de tração b) após o ensaio de tração.....	43
Figura 45. Porta máscaras de alumina.....	44
Figura 46. Porta-amostras antes e depois da deposição térmica de cobre, respectivamente....	44
Figura 47. Máscara com resina após o ensaio de adesão (método proposto): a) máscara com filme arrancado e b) máscara e respectivo substrato.....	45
Figura 48. Amostra pronta ensaio para ensaio de adesão proposto. ....	45
Figura 49. Sequência do ensaio de adesão proposto: a) pino de tração colado em polímero, b) máscara de cobre com resina, c) delaminação do filme e d) polímero descolado do filme e máscara com filme de cobre inteiro de diâmetro de 2 mm. ....	46
Figura 50. Ensaio conforme método novo e padrão (ASTM D5179-02) para o substrato PET normal.....	47
Figura 51. Resultados de resistência à adesão: (a) método padrão, e (b) novo método.....	47
Figura 52. Visualização da área parcialmente delaminada após o ensaio padrão de medição de resistência de adesão. ....	48
Figura 53. MEV de regiões delaminadas das amostras: (a) PA 6 e (b) PP. ....	48
Figura 54. Região do filme arrancado em substrato de PA 6: (a) MO e (b) MEV. ....	49
Figura 55. MEV do filme de cobre em região de ruptura parcial do substrato de PP.....	49
Figura 56. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.....	50
Figura 57. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.....	51
Figura 58. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.....	51
Figura 59. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.....	51
Figura 60. Trabalho de adesão (a) e a tensão normal de adesão obtida pelo método proposto (b). ....	52

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Módulo de elasticidade do cobre versus direções cristalinas [5]. .....	10
Tabela 2. Propriedades mecânicas do polipropileno [58]. .....	11
Tabela 3. Propriedades mecânica da PA 6 [58]. .....	12
Tabela 4. Propriedades mecânicas do PET [62, 63]. .....	15
Tabela 5. Propriedades mecânicas do HIPS [54]. .....	16
Tabela 6. Temperatura de decomposição e resíduo dos substratos poliméricos. ....	20
Tabela 7. Rugosidade dos substratos poliméricos antes e depois dos processos de flambagem e lixamento medida através de perfilometria. ....	32
Tabela 8. Energias de superfície e seus subcomponentes para amostras de polímero: normal (N), flambado (F) e lixado (L). .....	33
Tabela 9. Espessuras de filme de cobre sobre polímeros, medição por análise de RBS.....	35
Tabela 10. Energia de superfície e seus subcomponentes para filmes de cobre depositados sobre substratos poliméricos: normal (N), flambado (F) e lixado (L). ....	36
Tabela 11. Energia de superfície e seus subcomponentes medida no substrato das amostras delaminadas: normal (N), flambado (F) e lixado (L). .....	50

## ANEXOS

Anexo A. Análise termogravimétrica de PP. ....	60
Anexo B. Análise termogravimétrica de PA 6. ....	61
Anexo C. análise termogravimétrica de PET. ....	62
Anexo D. análise termogravimétrica do HIPS. ....	63
Anexo E. Difratoograma de raios x e as fases do PP. ....	64
Anexo F. difratoograma de raios x e as fases da PA 6. ....	65
Anexo G. Difratoograma de raios X do PET amorfo. ....	66
Anexo H. Difratoograma de raios X do HIPS amorfo. ....	67
Anexo I. Ângulo de contato e tensão de superfície dos substratos poliméricos. ....	68
Anexo J. Ângulo de contato e tensão de superfície do filme de cobre. ....	69
Anexo K. Resultados dos ensaios de tensão normal de adesão ASTM x novo métodos. ....	70
Anexo L. Ângulo de contato e tensão de superfície da região delaminada. ....	71

# 1. INTRODUÇÃO

A adesão entre filmes metálicos e substratos poliméricos tem sido sistematicamente estudada devido às aplicações nas indústrias de dispositivos eletrônicos, alimentação e medicina e mesmo em áreas pouco divulgadas como a das ciências forenses [1-4].

O emprego de sucesso de polímeros metalizados nas suas diversas aplicações e solicitações pressupõe um controle de qualidade da adesão do filme metálico no substrato polimérico. Sabe-se que a temperatura afeta significativamente as dimensões e a resistência mecânica dos polímeros; portanto, o controle desta variável é de suma importância no processo de deposição do filme metálico, uma vez que os polímeros estão entre os materiais com os maiores valores de coeficiente de dilatação térmica, em geral, acima uma ordem de grandeza dos metais [5].

Diversos processos aplicados tanto a nível acadêmico quanto industrial têm sido empregados para melhorar a adesão de polímeros metalizados [6-10]. Os trabalhos que estudam a adesão deste tipo de junta analisam principalmente as condições de sua interface [11-16], de modo que determinadas mudanças superficiais na morfologia dos polímeros melhorem a adesão do composto. As técnicas como flambagem, ataque ácido, imersão em plasma [17, 18], jato de sílica [19] e radiação ultravioleta de vácuo (VUV) [20] ativam a superfície dos polímeros, modificando a sua energia livre superficial. Sabe-se, por exemplo, que a imersão em plasma do polipropileno aumenta a interação química na interface filme-substrato, conforme estudos de Novak e Florian, 1999 [21].

Existem diversas maneiras de se determinar a adesão, sendo estas obtidas de forma indireta ou direta. Os valores obtidos por métodos indiretos fornecem dados comparativos entre diferentes interfaces, selecionando a que apresenta a melhor ou a pior adesão, enquanto que os métodos diretos possibilitam calcular uma área de interface mínima para suportar um determinado carregamento externo [6, 22, 23].

Um exemplo na medição da adesão de maneira indireta é através do ângulo de contato da gota. Esta medida tem sido utilizada para determinar situações tanto de baixa adesão (hidrofobia) quanto de aumento da mesma (hidrofilia) [18, 24].

Existem diversos testes para a medição direta da adesão, incluindo teste de descascamento (*peel-test*), cisalhamento, torção e pino de tração (*stud/butt test*) [6]. O ensaio de tração conforme ASTM D5179 - 02 [25] é um dos mais utilizados como técnica quantitativa e determina a tensão normal de adesão. Este valor pode ser utilizado em critérios

de falha da interface do material composto [13, 25]. Os métodos diretos são efetivamente os que permitem obter dados numéricos capazes de relacionar o esforço externo que a junta sofre através de dados da tensão normal e/ou cisalhante com critérios de falha específicos como o de Tresca, von Mises, Coulomb-Mohr ou até mesmo de Rankine [26, 27] usado em juntas frágeis. Deste modo é possível projetar uma junta, obtendo um perfil de tensões ou esforços que definam a resistência máxima para uma aplicação desejada.

Considerando a adesão como uma propriedade de interface, o ensaio de adesão deveria medir somente a resistência da interface do compósito. Porém o principal problema deste ensaio quantitativo é a interferência da falha coesiva por cisalhamento do filme na medida da tensão normal de adesão. O ensaio de tração da ASTM mede ambos os efeitos, simultaneamente e sem distinção. Ou seja, a delaminação da interface dá origem à tensão de adesão e a coesão do filme oferece uma resistência paralela na obtenção da tensão final de ruptura da junta. Por isto, um novo conceito de ensaio se tornou necessário para separar os efeitos da falha de coesão da tensão de adesão durante a separação da interface metal-polímero no método normalizado.

Em variados estudos medidas de adesão se confundem com medidas de coesão, pois a ruptura do corpo de prova pode ocorrer tanto na interface, como no substrato quanto no filme [8, 28, 29]. A espessura do filme e o método de ensaio escolhido; portanto, podem exercer influência na medida da tensão de adesão [29-31]. O aumento da espessura do filme implica, no mínimo, na alteração da força que o mesmo suporta, enquanto que o método determina o tipo de tensão que será medida, como exemplo de tração ou de cisalhamento. No entanto, ao se considerar que somente parte da energia total tem sido efetivamente utilizada para separar a interface, a pergunta que fica é como separar de maneira adequada a parte relativa à adesão e à coesão?

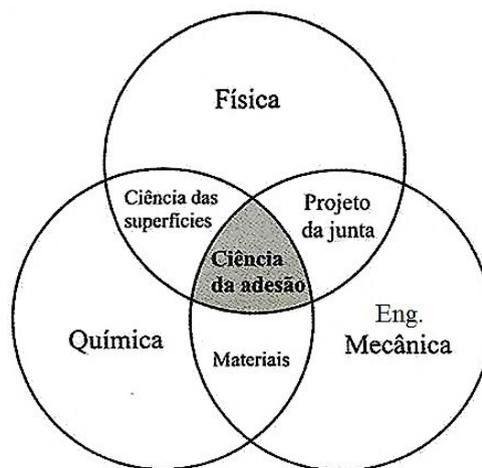
Neste trabalho um novo método de medição da tensão normal de adesão de um material compósito é proposto. A resistência à adesão do material de substrato polimérico recoberto por um filme de cobre é definida como a máxima tensão normal para romper a interface.

O novo método visa à eliminação da influência da falha de coesão na delaminação do filme metálico durante o teste de tração. Quando comparado com o método padrão ASTM, o método proposto também evita trincas ou falhas devido à compressão do pino de tração do método padrão sobre o filme na preparação da amostra para o ensaio.

A sensibilidade do método proposto pôde ser verificada mudando-se as energias de superfície dos substratos poliméricos. Sendo observado que a adesão do filme de cobre é inferior em polímeros apolares em relação aos polares [6]. Na alteração das energias superficiais dos substratos dois processos amplamente aplicados na indústria foram utilizados: o lixamento e a flambagem [6, 22, 32]. As amostras estudadas neste trabalho foram obtidas a partir da deposição por PVD de filme de cobre sobre quatro substratos poliméricos: PP, PA 6, HIPS e PET.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A ciência da adesão é uma área multidisciplinar, uma vez que requer a aplicação de conceitos de diversas áreas da ciência e tecnologia. A Figura 1 mostra um diagrama do envolvimento de áreas relevantes para a construção desta área.



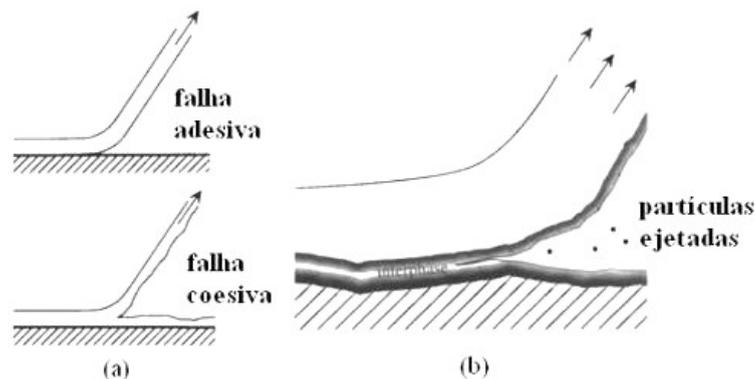
**Figura 1. Áreas envolvidas na Ciência da adesão. Adaptado de [33].**

O uso da palavra adesão para descrever um fenômeno ou estado comum onde dois corpos estão unidos é relativamente direto. Logo, é improvável que haja alguma confusão contextual, apesar das preocupações que têm sido expressas sobre a circulação de tal definição. Considerando-se que a palavra adesão vem do Latim “*adhaerere*”, que significa: “grudar em” [34].

A norma ASTM D 907 define adesão como “*o estado em que duas superfícies são unidas por forças interfaciais, as quais podem consistir de forças de valência ou forças de ancoramento mecânico ou ambas*” [34].

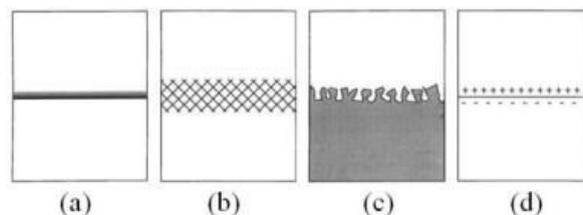
A aplicação de tensão pode causar à junta uma falha adesiva ou coesiva (Figura 2). A falha adesiva é considerada como a perfeita separação das duas fases encontradas na interface, embora isto quase nunca aconteça na prática [34]. A falha coesiva, ver Figura 2a, deve-se à ruptura do filme ou do substrato sempre fora da região de interface da junta.

As partículas ejetadas da Figura 2c representam outros fenômenos que ocorrem na separação da interface, como a emissão de raios X, estudado por Camara *et. al.*, 2008 [35].



**Figura 2. Falhas adesivas e coesivas e (b) ejeção de partículas. Adaptado de [36].**

Existem diversos mecanismos responsáveis pela adesão, porém quatro deles se destacam por ser de relativa simplicidade: o mecanismo de adsorção (adesão de contato), o mecanismo de difusão ao redor da interface, o mecanismo de ancoramento mecânico e o mecanismo de adesão eletrostática, conforme mostra esquematicamente a Figura 3.



**Figura 3. Esquema dos mecanismos de adesão: (a) adsorção, (b) difusão, (c) ancoramento mecânico e (d) eletrostático. Adaptado de [36].**

A determinação da força de adesão requer que haja um ensaio destrutivo da junta, conforme ocorre nos ensaios de cisalhamento ou de tração, ocorrendo descolamento total ou parcial do sistema. Ainda que nos ensaios de descolamento tipo *Peel test*, ou através de parâmetros da mecânica da fratura também seja possível obterem-se resultados em unidades de força por unidade de comprimento ou de tenacidade à fratura, respectivamente, estes ensaios práticos respondem à seguinte pergunta: Quão resistente é a junta?

## 2.1. ENERGIA DE SUPERFÍCIE - MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

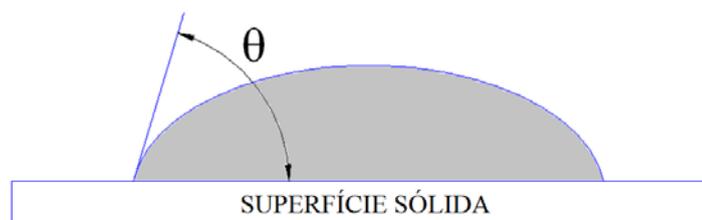
O trabalho de adesão ( $W$ ) é um exemplo de resultado que pode ser obtido através de ângulos de contato em ensaio de gota. O argumento termodinâmico é baseado na equação de Dupré [28]. Se a substância “1” adere à substância “2” o trabalho termodinâmico de adesão (ambiente ar) é dado pela Equação 1.

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

Onde  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  representam as energias livres de superfície dos sólidos 1 e 2 e  $\gamma_{12}$  representa a energia livre da interface. Se a energia livre da interface for menor que a energia livre das superfícies 1 e 2 então a adesão será favorável [28].

A tensão normal de adesão pode ser comparada com a energia de superfície da interface filme de cobre/substrato polimérico. O trabalho de adesão é medido através da soma das energias de superfície de cada material do composto descontando a energia de superfície da área delaminada na superfície do polímero.

Cada energia de superfície citada neste trabalho foi determinada conforme segue. O ângulo  $\theta$  foi medido a partir da tangente da superfície da gota até a superfície do sólido em contato com a mesma, conforme visto na Figura 4.



**Figura 4. Ângulo de contato ( $\theta$ ) da gota com superfície sólida.**

As energias de superfície das fases sólidas foram encontradas aplicando-se o método de Fowkes [6]. Para resolver um sistema de uma junta de dois materiais sólidos, devem ser utilizados dois líquidos de prova diferentes, como a água e a formamida, por exemplo. Cada líquido apresenta um componente de energia dispersivo ( $\gamma^d$ ) e polar ( $\gamma^p$ ), a soma dos mesmos define a sua energia total de superfície ( $\gamma_L$ ). A energia total de superfície de um material sólido envolvido na junta é obtida pela solução da Equação 2, usando os ângulos de contato de dois líquidos de prova diferentes de gotas depositadas numa mesma superfície sólida.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (2)$$

Onde  $\gamma_L$  é a tensão de superfície do líquido de prova e  $\theta$  é o ângulo de contato de uma superfície sólida. Os valores de  $\gamma_S^d$  (ou  $\gamma_L^d$ ) representam os componentes dispersivos ou apolares da energia de superfície do sólido (ou do líquido de prova), enquanto  $\gamma_S^p$  (ou  $\gamma_L^p$ ) representam os componentes polares de energia de superfície referentes a interações tais como dipolo-dipolo e ácido-base (incluindo ligação de hidrogênio).

O cálculo do trabalho de adesão ( $W$ ) independe da sollicitação mecânica no compósito ou na sua interface, uma vez que é uma propriedade obtida a partir das energias de superfície tanto do filme quanto do substrato na fase sólida. A energia de superfície para determinada fase sólida ( $\gamma$ ) do compósito é obtida através da equação de Young, Equação 3 abaixo:

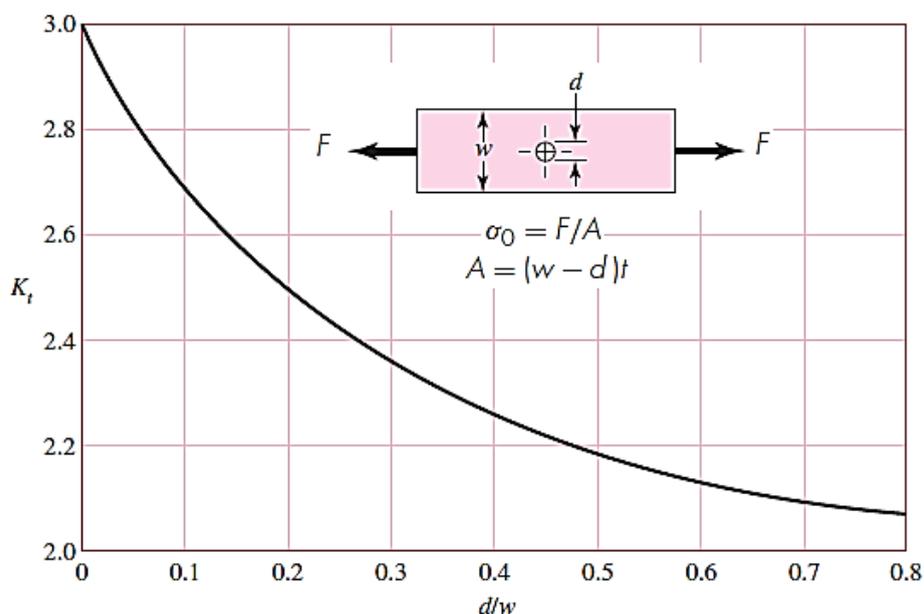
$$\gamma_S = \gamma_{SP} + \gamma_P \cos\theta \quad (3)$$

Onde  $\gamma_{SP}$  e  $\gamma_P$  representam as energias de superfície da fase sólida da interface e do filme, respectivamente. Conforme a teoria de Young-Dupré [6] propõe, a energia de adesão entre interfaces é calculada segundo a Equação 4. Observa-se que o trabalho de adesão depende somente da interação do filme e substrato, sendo assim uma propriedade da interface da junta.

$$W = \gamma_S + \gamma_P - \gamma_{SP} = \gamma_P(1 + \cos\theta) \quad (4)$$

## 2.2. MEDIÇÃO DA ADESÃO

Outro conceito importante é o fator de concentração de tensão, pois tem uma relevância especial em juntas adesivas. Engenheiros estão familiarizados com gráficos de fatores de concentração de tensões para um amplo intervalo de detalhes geométricos ou defeitos, incluindo furos, raios, cantos vivos, trincas em regiões submetidas a carregamentos axiais, torcionais ou mesmo de flexão. O fato é que quando uma junta apresenta tais defeitos, ocorrem picos na distribuição de tensão nestas regiões que fogem da distribuição de tensão nominal ( $\sigma_0$ ), ver a Figura 5. Este fator ( $K_t$ ) é um multiplicador das tensões nominais ( $\sigma_0$ ), quando um filme começa a delaminar, a geometria da falha determina o tipo de sollicitação assim como a sua amplitude [27].



**Figura 5. Gráfico de concentração de tensão “ $K_t$ ” para chapa furada de espessura “ $t$ ”. Adaptado de [27].**

A importância em se determinar as tensões envolvidas numa junta composta por diferentes materiais reside na prevenção de falhas da mesma. As falhas podem ser desde a delaminação ou descolamento do filme como a formação de trincas no mesmo ou no substrato. Conhecendo-se a distribuição de tensões na estrutura composta, resultante de um esforço externo, a junta pode ser dimensionada quanto aos materiais escolhidos e as suas respectivas espessuras.

Estruturas construídas com dois ou mais materiais (estruturas compostas) são exemplos do cotidiano da engenharia civil e incluem as vigas feitas de madeira com tiras de aço nas partes inferior ou superior ou, mais comumente, as vigas de concreto reforçadas com barras de aço. A abordagem feita na área de mecânica dos sólidos pode ser aplicada também quando se trabalha com compostos laminares de filmes finos metálicos sobre polímeros. As considerações de projeto nesta área que devem ser observadas são a homogeneidade dos materiais e a razão entre seus módulos de elasticidade [26].

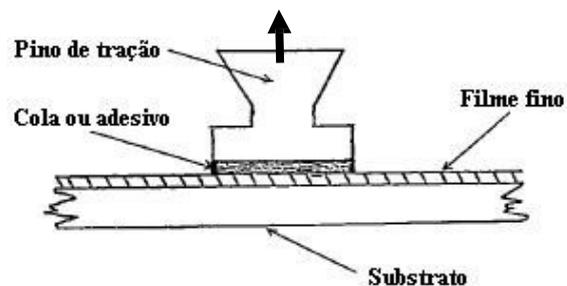
Uma junta ao ser submetida ao esforço de tração pode ser considerada como uma estrutura composta por diferentes materiais em série. O que significa que cada material sofre o mesmo esforço, mas cada um se deforma conforme a sua rigidez [26]. Quanto maior a diferença de rigidez entre o filme e o substrato, maior será a variação da tensão na proximidade da interface. Existem pelo menos três distinções de rigidez a serem feitas: substrato, interface e filme fino. Outra particularidade é a heterogeneidade em estruturas que apresentam mais de uma fase, complicando ainda mais a determinação da adesão.

Um aspecto fundamental na medição da adesão por qualquer método direto consiste em separar as tensões normais das cisalhantes, medindo-se uma tensão de adesão por vez. Porém, observando a norma que descreve o ensaio de medição da tensão normal de adesão (ASTM D 5179 - 02 [25]) se verifica que o filme deve falhar por cisalhamento para que a interface seja delaminada. Portanto, a carga externa fica dividida entre as áreas do filme sobre o substrato (área normal ao carregamento) e a do filme sobre o filme (área tangencial ao carregamento), ver Figura 6.

A importância de se separarem estes componentes não está bem definida nesta norma, que é usual na medição da tensão normal de adesão [6, 13]. Sem conhecer a tensão normal no ensaio de medição da resistência à adesão não é possível utilizar os critérios de resistência mencionados anteriormente de uma maneira convincente para o projeto do material. No método padrão a espessura do filme influi significativamente na medição da força de adesão. Este é o ponto de partida para ser proposto um novo método, que garanta que somente a área de filme diretamente ligada ao substrato seja delaminada, a da interface.

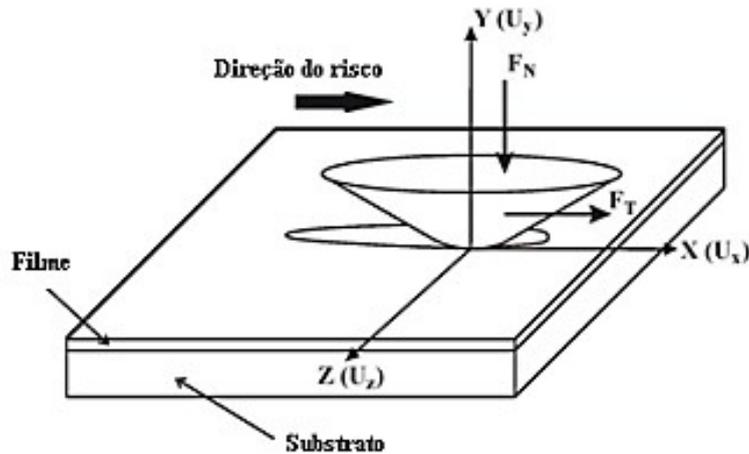
A utilização de um polímero polar e um apolar pode ser uma maneira de validar o método proposto experimentalmente, uma vez que a adesão em polímeros polares é usualmente maior que nos apolares [21].

Para a obtenção da tensão normal segundo a norma ASTM D 5179-02 é fundamental que ocorra um arrancamento do filme sobre o substrato, através da utilização de um pino de tração colado sobre o filme, conforme mostra a Figura 5, retirada da norma.



**Figura 6. Desenho esquemático de ensaio de arrancamento do filme fino do substrato, através do pino de tração. Adaptado de [25].**

No ensaio de *Scratch test* segundo ASTM G171 – 03 [37] a carga onde ocorre a delaminação do filme sobre a aplicação de um cone de diamante é determinada. A partir da detecção do aumento da vibração na ponta do dispositivo (cone de diamante). Sobre o cone é aplicada uma carga normal constante ( $F_N$ ); porém, mede-se a variação da carga tangencial ( $F_T$ ) com um deslocamento retilíneo sobre o composto, conforme mostra a Figura 7 [38].



**Figura 7. Ilustração esquemática do indutor, sistema de coordenadas e o filme/substrato sobre carregamento normal e tangencial durante o *Scratch Test*. Adaptado de [38].**

A dureza do filme em relação ao substrato também promove uma diferente distribuição de tensões cisalhantes no composto, uma vez que o módulo de elasticidade tem correlação com esta propriedade [26]. A partir da nanodureza é possível identificar a dureza do filme fino (10 nm a 1800 nm de espessura), assim como seu módulo de elasticidade e comparar estas propriedades com as do substrato [39]. O material com a maior dureza recebe as maiores cargas, uma vez que a sua rigidez é proporcional à tensão.

A interface fica então com a maior magnitude de tensões, pois o filme fino do metal tem rigidez superior a dos polímeros. Compósitos com grande diferença de módulos de elasticidade deveriam ser projetados com uma camada suficiente do material de maior módulo para aliviar a interface das maiores tensões de cisalhamento [26].

Metais e polímeros são materiais com pouca semelhança estrutural, isto é, a energia coesiva dos primeiros é tipicamente duas ordens de grandeza maior que dos últimos. Esta é uma das razões para uma fraca interação entre ambos. Outro motivo é que as superfícies dos polímeros são em geral apolares, possuindo baixa energia superficial [40, 41].

As evidências de modificação da adesão através de tratamentos superficiais são diversas: ataque químico [42], tratamento corona [43], tratamento com plasma [44, 45], bem como por radiação gama, aplicação de luz ultravioleta (UV), feixe de elétrons ou de íons [46].

A adesão metal-polímero pode ser significativamente alterada. Uma adesão relativamente forte de filmes de alumínio e cobre pôde ser alcançada depois que as superfícies poliméricas foram modificadas utilizando radiação UV ou tratamento com plasma [46, 47].

A modificação da superfície de policarbonato através do uso do tratamento de imersão em plasma foi estudada por Li *et. al.*, 2004 [48]. A resistência à adesão do filme de ouro depositado no policarbonato aumentou em torno oito vezes após tratamento de um minuto de plasma de O<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub> na superfície do polímero. O ângulo de contato foi reduzido de 81° para 0° assim como um aumento de rugosidade, ambos associados com o aumento da adesão.

Existem também patentes sobre o aumento da adesão em polímeros submetidos ao tratamento de plasma cuja aplicação está bem difundida, principalmente na fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como em circuitos impressos. O plasma de oxigênio forma compostos oxidados no substrato polimérico, o que melhora consideravelmente a adesão metal-polímero [40].

Neste trabalho o metal escolhido para o filme foi o cobre, pois é um material muito utilizado em circuitos eletrônicos como um componente condutor elétrico depositado sobre placas poliméricas, por exemplo. Este metal apresenta raio atômico de 0,1278 nm e uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas com parâmetro de rede de 0,3615 nm [5].

O cobre é um metal anisotrópico, apresentando diversos valores de módulo de elasticidade em diferentes direções cristalinas, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1. Módulo de elasticidade do cobre versus direções cristalinas [5].**

<b>Anisotropia do Cobre</b>			
Direção cristalina	<100>	<110>	<111>
Módulo de elasticidade (GPa)	66,7	130,3	191,1

Materiais poliméricos termoplásticos são usualmente escolhidos como substratos de filmes metálicos pela sua facilidade de fabricação e por apresentarem uma densidade média de uma ordem de grandeza a menos que o cobre. Uma junta destes materiais ficaria cerca de dez vezes mais leve quando for utilizado um composto de filme fino de cobre com substrato polimérico ao invés de se utilizar o mesmo volume de metal [6, 49, 50].

Os polímeros sintéticos como polipropileno, poliamida 6, poli(tereftalato) de etileno e poliestireno de alto impacto são materiais de muito utilizados como substratos de filmes metálicos [13, 15, 16, 43, 47, 50-56]. A seguir estes polímeros serão descritos quanto a sua relação propriedade e aplicação.

### 2.3. POLIPROPILENO – PP

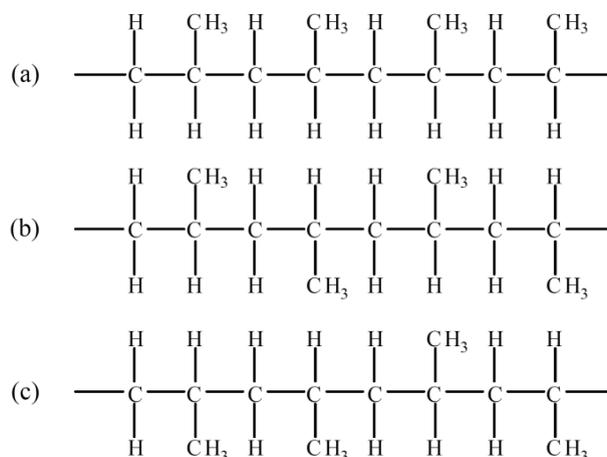
O PP é um material bastante versátil, tendo aplicação em para-choques e painéis de automóveis, seringas descartáveis e também em fitas ou filmes para embalagens de alimentos [57]. O polipropileno bi-orientado (BOPP) é o substrato para a última aplicação citada. A embalagem de BOPP é fabricada a partir da deformação biaxial do filme de PP, seguida de tratamento corona para receber o filme de alumínio depositado por evaporação térmica. O tratamento corona ou imersão em plasma atmosférico tem a função de melhorar a adesão do polímero ao filme metálico [52, 56].

As propriedades mecânicas do polipropileno estão listadas na Tabela 2 abaixo. Apesar de se verificar uma tensão máxima de tração baixa, a resistência ao impacto compensa. Motivo da sua utilização em para-choques e em aplicações similares.

**Tabela 2. Propriedades mecânicas do polipropileno [58].**

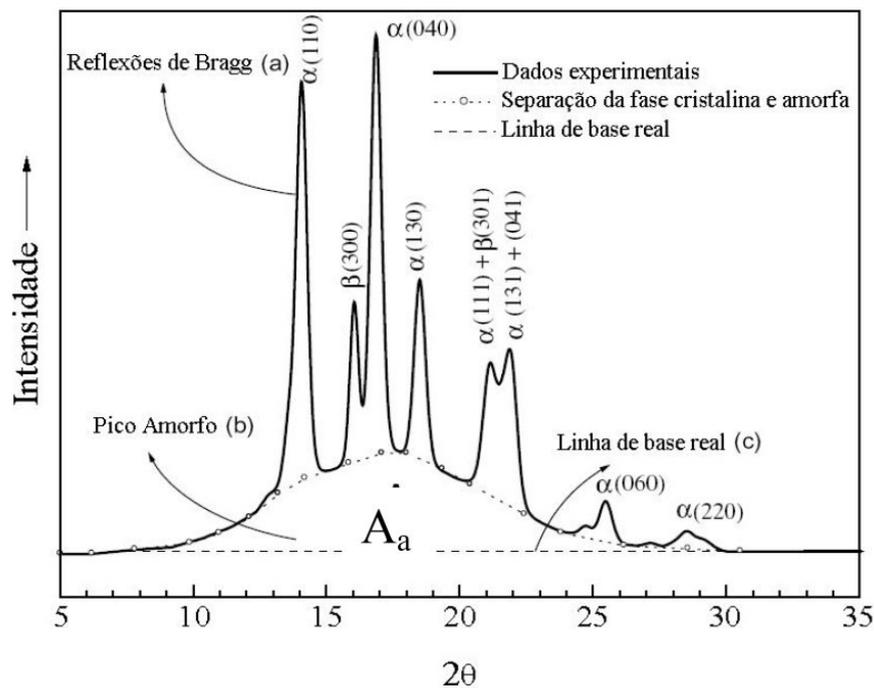
Tensão máxima de tração (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
20 - 23	45 - 50

O polipropileno apresenta algumas conformações estruturais que definem a sua cristalinidade e densidade. Na Figura 8 são mostradas as configurações do polipropileno (PP). Pela aleatoriedade da ramificação na configuração atática é de se esperar um empacotamento distinto do polipropileno isotático, por exemplo.



**Figura 8. Representação das cadeias (a) isotáticas, (b) sindiotática e (c) atática do PP. Adaptado de [57].**

A reflexão de Bragg em  $14^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18,5^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $25,5^\circ$  e  $28,5^\circ$  correspondem aos planos indexados ao cristal monoclinico  $\alpha$  do PP com índices de Müller (110), (040), (130), (111), (131) + (041), (060) e (220) respectivamente, sendo esta a forma predominante. Para a forma cristalina  $\beta$  os ângulos de Bragg em  $16^\circ$  e  $21^\circ$  correspondem aos índices (300) e (301) [59]. O PP não é completamente cristalino; portanto, exibe uma fração amorfa. As formas cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , mais seus respectivos planos cristalinos estão mostradas no espectro de XRD da Figura 9.



**Figura 9. Difratograma de um PP padrão ilustrando: (a) reflexões de Bragg, (b) fração amorfa com área “Aa”, e (c) a linha de base real. Adaptado de [57].**

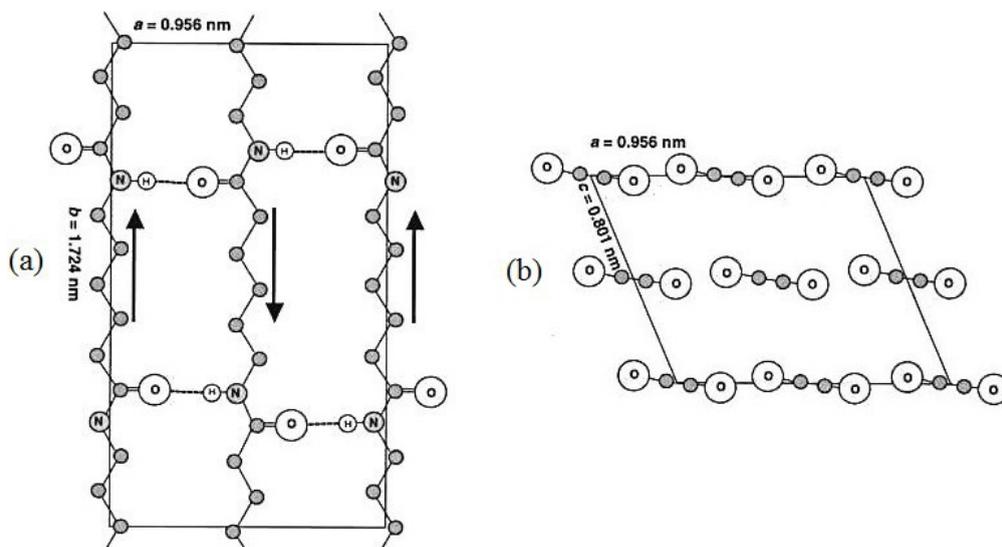
#### 2.4. POLIAMIDA 6 – PA 6

As poliamidas são muito utilizadas em peças automotivas. A poliamida 6 também é um substrato usual na indústria eletrônica. A deposição de filme de sulfeto de cobre neste polímero são exemplos típicos de sua aplicação em células solares e dispositivos fotodetectores [55]. As propriedades mecânicas básicas da PA 6 estão listadas na Tabela 3.

**Tabela 3. Propriedades mecânica da PA 6 [58].**

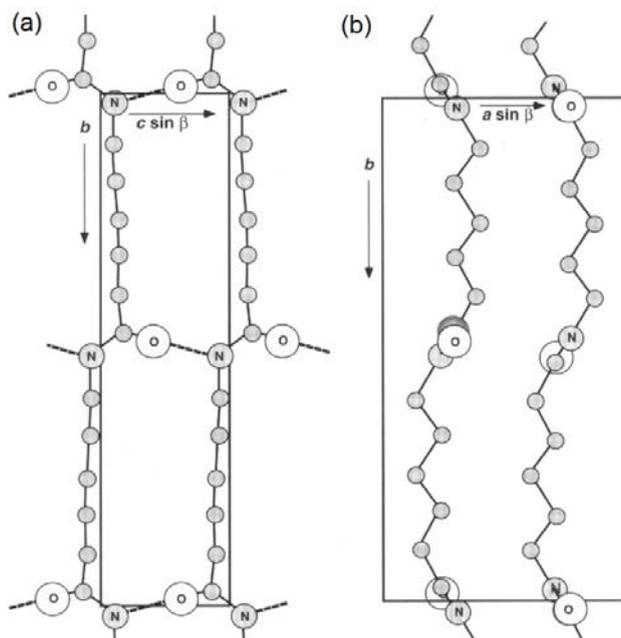
Tensão máxima de tração (MPa)	Resistência ao impacto ( $\text{kJ/m}^2$ )
55 - 60	10 - 14

A estrutura  $\alpha$  da PA 6 apresenta uma célula unitária monoclinica com parâmetros de rede:  $a=0,956\text{nm}$ ,  $b=1,724\text{nm}$ ,  $c=0,801\text{nm}$ ,  $\beta=67,5^\circ$ ; conforme mostra a Figura 10.



**Figura 10. Célula monoclinica da PA 6 estrutura  $\alpha$ : (a) projeção na direção  $c$ , ligações de hidrogênio em linhas pontilhadas e (b) projeção em direção  $b$ . Adaptado de [60].**

A célula unitária da estrutura  $\gamma$  da PA 6 é monoclinica e apresenta os parâmetros de rede:  $a=0,933\text{nm}$ ,  $b=1,688\text{nm}$ ,  $c=0,478\text{nm}$ ,  $\beta=121^\circ$ ; conforme mostra a Figura 11.



**Figura 11. Célula monoclinica da PA 6 da estrutura  $\gamma$ , onde: (a) Projeção na direção  $a$  mostrando as faces  $b$ - $c$ , as ligações de hidrogênio em linhas pontilhadas e (b) Projeção na direção  $c$ , mostrando as faces  $a$ - $b$ . Adaptado de [60].**

As fases  $\alpha$  e  $\gamma$  presentes na poliamida 6 apresentam os espectros de XRD, conforme mostra a Figura 12. Mesmo que estas fases estejam dispostas na forma de uma estrutura monoclnica, observa-se tambm na seção transversal uma estrutura pseudo-hexagonal (ver Figura 13).

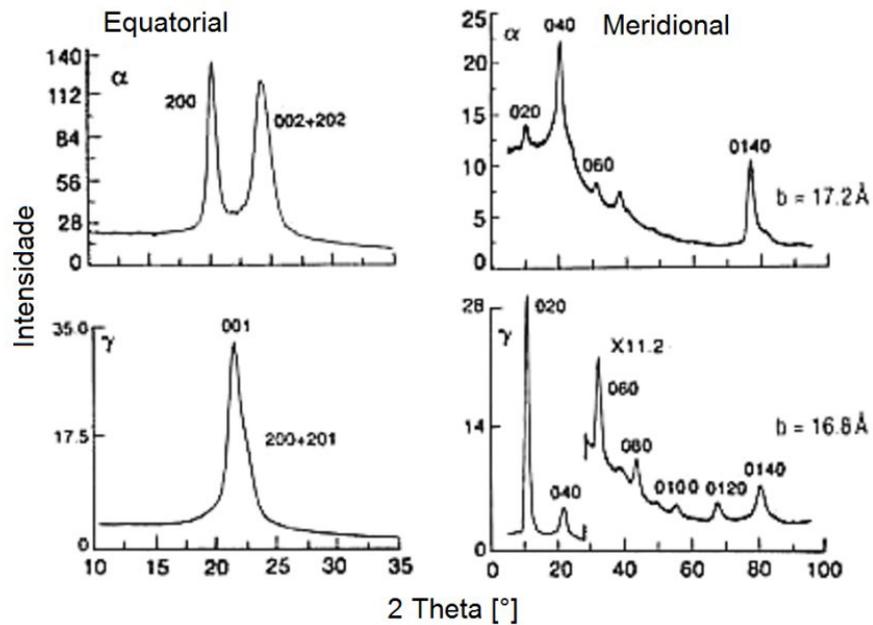


Figura 12. Difractogramas de PA 6. As formas puras da fase  $\alpha$  são as curvas de cima, enquanto que as de baixo são da fase  $\gamma$ . Adaptado de [60].

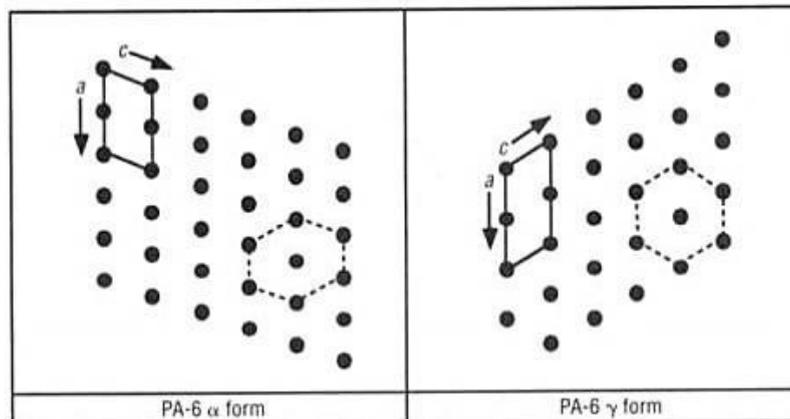


Figura 13. Seção transversal das posições das cadeias (planos a-c) ilustrando o empacotamento das hastes da cadeia fase  $\gamma$  da PA 6, da estrutura pseudo-hexagonal. Adaptado de [60].

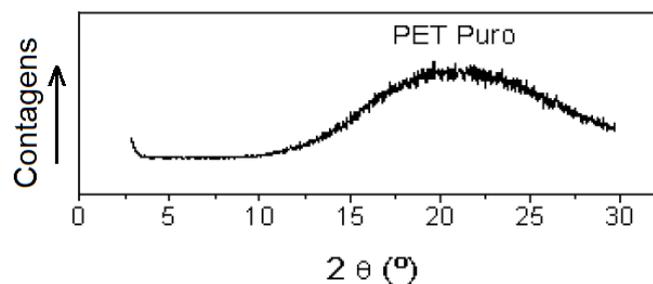
## 2.5. POLI(TEREFTALATO) DE ETILENO – PET

O PET tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos flexíveis, membranas e componentes ópticos devido as suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas, físico-químicas e dielétricas [13, 50, 61]. A Tabela 4 apresenta a tensão máxima de tração e a resistência ao impacto do PET.

**Tabela 4. Propriedades mecânicas do PET [62, 63].**

Tensão máxima de tração (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
50 - 55	6 - 8

O poli(tereftalato) de etileno por apresentar um anel aromático na sua estrutura molecular é um polímero tipicamente amorfo, ou de difícil cristalização. Na Figura 14 observa-se a área amorfa deste polímero no ângulo  $2\theta$  de aproximadamente  $21^\circ$  [64].



**Figura 14. Difratograma de PET puro. Adaptado de [64].**

## 2.6. POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO – HIPS

O HIPS é um polímero muito utilizado em embalagens, filmes, peças automotivas e componentes eletrônicos, devido à sua elevada estabilidade dimensional em relação aos demais polímeros termoplásticos. Este copolímero é composto de duas fases, uma a matriz de poliestireno, a outra de borracha de polibutadieno disperso na matriz.

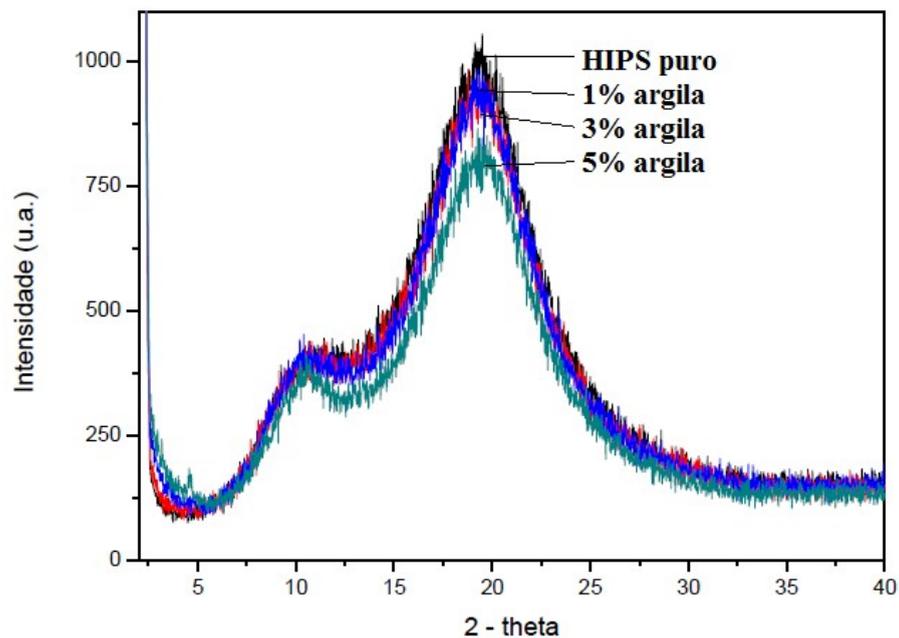
O HIPS apesar de ser um material bastante versátil não é biocompatível, porém junto com o  $\text{TiO}_2$  grafetizado na sua matriz se torna a base de um material biocompatível [65].

A Tabela 5 traz algumas das propriedades mecânicas do HIPS, as de resistência à tração e ao impacto.

**Tabela 5. Propriedades mecânicas do HIPS [54].**

Tensão máxima de tração (MPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )
23 - 26	20 - 22

O poliestireno de alto impacto é um copolímero amorfo, a Figura 15 mostra o difratogramas para amostras de HIPS puro e com 1, 3 e 5% de argila, conforme Silva, 2010 [66].



**Figura 15. Difratograma de raios X para HIPS puro, misturas: 1% de argila, 3% e 5%. Adaptado de [66].**

### **3. OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO**

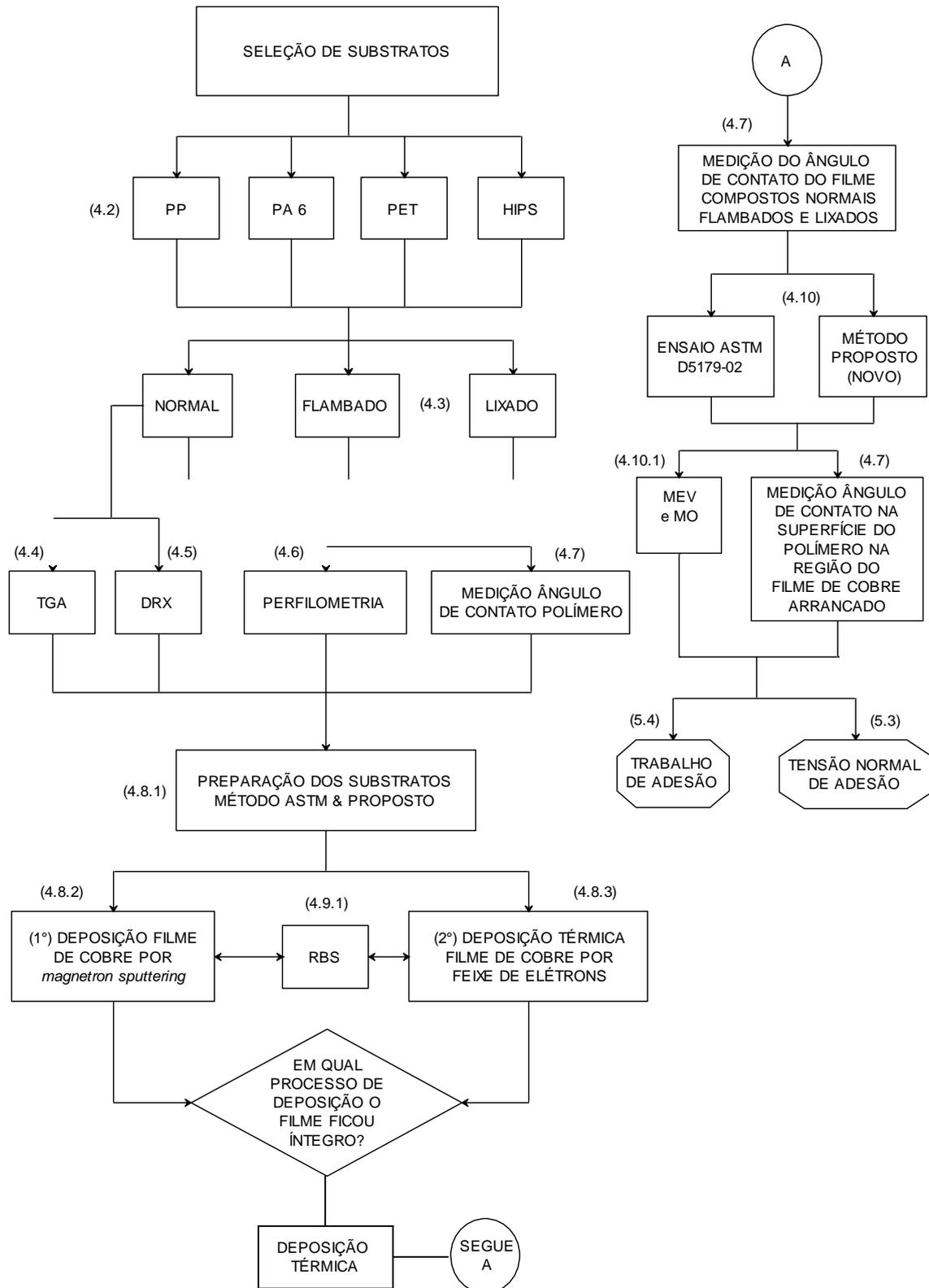
Desenvolver um dispositivo capaz de medir a tensão normal de adesão de um filme fino metálico em substrato polimérico eliminando a falha cisalhante por coesão do filme.

#### **3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO**

1. Determinar um processo de deposição de filme fino metálico com controle de temperatura para aplicação em substratos poliméricos.
2. Construir um dispositivo mecânico para a medição direta da adesão, partindo do ensaio padrão de tensão normal de adesão (ASTM D5179-02), considerando um esforço normal de tração e a área onde o filme foi arrancado.
3. Criar uma sistemática ou procedimento para aquisição dos resultados de tensão normal de adesão com o dispositivo desenvolvido, diminuindo ou eliminando a influência da falha coesiva por cisalhamento do filme neste ensaio.
4. Alterar a superfície dos polímeros polipropileno, poliamida 6, poli(tereftalato de etileno) e poliestireno de alto impacto, através dos processos de lixamento e de flambagem, verificando a sensibilidade dos métodos de adesão padrão e proposto.
5. Analisar as metodologias de ensaio, quanto à integridade da junta filme de cobre/substrato polimérico nas etapas de preparação das amostras para ensaio de adesão e pós-processamento para a análise de área de filme delaminado.
6. Correlacionar a tensão normal de adesão com o trabalho de adesão obtido através do ângulo de contato da gota.

## 4. METODOLOGIA E RESULTADOS PRELIMINARES

### 4.1. FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO



## 4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os polímeros termoplásticos PP, PA 6, PET e HIPS foram preparados em dois tamanhos, conforme o método de ensaio de adesão. Para o método ASTM D5179-02 foi necessário o seguinte tamanho: 12 x 25 mm<sup>2</sup>, pois o pino de tração de 6 mm de diâmetro é colado nesta área. Nas amostras do método novo ou proposto, as seguintes dimensões foram necessárias: 6 x 12 mm<sup>2</sup>, pois o filme é depositado em região de 2 mm de diâmetro no centro desta área. A espessura dos substratos poliméricos ficou ao redor de 1,5 mm. Considerando-se uma tolerância linear de  $\pm 0,5$  mm.

## 4.3. PROCESSOS DE LIXAMENTO E FLAMBAGEM

A modificação de superfície polimérica seguiu uma prática usual na indústria, o lixamento e a flambagem. As amostras foram lixadas manualmente com lixa grão 600 e após limpas com álcool isopropílico. Após a sua limpeza, as amostras lixadas foram identificadas com marca L numa das superfícies, assim como as que não sofreram nenhum tratamento, ou as normais, identificadas com a marca N.

A flambagem dos substratos foi executada através de gás butano. Os polímeros foram submetidos à chama azul por um segundo de aplicação na superfície do substrato, a uma distância de aproximadamente 1,5 cm, ver a Figura 16 abaixo.



**Figura 16. Processo de flambagem de polímeros antes da deposição de filme de cobre.**

#### 4.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Neste trabalho esta análise foi utilizada para verificar a quantidade de carga através do resíduo obtido na decomposição de material polimérico.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento tipo balança termoanalítica da *Shimadzu*, modelo TGA 50. A perda de massa dos polímeros, massa inicial em torno de 10 mg, foi avaliada em função da temperatura de aquecimento. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio e ar a uma vazão de 50 ml/min e com taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de 20°C até 1000°C.

A Tabela 6 mostra a temperatura de decomposição dos polímeros PP, PA 6 , PET e HIPS, assim como o resíduo após análise de TGA. Os termogramas de TGA estão nos Anexos A, B, C e D, respectivamente.

**Tabela 6. Temperatura de decomposição e resíduo dos substratos poliméricos.**

<b>Material</b>	<b>Temperatura máxima de decomposição (°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
PP	449	1,8
PA 6	464	2,0
PET	315	9,7
HIPS	441	5,5

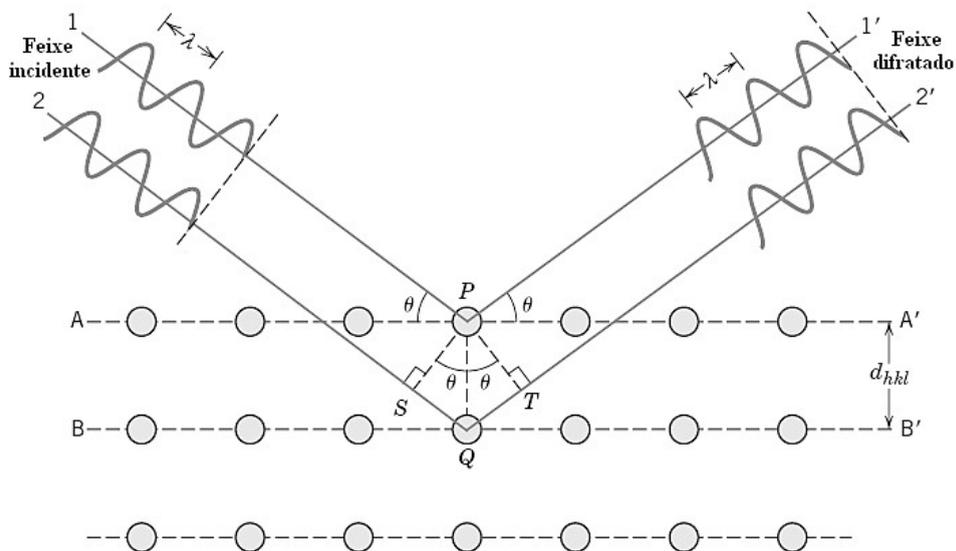
#### 4.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X de comprimento de onda ( $\lambda$ ) é um método utilizado para determinar o espaçamento interplanar ( $d$ ) de uma amostra, através da Lei de Bragg (Equação 5). O fenômeno de difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente que são capazes de espalhar a onda, considerando o espaçamento entre eles comparável em magnitude ao comprimento da onda. Ou seja, a difração das ondas ocorre quando a soma dos comprimentos SQ e QT for igual aos múltiplos inteiros ( $n$ ) do comprimento de onda ( $\lambda$ ), conforme a Equação 5 e a Figura 17.

Deve-se observar que a amostra tenha uma estrutura cristalina de longo alcance para que haja a visualização dos picos de intensidade de feixe difratado em função de um ângulo de detecção ( $\theta$ ). Os picos fornecem outras informações além da distância interplanar, como o tipo de estrutura cristalina e a sua relevância na estrutura.

Nos polímeros pode-se determinar através desta técnica o percentual da sua cristalinidade pela relação entre as áreas dos picos cristalinos e a região amorfa [67, 68].

(5)



**Figura 17. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B'). Adaptado [5].**

#### 4.5.1. Caracterização das amostras por difratometria de raios X

Neste trabalho foi utilizado o difratômetro de raios X da *Shimadzu* (modelo XRD 6000) do Laboratório de MEV e DRX da UCS para determinar as fases cristalinas dos polímeros e suas respectivas cristalinidades. Mas também para identificar os polímeros envolvidos no trabalho. Os difratogramas foram obtidos a partir de geometria  $\theta - 2\theta$ . O passo de amostragem foi de  $0,05^\circ$  a uma taxa de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . A radiação foi a  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15418 \text{ nm}$ ).

Os anexos E, F, G e H apresentam os difratogramas de raios X para os substratos poliméricos sem tratamento de superfície (normais): PP, PA 6, PET e HIPS, respectivamente.

A partir do Anexo E foi calculado o percentual de cristalinidade por DRX do PP, ficando em 43,8%. As fases presentes alfa presentes estão conforme o difratograma de raios X do PP padrão mostrado na Figura 9.

No anexo F as fases alfa e gama presentes estão conforme as apresentadas no difratograma do PA 6 padrão (ver Figura 13). O percentual de cristalinidade da amostra PA 6 obtido por DRX ficou em 33,8%.

Os anexos G e H mostraram as regiões amorfas do PET e do HIPS, ambos similares aos difratogramas padrão das Figuras 14 e 15, respectivamente. O PET apresentou pico amorfo em  $20,8^\circ$  e o HIPS em  $10,1^\circ$  e  $19,2^\circ$ . Considera-se um erro de  $\pm 1^\circ$ .

#### **4.6. PERFILOMETRIA**

A rugosidade foi medida nas amostras normais ou sem tratamento, flambadas e lixadas usando um perfilômetro modelo *XP-2 Series Stylos Profiler* da fabricante *Ambios Tecnologia*. A carga aplicada pela ponteira do equipamento sobre a amostra foi de 0,2 mN e a distância de varredura de 2,5 mm.

Os valores da rugosidade serão avaliados juntamente com a tensão normal de adesão e o trabalho de adesão (ângulo de contato) do filme de cobre a substratos poliméricos modificados superficialmente.

#### **4.7. MEDIÇÃO DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIE E DETERMINAÇÃO DO TRABALHO DE ADESÃO**

As medidas de ângulo de contato da gota foram executadas em três etapas distintas no presente trabalho. O objetivo destes testes foi determinar o trabalho de adesão necessário para separar a interface filme metálico/substrato polimérico.

A primeira medida foi na superfície dos substratos sem tratamento (normais), lixados e flambados. A segunda foi na superfície dos filmes de cobre depositado sobre estes polímeros. Por fim, a energia foi obtida das amostras delaminadas, na superfície dos polímeros, região onde o filme de cobre foi arrancado nos ensaios de tensão normal de adesão.

Os ângulos de contato foram medidos através de equipamento do Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica de Filmes (LABLASER) do Instituto de Física da UFRGS.

No cálculo da energia total de superfície sólida foram consideradas as energias de superfície de dois líquidos padrões à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , são eles: água ( $\gamma^d = 21,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma^p = 51,0 \text{ mJ m}^{-2}$ ) e a formamida ( $\gamma^d = 39,5 \text{ mJ m}^{-2}$ ;  $\gamma^p = 18,7 \text{ mJ m}^{-2}$ ) [69]. Os ângulos de contato e as tensões de superfície foram calculados através do programa *Surftens 3.0*. Em cada superfície analisada foram depositadas cinco gotas e cada gota foi medida duas vezes para confirmar o ângulo. A média aritmética das cinco medidas foi considerada no cálculo das tensões de superfície. O volume da gota ficou entre 2 e 4  $\mu\text{l}$ .

O trabalho de adesão por fim foi obtido diminuindo-se a tensão de superfície da interface pelas energias de superfície dos substratos poliméricos mais seus respectivos filmes de cobre.

#### **4.8. COMPÓSITOS DE SUBSTRATO POLIMÉRICO/FILME DE COBRE**

A fabricação dos compósitos partiu da deposição de filmes de cobre sobre lâminas retangulares de polímeros: PP, PA 6, PET e HIPS. Onde cada polímero apresentou três variações de superfície: sem tratamento, flambada e lixada. Num total são 12 amostras de substratos com superfícies diferenciadas. As duas técnicas utilizadas na deposição de filme cobre foram pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) e deposição térmica através de feixe de elétrons.

##### **4.8.1. Preparação das superfícies poliméricas para deposição de filme de cobre**

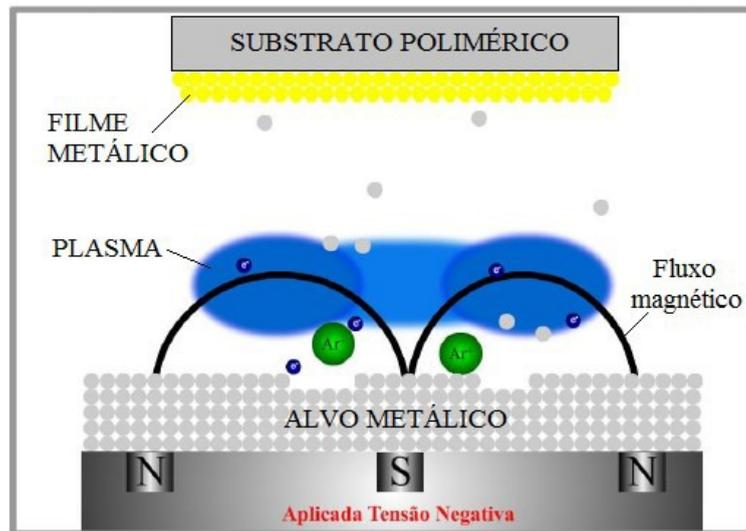
Os polímeros foram os substratos do filme de cobre. A avaliação da adesão foi feita comparando-se diferentes substratos e acabamentos, com e sem modificação de superfície. As amostras foram produzidas em forma de placas, com dimensões distintas, segundo os métodos de medição de adesão.

As 12 amostras de substratos com superfícies diferenciadas permaneceram na câmara de vácuo entre 12 a 15 horas a uma pressão na ordem de  $10^{-6}$  mbar antes da deposição de filme de cobre. O objetivo foi a diminuição da pressão de base e a eliminação da umidade nos polímeros higroscópicos, como a poliamida 6 [58].

##### **4.8.2. Deposição por *magnetron sputtering***

O processo de deposição por pulverização catódica magnetrônica se destaca dentre as diversas técnicas de PVD por remover material da superfície de um alvo sólido através do impacto de partículas energéticas pela transferência de momento. Os íons formados no estado plasma de gás nobre, como os de argônio ( $Ar^+$ ), são acelerados em direção ao alvo com tensão negativa, provocando a ejeção de seus átomos. Os átomos do alvo são espalhados na câmara e se depositam no substrato polimérico.

Os ímãs utilizados na base do alvo servem para manter o plasma num processo autossustentado. Os íons continuam sendo formados e atraídos para o alvo e os elétrons livres ficam aprisionados em trajetória espiral ao redor do alvo, devido ao campo magnético dos ímãs (*magnetrons*) e à repulsão do alvo com tensão negativa, ver Figura 18.

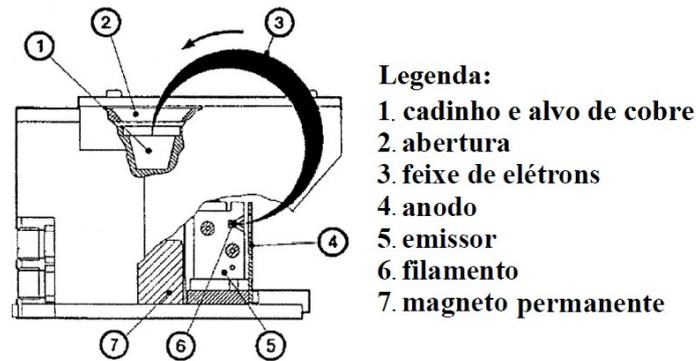


**Figura 18. Esquema de deposição por *magnetron sputtering*. Adaptado de [70, 71].**

A câmara onde ocorre a pulverização do alvo metálico através da formação de plasma de um gás nobre fica em alto vácuo (0,1 mPa ou  $10^{-6}$  mbar). Aumentado o livre caminho médio das partículas envolvidas no processo de a formação do plasma ao recobrimento do substrato.

#### **4.8.3. Deposição térmica por canhão de elétrons**

A deposição térmica por canhão de elétrons utiliza um filamento de tungstênio sob de uma elevada diferença de potencial como fonte emissão de elétrons. Estes são colimados utilizando-se lentes eletromagnéticas até um cadinho de grafite, ver Figura 19. O cobre terá a sua temperatura aumentada pela transferência de momento com o feixe de elétrons. A difusão é responsável pelo transporte do vapor metálico até o substrato, uma vez que o processo é feito também em alto vácuo. O substrato fica acima do cadinho a uma distância de 200 mm.



**Figura 19. Esquema do canhão de elétrons do processo de deposição térmica.**

A deposição por *magnetron sputtering* por possuir uma menor taxa de deposição que a técnica de deposição térmica por canhão de elétrons gera um maior aquecimento no substrato (em torno de uma ordem de grandeza maior), uma vez que os átomos ejetados do alvo são acelerados em menor quantidade; portanto, o substrato é submetido a mais tempo de deposição nesta técnica. Além disso, o mecanismo de aceleração dos átomos até o substrato é distinto, sendo o primeiro por transferência de momento do gás ionizado e o segundo por difusão dos átomos metálicos evaporados até o substrato. Porém em ambos os métodos não há geração de resíduos, ou subprodutos, como no processo de eletrodeposição que gera resíduos metálicos e cianetos [72].

#### **4.9. DEPOSIÇÃO DE FILME DE COBRE**

Antes da deposição, parte das amostras foram preparadas com uma máscara (lâmina de alumínio furada de 1 mm de espessura) que permite apenas a deposição de filme fino numa área específica. Permanecendo apenas uma região exposta com diâmetro de 6 mm de polímero metalizado. As outras amostras ficarão com a superfície de aproximadamente 12,5 x 25 mm coberta por filme de cobre, como mostra na Figura 20.



**Figura 20. Porta amostra e a mostras com e sem máscara.**

O objetivo do uso da máscara foi de construir um filme que fosse do mesmo diâmetro que o pino de tração do ensaio da ASTM D5179-02. Com isto foi possível verificar se o efeito de coesão da borda do filme influenciaria ou não na medida da tensão normal de adesão. Após o filme ser depositado sobre o substrato, a área preenchida será retangular para uma amostra sem máscara, e para a outra com máscara será circunferencial. Um pino metálico para ensaio de tração foi colado sobre o filme nas amostras área circular e retangular, conforme Figura 21.



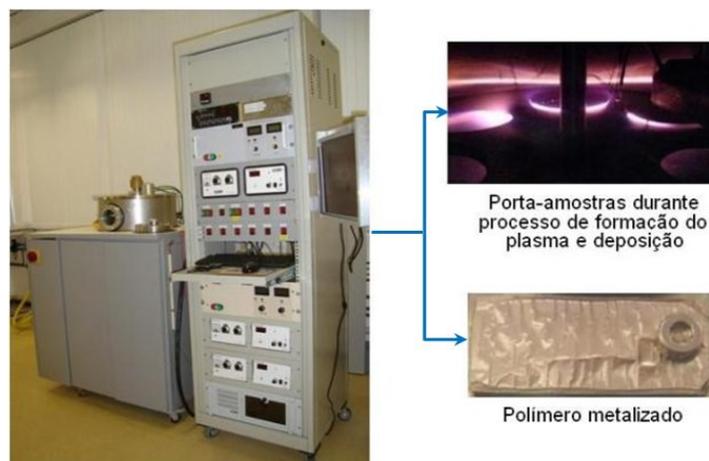
**Figura 21. Amostra filme metálico: área circular e retangular abaixo dos pinos colados.**

O adesivo utilizado entre o pino de tração e o filme de cobre foi uma cola à base de acrílico (tempo de cura total 8 horas a 20°C). As tensões nominais de cisalhamento e de tração deste adesivo segundo fabricante foram de 29 MPa e 50 MPa, respectivamente..

Assim, as amostras poliméricas serão submetidas a dois tipos de deposição, por *magnetron sputtering* e por deposição térmica por feixe de elétrons, já discutidas anteriormente. Abaixo os parâmetros de deposição de cada técnica.

Abaixo os parâmetros de deposição por *magnetron sputtering* (ver Figura 22):

- Potência DC: 80 W;
- Pressão base:  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar;
- Fluxo de argônio: 5,5 sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$ );
- Pressão deposição:  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar;
- Tempo estimado de deposição: 4 horas (2 ciclos de 30 min depositando + 30 min resfriando até  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ );
- Taxa de deposição:  $6 \pm 2$  nm/min;
- Temperatura máxima:  $55 \pm 5^\circ\text{C}$ .

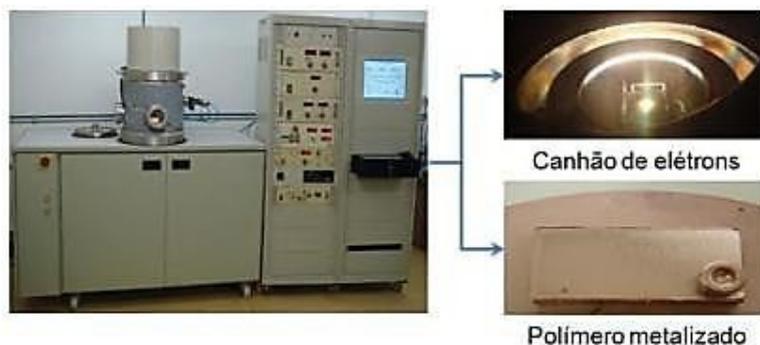


**Figura 22. Equipamento de deposição por *magnetron sputtering* e detalhes de porta amostras e do polímero metalizado.**

Observa-se na Figura 22 que o polímero metalizado por *magnetron sputtering* apresenta um filme de cobre enrugado, ou seja, com tensões residuais. A aparência de enrugado e a parte do filme de cobre que já está delaminada do polímero são devidas às diferenças de coeficiente de expansão térmica do filme e substrato.

Abaixo os parâmetros de deposição por canhão de elétrons (ver Figura 23):

- Corrente de emissão: 115 mA;
- Corrente do filamento: 18 A;
- Corrente da bobina: 1,54 A;
- Tensão: 5,73 kV;
- Pressão de base:  $1.10^{-6}$  mbar;
- Pressão durante deposição térmica:  $3,58.10^{-5}$  mbar.
- Tempo estimado de deposição térmica: 30 minutos (ciclo contínuo);
- Taxa de deposição:  $30 \pm 3$  nm/min;
- Temperatura máxima no final da deposição:  $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 23. Evaporadora e detalhes do canhão de elétrons e amostra metalizada.**

O aspecto do polímero metalizado por deposição térmica por canhão de elétrons é de um filme homogêneo, sem trincas ou delaminações que comprometam a adesão ou a integridade do compósito filme de cobre/substrato polimérico, conforme mostra a Figura 23.

Os resultados obtidos nos dois equipamentos de deposição de filme de cobre utilizados neste trabalho estão condicionados não somente às técnicas de deposição, mas também às possíveis limitações dos mesmos. Não podendo, desta forma, ser descartado o uso em outros equipamentos da técnica de PVD por *magnetron sputtering*.

A elaboração de compostos poliméricos revestidos por filme fino metálico íntegro foi o primeiro passo do trabalho. A segunda técnica aplicada foi a escolhida para deposição tanto do método ASTM D 5179-02, quanto do método novo proposto neste trabalho.

Após a delaminação do filme do substrato duas análises foram concluídas. A medição do trabalho de adesão por ângulo de contato. E a tensão normal de adesão método ASTM versus método novo.

A máquina de ensaio de tração universal com células de carga de 20 ou 100 N foi utilizada dependendo da faixa de medição da força normal de adesão. A velocidade dos ensaios de tração foi de 2 mm/min em ambiente com temperatura de 23°C, umidade relativa de 50% e pressão atmosférica entre 86 a 106 kPa.

As deposições térmicas de filme de cobre foram executadas do seguinte modo: quatro deposições padrão ASTM (uma para cada substrato) e uma para o novo método (todos os substratos recobertos simultaneamente). O tamanho da amostra para o método novo é quatro vezes menor que para o método ASTM, facilitando a deposição do primeiro, cabendo mais amostras na câmara de deposição.

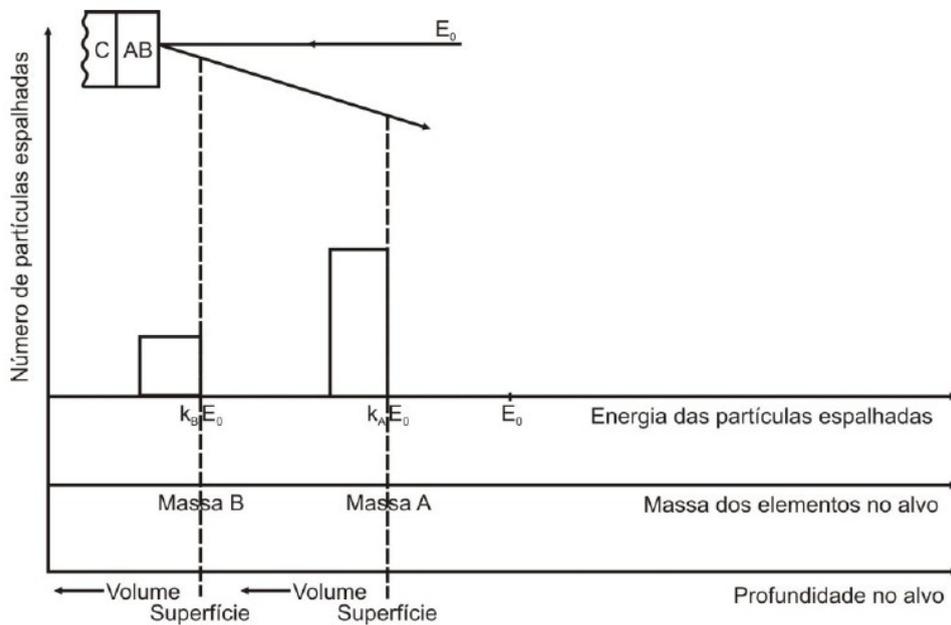
#### **4.9.1. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)**

A determinação da espessura do filme de cobre, da sua taxa de deposição e dos elementos químicos elementares do compósito do filme sobre os polímeros foi feita através da espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (RBS).

A identificação química elementar por RBS é analisada através da análise da energia proveniente do retro-espalhamento de íons leves ( $H^+$ ,  $He^+$  ou  $He^{++}$ ) incidentes na amostra. Sendo importante que o feixe de íons seja intenso, pois uma pequena parcela das partículas é retro-espalhada. A energia do feixe incidente não deve ser muito elevada (tipicamente entre 0,5 e 3 MeV/u), para evitar reações nucleares e resultar em espalhamentos essencialmente elásticos [73].

A resolução do detector e a inclinação da amostra serão determinantes nos valores de resolução desejados. A resolução em profundidade de filme pode variar entre 20 a 30 nm, podendo chegar perto de 5 nm próximo à superfície do material analisado. Enquanto que profundidades analisadas de 2 a 20  $\mu\text{m}$  podem ser atingidas usando Ar ou  $\text{H}^+$ , respectivamente [74].

Na Figura 24 pode-se notar que quanto maior a massa dos elementos alvo, maior será a energia das partículas espalhadas, sendo esta diretamente proporcional ao fato cinemático (K), conforme mostra a Equação 7. Conhecendo-se as energias da partícula incidente e da retroespalhada é possível a identificação química elementar da massa molar do alvo, através das Equações 6 e 7.



**Figura 24. Gráfico esquemático de espectro de retroespalhamento de Rutherford para filme composto por elementos A e B de substrato leve C. Adaptado [71, 75].**

O fator cinemático é utilizado na determinação da análise química elementar em RBS. A relação entre a energia após o retroespalhamento (E) e a energia das partículas monoenergéticas ( $E_0$ ) definem esta grandeza, ver Equação 6.

—

(6)

A perda de energia pela transferência de momento para os átomos da superfície da amostra após o choque mais a perda da energia do íon ou partícula retroespalhado devido a colisões no interior da amostra constituem os mecanismos de determinação da energia das partículas retroespalhadas num dado ângulo. O cálculo do fator cinemático em função das massas atômicas da partícula incidente ( $M_1$ ) e do elemento químico do alvo ( $M_2$ ), assim como o ângulo da trajetória da partícula após o espalhamento ( $\theta$ ) é definido conforme mostra a Equação 7 [76]. O fator cinemático é definido através da perda de energia das partículas retroespalhadas na superfície da amostra por transferência de momento com partícula do alvo ( $M_2$ ).

$$\left[ \frac{(M_1 \cos \theta)^2}{M_2} \right] \quad (7)$$

A espessura do filme fino depositado pode ser estimada a partir da densidade do material alvo pela área do filme, onde os átomos estão projetados [76]. De um modo geral, é realizada uma comparação das áreas dos picos de um padrão ( $A_{Bi}$ ) e do filme ( $A_A$ ) que se deseja medir. O padrão de Bismuto (Bi) em Silício (Si) é utilizado como referência, conhecendo-se assim a quantidade de átomos de Bi implantado em Si por centímetro quadrado ( $Q_{Bi}$ ). Os valores de ( $N_{Bi}$ ) e ( $N_A$ ), correspondem à quantidade de íons incidentes no padrão de Bismuto ou no elemento A do filme a ser analisado. A Equação 8 fornece a quantidade de átomos do material por centímetro quadrado que se deseja conhecer ( $Q_A$ ).

$$\frac{A_A}{A_{Bi}} = \frac{Q_A}{Q_{Bi}} \quad (8)$$

O valor de  $Q_A$  para ser transformado em espessura de filme deve passar pela seguinte transformação, conforme a Equação 9. Onde ( $t$ ) corresponde à espessura do filme, ( $M_2$ ) a sua massa atômica, ( $\rho$ ) a densidade do filme e ( $n_{AV}$ ) é o número de Avogadro.

$$Q_A = \frac{A_A \cdot M_2 \cdot n_{AV}}{A_{Bi} \cdot t \cdot \rho} \quad (9)$$

Neste trabalho foram utilizados íons incidentes de  $He^+$  com energia ( $E_0$ ) de 2 MeV, ângulo de detecção de  $165^\circ$  e padrão de Bi na análise por RBS.

#### **4.10. ENSAIOS DE ADESÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE**

A tensão normal de adesão foi determinada através de dois métodos distintos de ensaio. O primeiro segundo a norma ASTM D5179-02 [25], que consiste em arrancar o filme depositado através de um pino de alumínio (diâmetro de 6 mm). Este pino foi colado sobre o filme de cobre com cola acrílica. Enquanto que no novo método proposto neste trabalho apesar de utilizar os mesmos parâmetros de velocidade de ensaio que o método padrão. As principais diferenças entre eles estão no local de colagem do pino de tração e na área a ser arrancada do filme. O método proposto está registrado junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), através do número de protocolo de patente Brasileira PI-020110043597 [77].

A medição de resistência à adesão entre o filme de cobre e os substratos poliméricos foi realizada utilizando as condições atmosféricas padrão, segundo a ASTM D5179-02. Sendo utilizada a máquina de universal de tração da fabricante EMIC (modelo DL2000). A resistência à adesão foi calculada a partir da máxima força normal necessária para delaminar o filme de cobre depositado sobre o substrato polimérico pela área de filme arrancado.

A energia de superfície foi obtida através da teoria de Fowkes, utilizando água e formamida como líquidos de prova [6]. O trabalho de adesão, conforme descreve a teoria de Young-Dupré [13] é calculado pela soma das energias de superfície de respectivo substrato e do filme de cobre subtraindo a energia de superfície da área delaminada. As medições ocorreram em série de cinco devido à repetibilidade do processo.

As microscopias óptica e eletrônica de varredura foram feitas depois dos testes de tensão normal de adesão para determinar a morfologia da superfície da área delaminada no polímero. A área para o cálculo da tensão de adesão foi obtida com resolução de  $0,39 \text{ mm}^2$  no método ASTM. No método proposto a área do diâmetro de 2 mm de interface metal-polímero corresponde ao valor de  $3,14 \text{ mm}^2$ .

##### **4.10.1. Microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras foram analisadas por microscopia através de técnicas de MO e MEV. Embora a análise visual do olho humano ainda perceba com nitidez um objeto de até  $100 \mu\text{m}$ , a MO permite visualização de  $1 \mu\text{m}$  e o MEV permite boa nitidez de detalhes na faixa dos  $100 \text{ nm}$ .

Na análise por MO foram detectadas trincas, falhas parciais de delaminação e formato das áreas delaminadas do compósito. As imagens foram geradas através de câmera em microscópio óptico da marca *Nikon* (modelo EIPHOT 200). Este equipamento foi utilizado no Laboratório de Microscopia Óptica da UCS.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para detectar diferenças de rugosidade em regiões onde a MO perdia o foco, assim como para visualizar a morfologia da região delaminada e do filme de cobre.

As amostras não condutoras de eletricidade foram recobertas por película ou filme de material condutor, como carbono ou ouro. As análises de MEV foram realizadas através de microscópio marca *Shimadzu* (modelo SSX-550) no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LMEV) da UCS. O detector utilizado foi o de elétrons secundários.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

Anteriormente aos testes de resistência à adesão, as seguintes caracterizações foram executadas: perfilometria de contato, RBS e ângulo de contato. A rugosidade média ( $R_a$ ) foi medida através de perfilometria de contato. A Tabela 7 mostra a rugosidade superficial das amostras ou dos substratos poliméricos com diferentes acabamentos superficiais (sem tratamento ou normal, lixada e flambada).

Os resultados não mostraram diferenças significativas comparando a rugosidade das amostras normais das flambadas. No entanto, a rugosidade das amostras lixadas aumentou numa ordem de grandeza quando comparada com as amostras normais ou flambadas. Portanto, o aumento da área da interface foi detectado somente nas amostras lixadas, conforme Tabela 7.

**Tabela 7. Rugosidade dos substratos poliméricos antes e depois dos processos de flambagem e lixamento medida através de perfilometria.**

Amostra	Rugosidade*, $R_a$ (nm) $\pm$ 10 nm		
	Normal	Flambada	Lixada
PP	53	71	413
PA 6	41	56	330
PET	35	45	206
HIPS	22	29	284

Ao se comparar as energias envolvidas no bombardeamento de plasma de O<sub>2</sub>, o processo de flambagem pode ser considerado o menos agressivo. Diversos autores observaram que o plasma de O<sub>2</sub> também não modificava a rugosidade significativamente [6, 13, 29]. O resultado da Tabela 7 mostrou que o processo de flambagem utilizado neste trabalho não modificou a rugosidade. O motivo foi devido ao curto período de exposição da superfície (1s). Embora o objetivo principal deste tratamento não seja afetar a rugosidade, mas a modificação da polaridade da superfície dos polímeros [6].

As componentes polares ( $\gamma^p$ ) e dispersivas ( $\gamma^d$ ) da energia de superfície, bem como a energia total ( $\gamma^T$ ) dos substratos normal (N), flambada (F) e lixada (L) antes de receberem o filme de cobre estão listadas na Tabela 8. Construída a partir dos ângulos de contato mostrado no Anexo I.

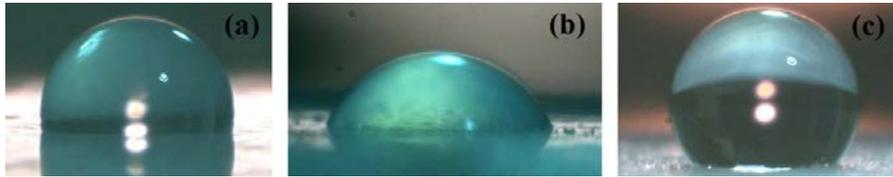
O tratamento de superfície feito nos substratos poliméricos apresentou diferentes variações na energia total de superfície em relação aos mesmos sem tratamento (normais), conforme visto na Tabela 8. Exceto para o PP lixado, os demais polímeros não variaram de modo significativo a sua energia de superfície. O polipropileno por ser um material de baixa polaridade mais o efeito da rugosidade de 413 nm (Tabela 7) apresentou baixa tensão superficial. A gota ficou suspensa sobre os picos de rugosidade do PP, diminuindo o espalhamento da mesma, ver Figura 25c.

A tensão de superfície de todos os polímeros flambados aumentou, em relação aos polímeros normais. O PET apresentou o menor aumento dentre os substratos da Tabela 8. A presença do oxigênio na sua molécula torna este polímero menos susceptível ao processo de flambagem. Uma vez que este processo promove ligações com oxigênio formando espécies mais ativas como a carbonila e a carboxila [78, 79]. A componente dispersiva foi reduzida em relação à polar nos polímeros flambados. Indicando que a flambagem ativa mais grupos polares que apolares nestes polímeros.

**Tabela 8. Energias de superfície e seus subcomponentes para amostras de polímero: normal (N), flambado (F) e lixado (L).**

Energia (mJ m <sup>-2</sup> )	PP			PA 6			PET			HIPS		
	N	F	L	N	F	L	N	F	L	N	F	L
$\gamma^p$	2,9	19,4	0,1	9,0	42,2	4,5	7,9	34,4	0,7	2,3	37,3	1,6
$\gamma^d$	16,9	17,7	9,9	21,5	16,5	34,6	23,9	19,9	41,5	22,8	23,3	24,9
$\gamma^T$	19,8	37,1	10,0	30,5	58,7	39,1	31,8	54,3	42,2	25,1	60,6	26,5

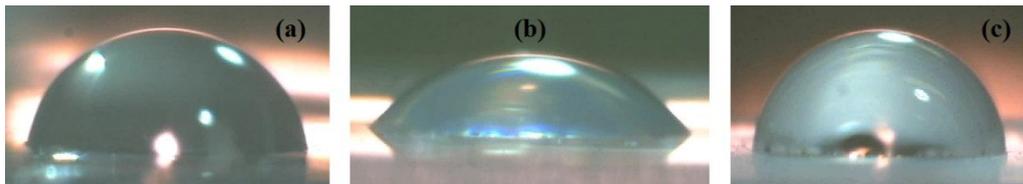
As Figuras 25 a 28 apresentam os ângulos de contato da gota de água sobre os polímeros PP, PA 6, PET e HIPS, respectivamente. Nestas figuras percebe-se, por exemplo, que a molhabilidade dos substratos é aumentada pelo tratamento de flambagem. Pela diminuição do ângulo de contato em relação aos polímeros sem tratamento.



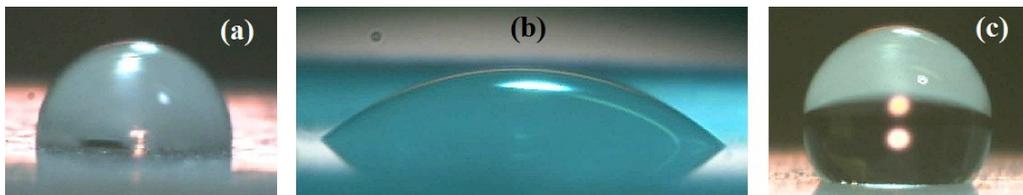
**Figura 25. Ensaio da gota de água em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 26. Ensaio da gota de água em PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



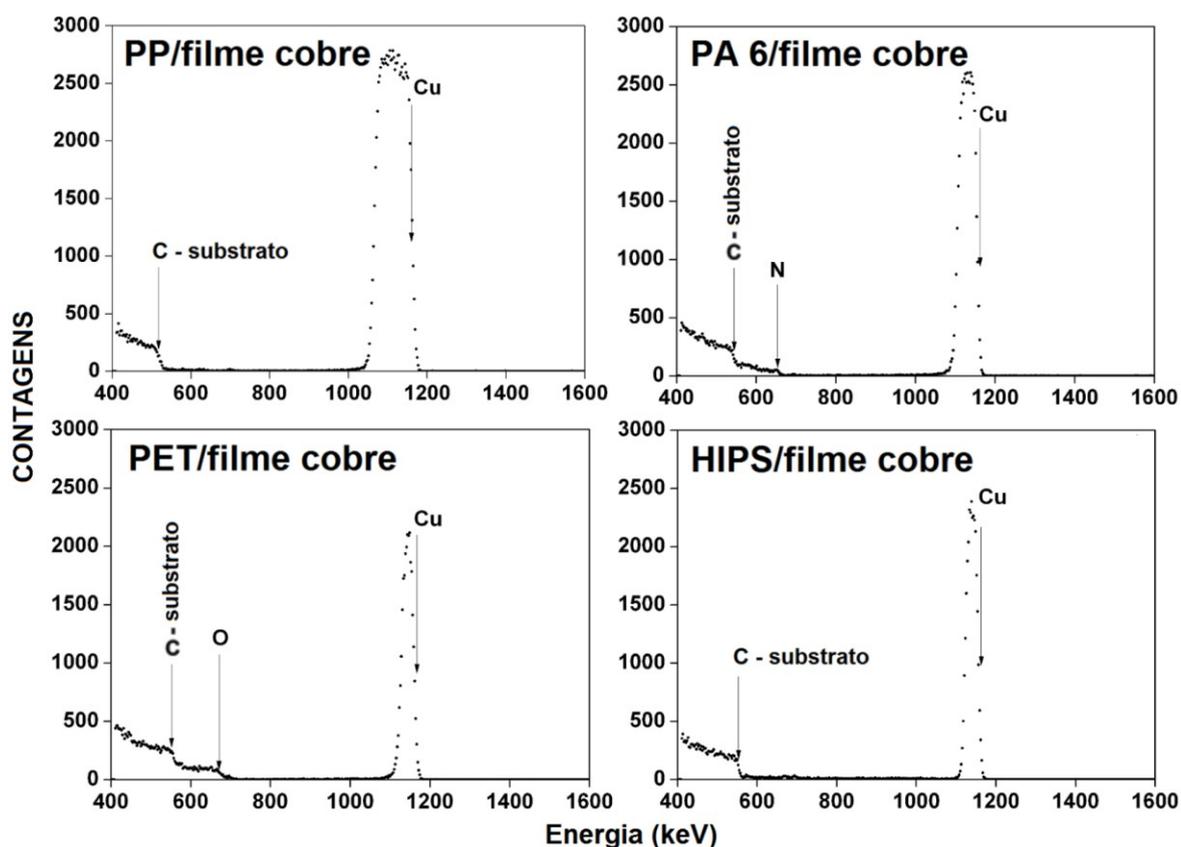
**Figura 27. Ensaio da gota de água em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 28. Ensaio da gota de água em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**

## 5.2. SUBSTRATOS METALIZADOS

Após a deposição, os compósitos de Cu/polímero foram caracterizados através de espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford, conforme mostra a Figura 29. Esta técnica além de mostrar a predominância do cobre como elemento metálico permitiu analisar a espessura da camada do mesmo, conforme as Equações 7 e 9, respectivamente. Os espectros de RBS para cada substrato polimérico sem tratamento superficial permitiram a identificação dos elementos químicos de cada substrato mais o elemento metálico dominante do filme, o cobre.



**Figura 29. Espectro de RBS para amostras de polímeros revestidos com filme de cobre.**

As espessuras do filme de cobre obtidas a partir dos gráficos de RBS da Figura 29 são mostradas na Tabela 9. A deposição por canhão de elétrons gerou uma variação de espessura de 0,5 a 1,7  $\mu\text{m}$ , na respectiva ordem: PA 6, PET, HIPS e PP. Os valores da espessura de filme são diferentes, pois cada substrato recebeu o filme de cobre em deposições isoladas, mesmo buscando manter sempre os mesmos parâmetros de deposição. O principal motivo desta variação foi a instabilidade da fonte de aquecimento do filamento do equipamento de PVD por canhão de elétrons. Os resultados da Tabela 9 se referem às espessuras dos corpos de prova preparados para o ensaio de adesão seguindo a metodologia da ASTM D5179-02.

**Tabela 9. Espessuras de filme de cobre sobre polímeros, medição por análise de RBS.**

Amostras	Espessura de filme Cu (nm)*
PP	1,698
PA 6	461
PET	846
HIPS	506

\*erro de medição:  $\pm 10\%$

Nos testes de tração houve uma preocupação quanto à permeação da cola usada para fixar o pino de tração no filme. Houve evidência de passagem da cola éster de cianocrilato para aderir o pino de tração no filme de cobre depositado por PVD. A cola passou para o polímero, permeando o filme de cobre com a espessura de 85 nm. Na espessura de 495 nm não houve passagem deste adesivo pela análise de reflexão total atenuado no espectro de infravermelho (ATR-IR) [80].

A energia de superfície do filme de cobre depositado sobre os diferentes substratos poliméricos pode ser visualizada na Tabela 10, calculada a partir dos ângulos de contato do Anexo J. Apesar da medição de ângulo de contato se originar de um só material, o cobre; os valores das energias de superfície do filme metálico não foram constantes nos respectivos substratos.

O filme de cobre depositado sobre o PP lixado com rugosidade média de 413 nm apresentou uma diminuição de 16,1 para 4,1  $\text{mJ m}^{-2}$  na energia total de superfície em relação ao filme sobre o PP sem tratamento. A elevada rugosidade do material origina vales ou poros que aprisionam o ar, criando uma interface de baixa energia de superfície. Os filmes de cobre sobre o PET e o HIPS não apresentaram variação significativa em relação às superfícies lixadas. No entanto, os valores de rugosidade (Tabela 7) se aproximaram dos valores de espessura dos filmes (Tabela 9), o que dificulta a correlação com o ângulo de contato da gota.

Os filmes depositados sobre polímeros flambados em geral aumentaram a sua tensão de superfície, com exceção do PET cujos valores se mantiveram constantes tanto para o polímero flambado quanto para o lixado. A superfície do filme de cobre sobre o PP lixado se aproximou de uma superfície hidrofóbica [81], com um ângulo de contato em torno de 127°.

**Tabela 10. Energia de superfície e seus subcomponentes para filmes de cobre depositados sobre substratos poliméricos: normal (N), flambado (F) e lixado (L).**

Energia ( $\text{mJ m}^{-2}$ )	PP			PA 6			PET			HIPS		
	N	F	L	N	F	L	N	F	L	N	F	L
$\gamma^p$	0,1	0,2	0,1	2,6	0,9	1,1	3,9	5,5	0,2	3,2	8,5	0,0
$\gamma^d$	16,0	20,3	4,0	16,2	34,6	8,7	16,4	14,8	19,2	12,7	17,7	18,4
$\gamma^T$	16,1	20,5	4,1	18,8	35,5	9,8	20,3	20,3	19,4	15,9	26,2	18,4

As Figuras 30 a 33 apresentam os ângulos de contato da gota de água sobre o filme de cobre nos polímeros PP, PA 6, PET e HIPS, respectivamente. Nestas figuras percebe-se, por exemplo, que a molhabilidade dos filmes é aumentada pela flambagem dos substratos. Por outro lado nos filmes depositados nos substratos lixados, se observa o efeito oposto. O aumento do ângulo de contato e a diminuição da tensão de superfície.



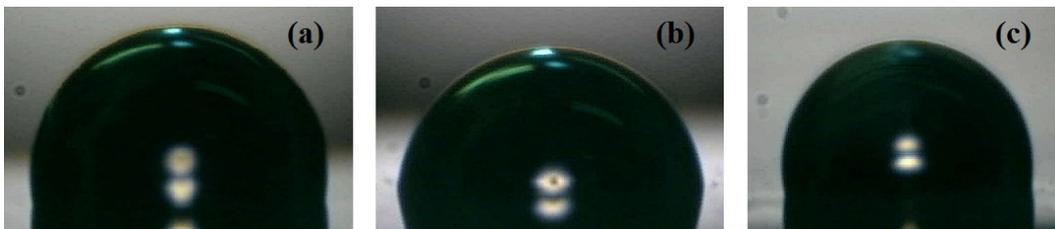
**Figura 30. Ensaio da gota de água sobre cobre em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 31. Ensaio da gota de água sobre cobre/PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 32. Ensaio da gota de água sobre cobre em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



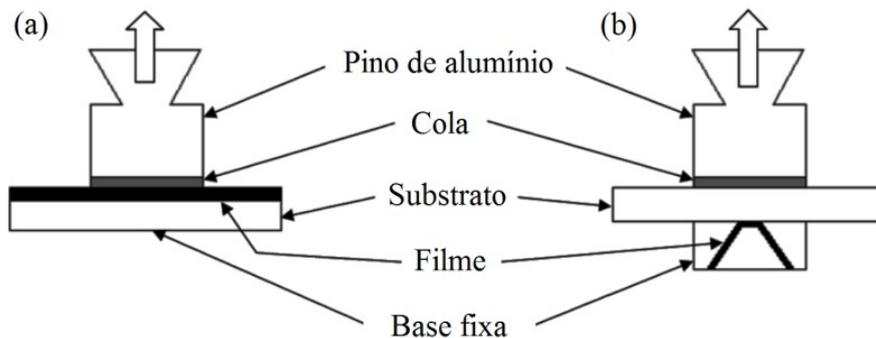
**Figura 33. Ensaio da gota de água sobre cobre em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**

### 5.3. MEDIÇÃO DA TENSÃO NORMAL DE ADESÃO

Os testes de tração conforme a ASTM D6179-02 [13] e o método novo [77] foram comparados a seguir. A principal diferença entre os dispositivos utilizados em cada método pode ser visualizada na Figura 34. Observa-se no método padrão ASTM que o pino de alumínio é colado diretamente sobre o filme de cobre Figura 34a, enquanto que no método proposto, o pino é colado no lado oposto do filme, ou seja, no substrato, Figura 34b.

Levando-se em conta que a tensão de adesão da cola é muito maior que qualquer outra interface. Ao se pressionar o pino de tração com cola sobre o filme de cobre corre-se o risco de trincar o filme de cobre. A cola então passaria a unir o pino, o filme e o substrato e quando o pino for tracionado, este tentaria romper o filme e o substrato simultaneamente.

O novo método elimina este problema, uma vez que o pino é colado sobre o substrato e a máscara fica fixa no ensaio de tração, ver Figura 34b.



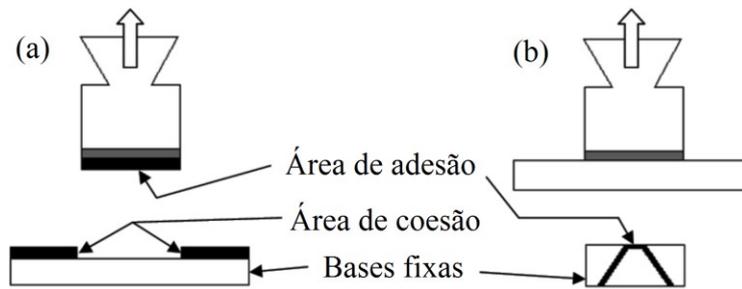
**Figura 34. Esquema de dispositivos de adesão (a) método padrão, e (b) novo método.**

O pino de alumínio é a peça móvel necessária para delaminar ou arrancar o filme do substrato, ver Figura 35. A base fixa representa o componente dos dispositivos que permanecem fixos na base da máquina de universal de ensaio de tração. Na Figura 35a, esta base representa o substrato.

No método novo representa a máscara de furo cônico usada na deposição do filme de cobre sobre o polímero, ver Figura 35b. Esta máscara garante que somente a área da interface filme Cu/polímero ofereça resistência durante o ensaio de tração.

No método ASTM há mais uma área envolvida no processo, a área de coesão (Figura 35a). Esta oferece resistência à separação do filme do substrato, pois precisa romper por cisalhamento no filme para ser finalizado o ensaio. O pino de tração se move, mas somente no método novo o substrato se move junto com o pino, Figura 35b.

A adesão entre o pino/cola/filme (Figura 35a) e pino/cola/substrato (Figura 35b) deve ser superior à tensão de adesão medida para delaminar o filme do polímero. A menos que a adesão na interface seja muito superior que as tensões de ruptura internas do polímero ou do substrato. Ocorrendo deste modo uma resistência à adesão na interface filme/polímero superior às filme/filme ou polímero/polímero, ou seja, às resistências coesivas de cada componente do composto.



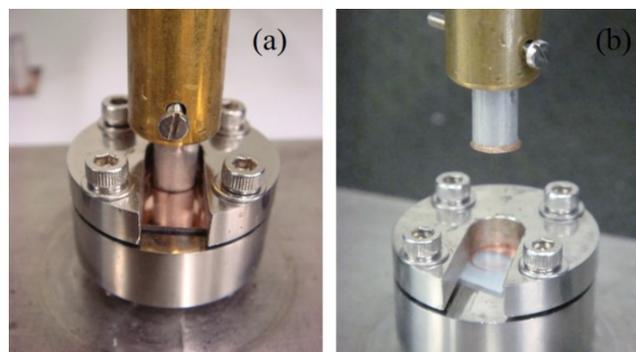
**Figura 35. Esquema dos dispositivos pós-ensaio de adesão (a) método padrão e (b) novo.**

As Figuras 36 e 37 mostram os pinos de tração e as amostras após ensaio de adesão segundo a norma ASTM D5179-02. Observa-se que o filme de cobre nem sempre é delaminado totalmente pelo pino de tração. Cada amostra ensaiada tem uma área de descolamento de filme diferente.



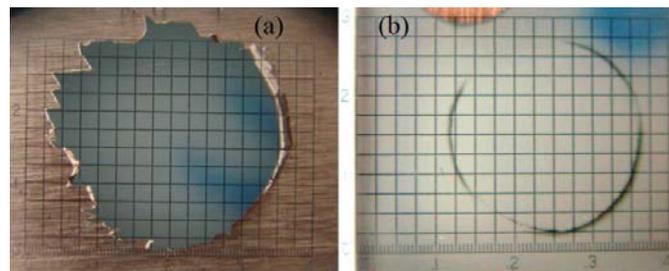
**Figura 36. Amostras ensaiadas pelo método ASTM D5179-02.**

O dispositivo mostrado na Figura 36 apresenta os dois corpos de prova usados para testar a influência da área de coesão do filme na adesão da interface metal-polímero. Na Figura 37a o ensaio padrão ASTM para uma amostra retangular totalmente recoberta de filme de cobre, enquanto que na Figura 37b a amostra foi recoberta de filme de cobre numa área circular. A espessura é de  $1,7\mu\text{m}$ , o substrato é o PP, conforme definido na Tabela 9.



**Figura 37. Dispositivo de ensaio de adesão padrão ASTM D5179-02: (a) amostra filme retangular e (b) filme circular.**

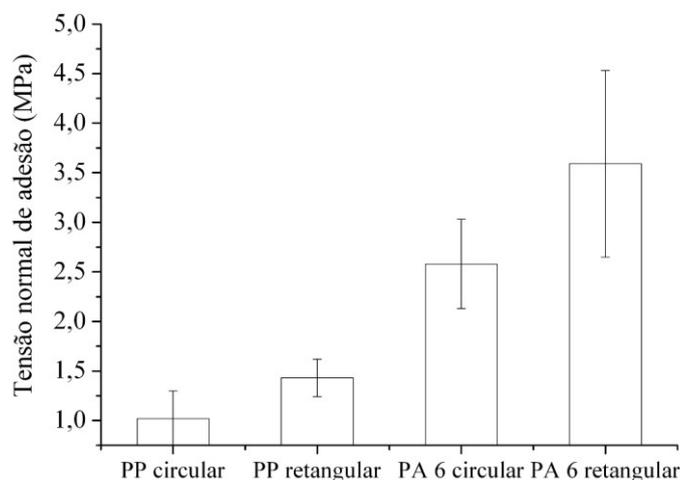
As amostras de substrato PP de filme de área retangular apresentaram uma delaminação não circular. Observa-se na Figura 38a, que as bordas da área delaminada estão com aspecto de descascamento, ou seja, a falha de coesão do filme por cisalhamento certamente ocorreu durante o processo de descolamento da interface. Com o objetivo de medir a diferença entre o método de ensaio da norma ASTM D5179-02 e de um substrato com filme da mesma área do pino de tração foi obtida a amostra da Figura 38b. Onde somente o excesso de cola na borda circular permaneceu no substrato.



**Figura 38. Amostras com filme arrancado de áreas retangular (a) e circular (b), após ensaio de adesão.**

E ensaios de tração realizados em dois substratos: PP e PA 6 são mostrados na Figura 39. Devido à diferença das áreas depositadas existe uma variação do dobro da tensão de adesão quando comparada a amostra de PP filme circular com a retangular.

Analisando a PA 6 filme circular e retangular esta variação fica em torno de 30% superior, considerando a média dos resultados. O desvio padrão elevado foi devido à área de ruptura dos filmes e à baixa repetibilidade dos ensaios ASTM D5179-02.



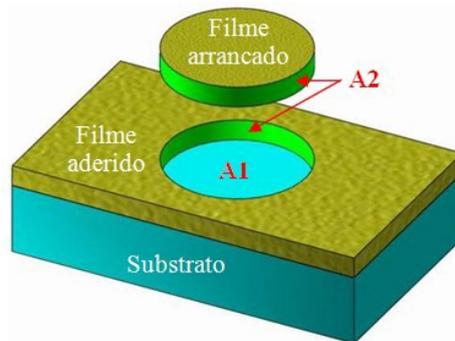
**Figura 39. Tensão normal de adesão versus amostras com filmes depositados em superfícies circulares ou retangulares.**

### 5.3.1. O método proposto

Considerando que a área descolada do filme (A1) seja a área responsável pela adesão do filme no substrato e a área onde houve ruptura do filme por coesão do mesmo (A2), se escreve a tensão de adesão e coesão, conforme a Equação 10:

$$\text{Tensão} = \text{Força normal} / (A1 + A2) \quad (10)$$

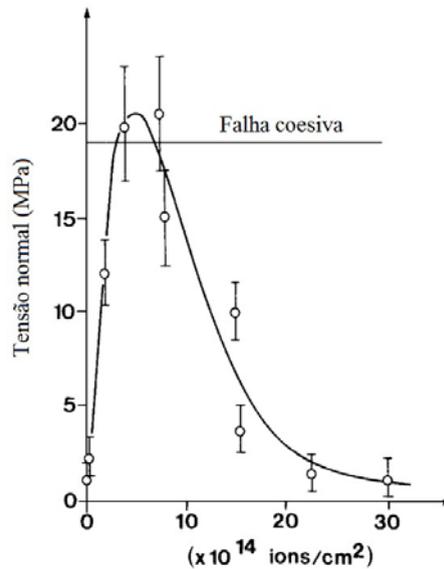
Observando que a área A2 representa uma superfície cilíndrica e a área A1 uma superfície plana circular, a Figura 40 ilustra o modo como ocorre o arrancamento do filme fino segundo a norma ASTM D5179-02.



**Figura 40. Arrancamento do filme e áreas: A1 de adesão e A2 de coesão.**

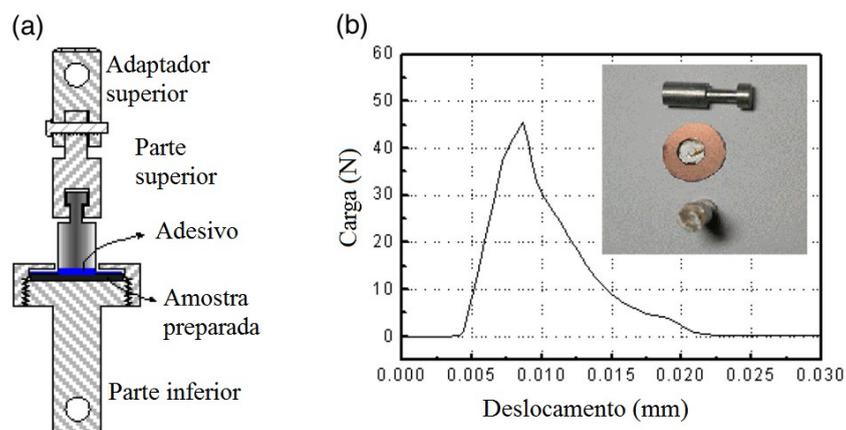
A ideia principal do invento é eliminar a força de coesão do filme ou a resistência da área A2, para que o arrancamento do filme fino metálico (cobre) em substrato polimérico ocorra somente com a influência da área A1, obtendo a medição da tensão normal de adesão.

Na Figura 41 há um gráfico contendo a influência da força de coesão no ensaio de tração, conforme ASTM D5179. A força de coesão do filme de titânio sobre o polímero polietileno ocorre com o aumento da dosagem de íons, ou seja, está evidenciado que a coesão do filme influi no ensaio de tração conforme esta norma, segundo mostram os autores Bodo e Sundgren, 1986 [51].



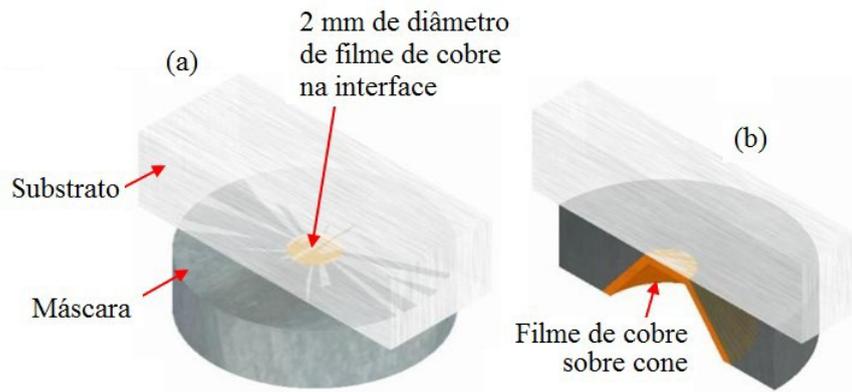
**Figura 41. Influência da força de descolamento de filmes finos, conforme dosagem de íons. Adaptado de [51].**

Recentemente foi publicado por Lee *et. al.*, 2008 um artigo sobre medição de adesão de filme de cobre sobre polímero PET [13]. Conforme mostra a Figura 42b as áreas de adesão e de coesão participam do resultado da força medida. Lee *et. al.* utilizaram o método da ASTM D5179-02 para avaliar a adesão metal polímero, ver dispositivo da Figura 42a.



**Figura 42. Dispositivo utilizado em ensaio de tração de filme de cobre sobre PET (a) e gráfico com área arrancada (cobre) do substrato (b). Adaptado de [13].**

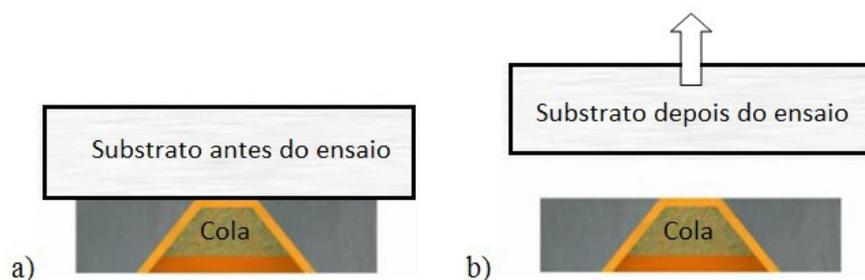
A seguir será descrito a forma de construção do invento. Considerando um substrato polimérico de volume similar de um paralelepípedo ( $3 \times 6 \times 12 \text{ mm}^3$ ), se o filme de cobre for depositado na superfície ( $6 \times 12 \text{ mm}^2$ ), haveria um filme com área retangular depositado nesta superfície. Colocando uma máscara com furo cônico com diâmetro menor de 2 mm é possível depositar no polímero um filme de cobre circular de área de  $3,14 \text{ mm}^2$ , ver Figura 43.



**Figura 43. Invento em perspectiva (a) e em corte (b).**

Ao se depositar o filme de cobre sobre a máscara é formada uma camada de filme com superfície cônica na máscara e no fundo uma superfície plana circular depositada no substrato de polímero, similar a uma taça de cabeça para baixo, ver a Figura 44a.

Após o filme de cobre ser depositado é aplicado sobre o filme de cobre uma cola acrílica, com a finalidade de sustentação do filme no manuseio da peça. Preenchendo deste modo a taça e dando sustentação do filme para posterior descolamento da máscara no substrato, ficando apenas a máscara com a área circular (A1) descolada do substrato, conforme mostra a Figura 44b.



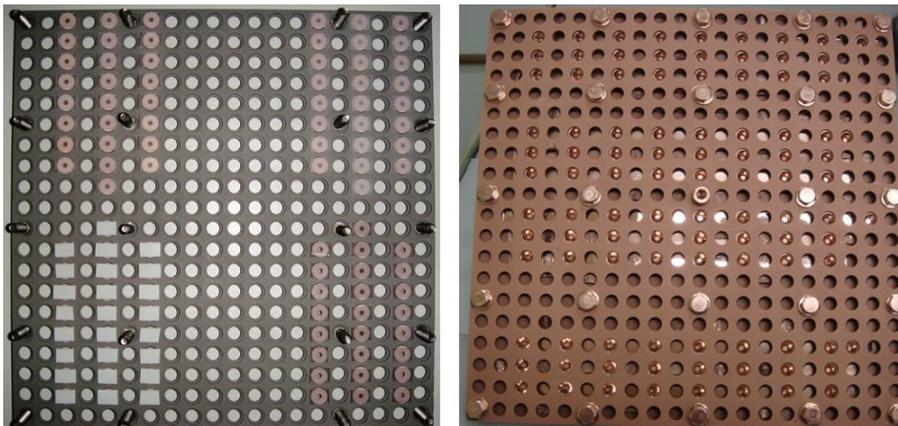
**Figura 44. Reforço (cola) do filme de cobre utilizando cola após a deposição do filme em cone: a) antes do ensaio de tração b) após o ensaio de tração.**

Na Figura 45 estão sendo posicionadas as máscaras de material cerâmico no porta-amostras antes da deposição de cobre. As máscaras podem ser feitas de metal, no caso da Figura 47 de aço inox, ou de material cerâmico, como as da Figura 45. A vantagem das máscaras feitas de aço inox é a facilidade de análise em MEV, a desvantagem é o alto custo de usinagem.



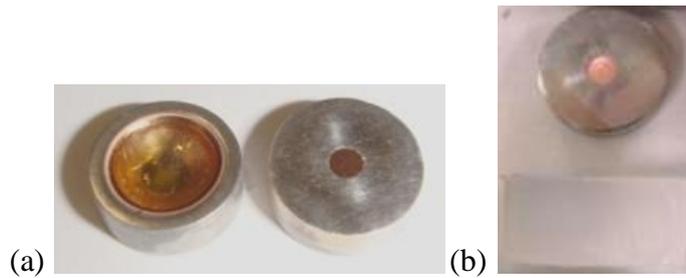
**Figura 45. Porta máscaras de alumina.**

O pequeno tamanho das máscaras permitem que 200 amostras de  $6 \times 12 \text{ mm}^2$  sejam recobertas por filme de cobre, ver Figura 46. Para câmaras industriais isto não é problema, mas para laboratórios de pesquisa ter um sistema compacto para a análise de várias amostras com os mesmos parâmetros de deposição é uma grande vantagem obtida através do método proposto de adesão.



**Figura 46. Porta-amostras antes e depois da deposição térmica de cobre, respectivamente.**

O invento abrange desde a utilização da máscara para aplicar o filme de cobre sobre o polímero até o dispositivo e método de ensaio para o descolamento do filme no substrato. A Figura 47a mostra a máscara com furo cônico após o ensaio de adesão. Percebe-se que o filme que ficou totalmente aderido na máscara. A Figura 47b mostra o polímero substrato onde o filme foi arrancado.



**Figura 47. Máscara com resina após o ensaio de adesão (método proposto): a) máscara com filme arrancado e b) máscara e respectivo substrato.**

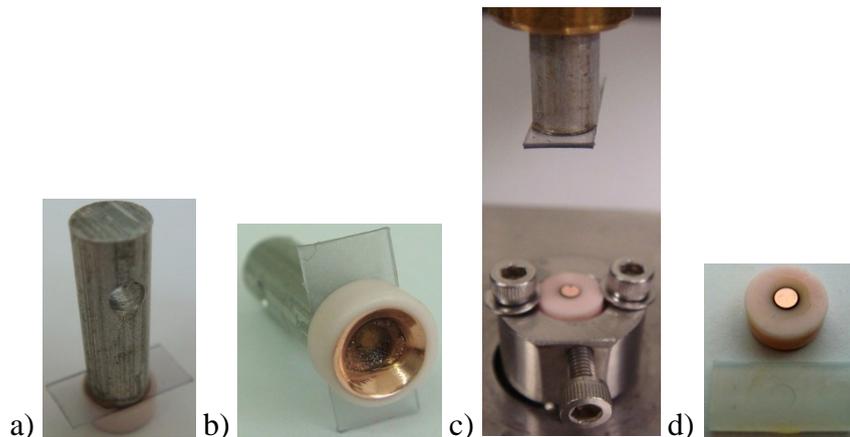
O método de ensaio proposto se baseia em puxar o substrato polimérico do filme, através de um pino de tração colado na superfície oposta à superfície onde o filme de cobre foi depositado sobre a máscara. O contrário do procedimento da ASTM D5179-02, onde o pino de tração é colado diretamente no filme a ser descolado, gerando forças de coesão e escorrimento de cola ao redor do pino. A Figura 48 mostra o dispositivo inventado para a nova metodologia de medição de força de adesão.



**Figura 48. Amostra pronta ensaio para ensaio de adesão proposto.**

Ao se deslocar o pino de tração, o filme de cobre é descolado do polímero e fica aderido à máscara, conforme mostra a Figura 49. A sequência do ensaio de adesão proposto é visualizada desde a preparação da amostra com pino de tração até a ruptura na interface, descrito a seguir a partir da Figura 49.

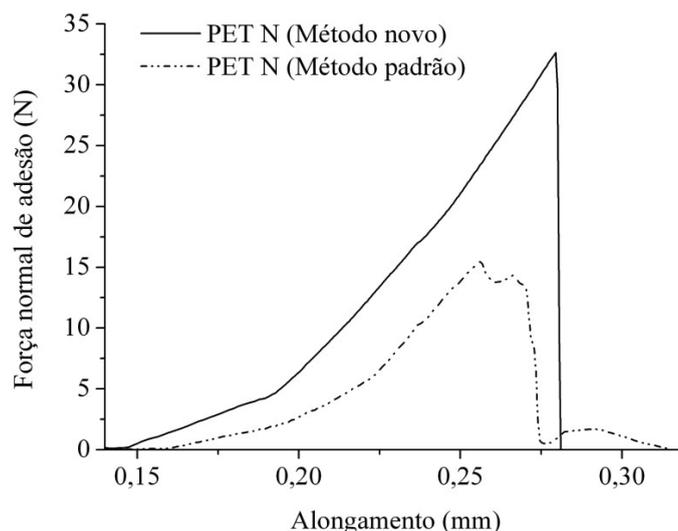
O pino de tração é colado na superfície oposta do polímero, onde há o filme de cobre, Figura 49a. No furo da máscara foi aplicada cola para sustentação do filme no dispositivo, Figura 49b. O pino é tracionado, levando junto consigo o polímero, pois a área do pino (diâmetro 6 mm) é muito maior que a área do filme de cobre aderido (diâmetro 2 mm), portanto, a falha foi projetada para ocorrer no diâmetro de 2 mm, ver Figura 49c. O filme de cobre descolado do polímero fica totalmente aderido na máscara, portanto, a medição ocorre sem influência da falha de coesão ou de excesso de cola no pino de tração, pois o mesmo fica do outro lado do filme descolado, Figura 49d.



**Figura 49. Sequência do ensaio de adesão proposto: a) pino de tração colado em polímero, b) máscara de cobre com resina, c) delaminação do filme e d) polímero descolado do filme e máscara com filme de cobre inteiro de diâmetro de 2 mm.**

O gráfico de tensão normal de adesão para arrancar filme de cobre sobre substrato PET sem tratamento (normal) foi obtido pelo método padrão ASTM apresenta, após o pico máximo, outros picos. Estes indicam que outros fenômenos ocorreram além da adesão filme polímero, mas coesão do filme e também a influência da resistência da cola do pino de tração ao filme, conforme mostra a curva tracejada da Figura 50. No entanto, o gráfico obtido através do invento apresenta após o pico de tensão, uma queda brusca vertical, indicando descolamento total do filme, conforme curva contínua da Figura 50.

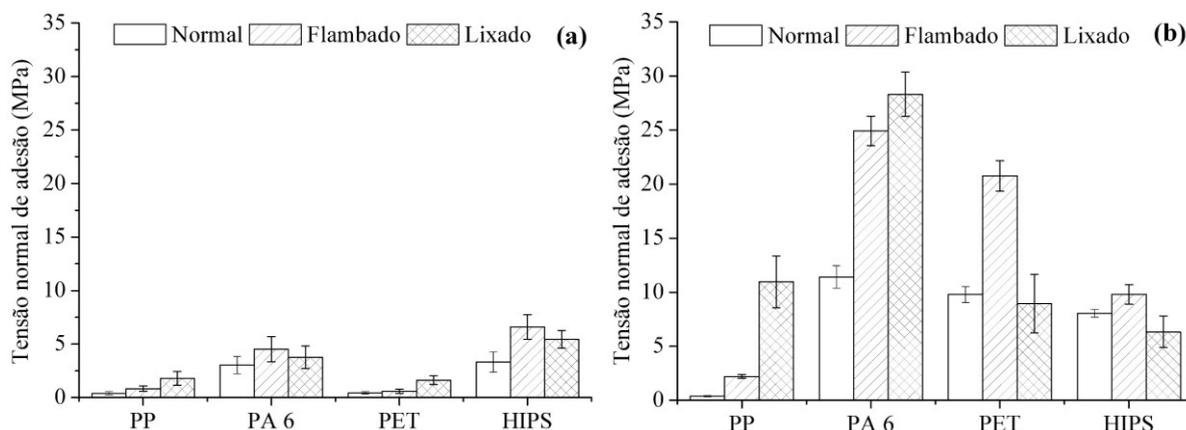
O descolamento do filme feito pelo método do invento possibilita um descolamento total do filme, sem que haja interferência da força de coesão, influência na tensão de adesão devido ao excesso de cola no pino e ruptura parcial do filme de cobre, ficando parte aderida ao polímero e outra parte ao pino de tração, conforme acontece com o ensaio utilizando a ASTM D5179-02.



**Figura 50. Ensaio conforme método novo e padrão (ASTM D5179-02) para o substrato PET normal.**

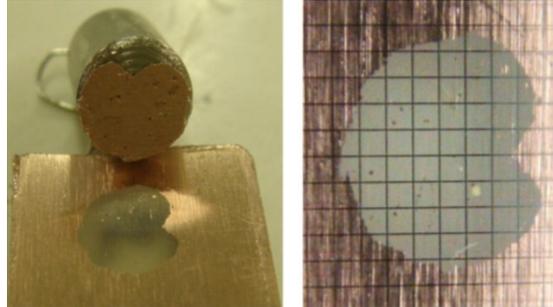
Os resultados dos ensaios padrão e o proposto estão expostos nas Figuras 51a e b, respectivamente. Os valores da resistência à adesão foram maiores para o método novo que o padrão. A falha coesiva, conforme observado na Figura 52 promove trincas no filme que fragilizam a junta, portanto, agindo como concentradores de tensão. Mesmo que seja medida uma menor tensão normal de adesão no ensaio padrão, esta é amplificada pelo efeito de ponta trinca, chegando ao limite da resistência do material antes do esperado ou registrado no ensaio de adesão [27].

Outro aspecto importante é a dificuldade de se medir a área delaminada de filme de cobre sobre o polímero no método padrão, pois normalmente ocorre uma ruptura parcial do filme devido à coesão do mesmo, Figura 38a e 52. O Anexo K mostra os valores da Figura 51 abaixo.



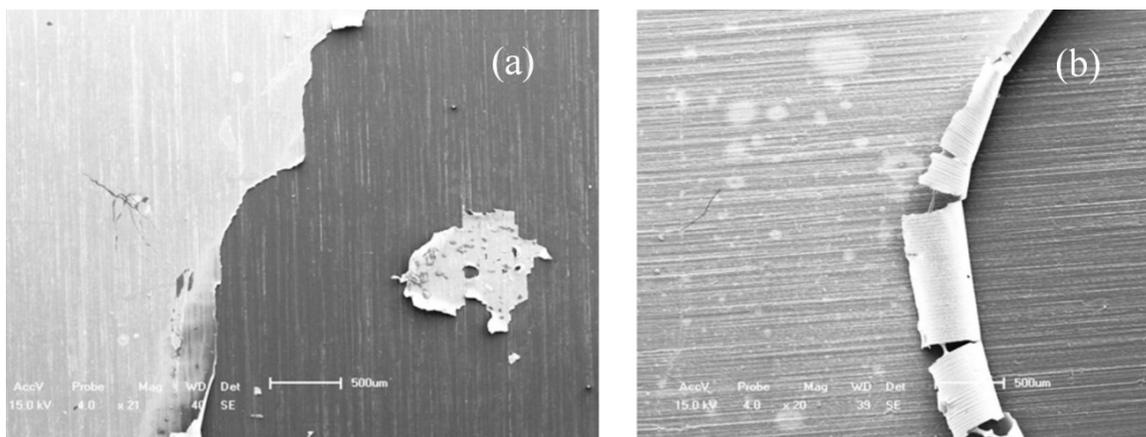
**Figura 51. Resultados de resistência à adesão: (a) método padrão, e (b) novo método.**

A Figura 52 mostra o pino de tração junto com a área delaminada e a ruptura parcial do filme no método padrão. Uma das dificuldades é a determinação da área delaminada no ensaio padrão, para o cálculo da tensão de ruptura do filme.



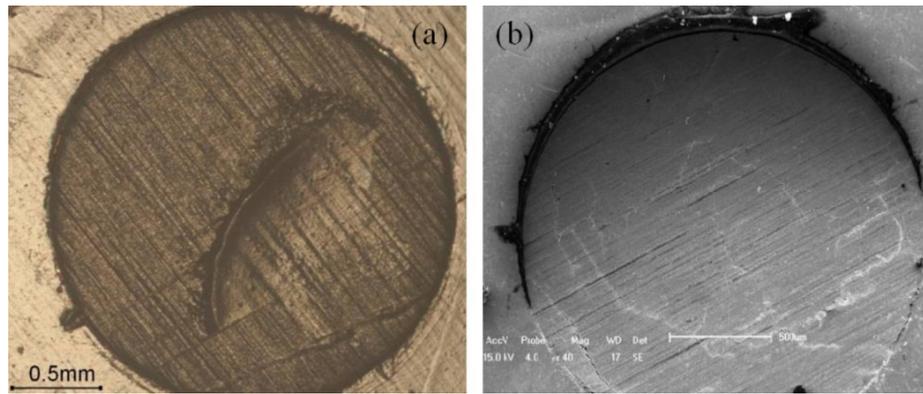
**Figura 52. Visualização da área parcialmente delaminada após o ensaio padrão de medição de resistência de adesão.**

Na Figura 53 pode-se visualizar os aspectos das falhas coesivas no ensaio padrão. A Figura 53a mostra a falha no substrato de PA 6 e pedaços de filme de cobre no interior da área de filme de cobre delaminado. A Figura 53b mostra a falha coesiva do filme, através da borda com aspecto de casca do filme ainda preso na amostra. Estes aspectos da falha comprovam que foi necessário romper a interface e o próprio filme de cobre para finalizar a ruptura. Além de comprovar que um filme de cobre sobre o substrato de PP (material apolar) é mais fácil de delaminar e sobre o PA 6 (polar), onde ainda se vêem resíduos de filme na área delaminada.



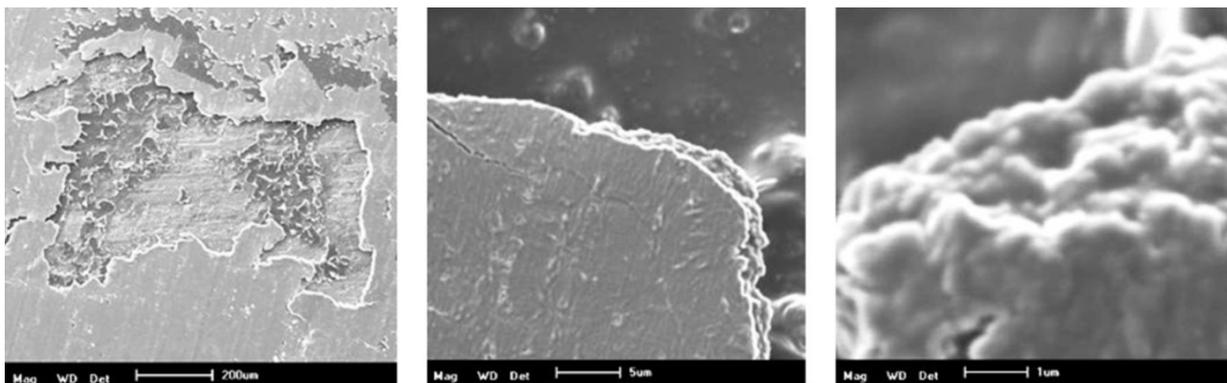
**Figura 53. MEV de regiões delaminadas das amostras: (a) PA 6 e (b) PP.**

A morfologia do área de cobre tracionado do substrato PA 6 utilizando método novo pode ser visto na Figura 54, uma vez que foi colocada a máscara de diâmetro de 2 mm. Percebe-se que o filme inteiro foi retirado, mesmo ocorrendo trincas tanto na MO quanto na MEV.



**Figura 54. Região do filme arrancado em substrato de PA 6: (a) MO e (b) MEV.**

A Figura 55 mostra imagens de MEV da borda do filme de cobre delaminado. A espessura do filme de cobre e sua morfologia estão de acordo com a análise de RBS, a imagem de MEV mostra um filme homogêneo e coeso em camadas. O substrato da amostra foi o PP, com espessura da ordem de  $1,7 \mu\text{m}$ , de acordo com Tabela 3.



**Figura 55. MEV do filme de cobre em região de ruptura parcial do substrato de PP.**

A delaminação parcial (área não circular de ruptura) do filme no método padrão possibilita algumas interpretações. A primeira é que a resistência da cola sobre o pino de tração apresentam resistências próximas a da interface filme de cobre/cola. A segunda é devido às trincas sobre o filme durante à aplicação de pressão na colagem do pino sobre o filme. A terceira hipótese leva a penetração do adesivo e seu alojamento na interface filme de cobre/substrato polimérico. No método proposto de medição de adesão o pino de tração não é pressionado sobre o filme, mas sobre o lado do substrato sem o filme, portanto, as trincas vistas na Figura 54b são oriundas do tracionamento e não da compressão do pino na hora de colar o mesmo na amostra.

## 5.4. TRABALHO DE ADESÃO (W)

A Tabela 11 mostra as energias de superfície de substratos delaminados, medidas na região de filme de cobre delaminado do substrato. As gotas foram analisadas sobre os substratos após os ensaios de adesão e não sobre o filme arrancado. Os ângulos de contato determinados para a construção da Tabela 11 estão no Anexo L.

A interface de energia mais fraca obtida foi a do PP lixado, embora as conclusões a serem tomadas nesta análise dependam das energias de superfície do substrato e do filme, conforme o trabalho de adesão definido pela Equação 1.

**Tabela 11. Energia de superfície e seus subcomponentes medida no substrato das amostras delaminadas: normal (N), flambado (F) e lixado (L).**

Energia (mJ m <sup>-2</sup> )	PP			PA 6			PET			HIPS		
	N	F	L	N	F	L	N	F	L	N	F	L
$\gamma^p$	1,1	9,7	0,2	1,0	0,4	21,0	3,6	0,0	0,7	3,7	0,4	0,1
$\gamma^d$	23,2	7,0	9,1	16,1	26,0	3,4	24,3	37,3	42,1	13,8	16,4	14,6
$\gamma^T$	24,3	16,7	9,3	17,1	26,4	24,4	27,9	37,3	42,8	17,7	16,8	14,7

As espécies químicas de cada substrato proporcionaram as ligações químicas que permitem a adesão ao filme metálico. De um modo geral, estes conectores estão na superfície dos polímeros e estão presentes nos grupos carboxílicos do PET, grupos amida da PA 6, grupos hidroxila/carboxila para PP flambados e domínios de butadieno para o HIPS. Deste modo as resistências à adesão, também chamada de tensão normal máxima de adesão neste trabalho dependem da composição química superficial.

As Figuras 56 a 59 mostram o formato da gota de água na área delaminada do filme de cobre no polímeros em função das suas respectivas superfícies tratadas ou não. Estas energias de superfície serão descontadas das energias do filme e do substrato para a determinação do trabalho necessário para separar a interface filme de cobre/polímero. O trabalho de adesão será confrontado com a tensão normal de adesão da Figura 51b obtida pelo método proposto.



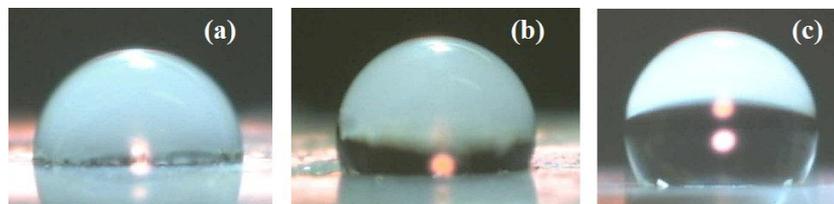
**Figura 56. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PP: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 57. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PA 6: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 58. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em PET: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**



**Figura 59. Ensaio da gota de água sobre área delaminada de cobre em HIPS: (a) normal, (b) flambado e (c) lixado.**

O trabalho de adesão fornece a energia necessária para romper a interface filme/substrato medida a partir do ensaio de ângulo de contato [81]. A Figura 60 mostra o trabalho de adesão da interface de cobre depositado nos quatro substratos poliméricos normais, flambados e lixados.

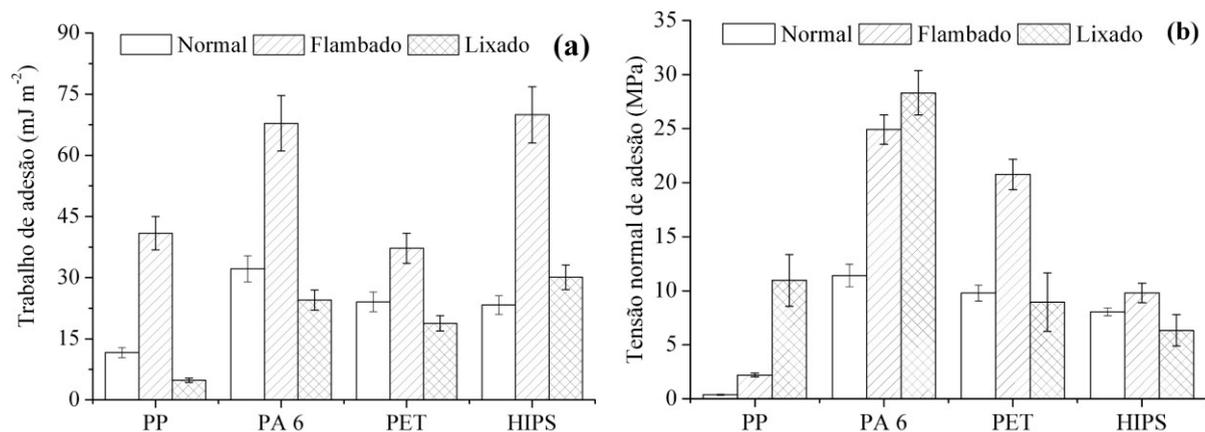
Percebe-se que o trabalho de adesão não sofreu variação significativa das amostras normais para as lixadas. No entanto, para as amostras com tratamento superficial de flambagem o mesmo aumentou em relação às amostras normais.

O efeito do aumento do trabalho de adesão em amostras flambadas pode ser observado no gráfico da tensão normal de adesão para estas amostras na Figura 60b. Os ensaios de tração mostraram pouca variação da tensão de tração para as interfaces de Cu/HIPS e Cu/PET lixadas em relação às sem tratamento.

Analisando-se as interfaces Cu/PP e Cu/PA 6 lixadas, os maiores valores de tensão normal de adesão foram registrados para estes sistemas. Embora o trabalho de adesão das interfaces lixadas não possa ser correlacionado diretamente com estes valores, pois o mesmo não apresentou um aumento significativo em relação às interfaces sem tratamento.

Os ensaios de tração para o sistema Cu/PA 6 e Cu/PP lixados, apresentaram as maiores variações na tensão normal de adesão em relação aos sistemas normais. O ancoramento mecânico foi o principal mecanismo de aumento da adesão nestes polímeros.

As interfaces flambadas apresentaram uma correlação direta do aumento do trabalho de adesão junto com o aumento da tensão normal de adesão. Para os sistemas Cu/PET e Cu/HIPS a flambagem foi o processo de aumento de adesão mais eficiente.



**Figura 60. Trabalho de adesão (a) e a tensão normal de adesão obtida pelo método proposto (b).**

## 6. CONCLUSÃO

A deposição térmica por canhão de elétrons se mostrou eficiente na construção do sistema filme de Cu/polímero. O controle de temperatura do substrato nesta técnica foi alcançado com sucesso.

Neste trabalho um novo método e dispositivo de medição da tensão normal de adesão de um filme metálico e um substrato polimérico foram desenvolvidos. Este conceito de medição de tensão normal de adesão eliminou os efeitos da falha por coesão do filme no ensaio de adesão. Além de melhorar o processo de preparação para o ensaio, ao mudar a colagem do pino de tração para o substrato ao invés de colar sobre o filme de cobre. Preservando, deste modo, a interface metal-polímero.

Os testes de adesão mostraram que há sensibilidade do método novo para se detectar inclusive as mudanças superficiais dos processos de lixamento e flambagem dos polímeros metalizados; porém, no método ASTM o mesmo não pôde ser afirmado.

O trabalho de adesão teve relação direta com a tensão normal de adesão no ponto de vista químico da interface, conforme observado nas amostras flambadas.

O aumento da tensão normal de adesão no processo de lixamento dos substratos; no entanto, teve relação direta com o ancoramento mecânico da interface, não podendo ser diretamente relacionado com o trabalho de adesão neste trabalho, devido à magnitude das rugosidades estarem próximas dos valores das espessuras dos filmes de cobre.

A previsibilidade de falha de uma área da interface foi obtida através da propriedade de resistência ao descolamento da mesma, independente do valor da espessura do filme. O método novo provou ter suporte teórico e experimental para ser discutido como uma inovação técnica no escopo de norma para ensaio de adesão.

O presente trabalho buscou cercar esta propriedade de modo que houvesse credibilidade no seu valor na aplicação em projeto de juntas metal-polímero. Para isto o novo método de medição direta da resistência à adesão foi desenvolvido e correlacionado com a energia da interface pôde ser avaliado quanto à sua importância na ciência da adesão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dai CA, Liao CC, Tsui TA, Chien HC, Liu MW. Adhesion measurement of interfaces between gelatin and poly(ethylene terephthalate) using microscratch technique. *J Appl Polym Sci*. 2006;99:1960-74.
- [2] Wang Z, Xing RB, Zhang J, Yuan JF, Yu XH, Han YC. Micropatterning of metal films coated on polymer surfaces with epoxy mold and its application to organic field effect transistor fabrication. *Appl Phys Lett*. 2004;85:831-3.
- [3] Yu IH, Jou S, Chen CM, Wang KC, Pang LJ, Liao JS. Development of latent fingerprint by ZnO deposition. *Forensic SciInt*. 2011;207:14-8.
- [4] Zhao Q, Wang C, Liu Y, Wang S. Bacterial adhesion on the metal-polymer composite coatings. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2007;27:85-91.
- [5] Callister WD. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC; 2005. p. 22 and 452.
- [6] Awaja F, Gilbert M, Kelly G, Fox B, Pigram PJ. Adhesion of polymers. *Prog Polym Sci*. 2009;34:948-68.
- [7] Poisson C, Hervais V, Lacrampe MF, Krawczak P, Falher T, Gondard C, et al. Optimization of Polyethylene/Binder/Polyamide Extrusion Blow-Molded Films. III. Slippability Improvement with Fatty Acid Amides. *J Appl Polym Sci*. 2008;115:2332-45.
- [8] Ferreira OD, Stevens A, Schrauwen C. Quantitative comparison of adhesion in metal-to-plastic systems. *Thin Solid Films*. 2009;517:3070-4.
- [9] Harris AF, Beevers A. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1999;19:445-52.
- [10] Yamakawa S. Surface modification of fluorocarbon polymers by radiation-induced grafting for adhesive bonding. *Macromolecules*. 1979;12:1222-7.
- [11] E K. Material characterization of Cu(Ti)-polyimide thin film stacks. *Thin Solid Films*. 2000;359:255-60.
- [12] George M, Coupeau C, Colin J, Grilhe J. Mechanical behaviour of metallic thin films on polymeric substrates and the effect of ion beam assistance on crack propagation. *Acta Mater*. 2005;53:411-7.
- [13] Jeon BJ, Lee S, Lee JK. Adhesion characteristics of copper thin film deposited on PET substrate by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202:1839-46.
- [14] Kersten HJ, Wolf GK. Metallization of high-temperature thermoplasts by means of ion-beam-assisted deposition. *Surface and Coatings Technology*. 1999;116-119:1183-8.

- [15] Macková A, Švorčík V, Sajdl P, Strýhal Z, Pavlík J, Malinský P, et al. RBS, XPS, and TEM study of metal and polymer interface modified by plasma treatment. *Vacuum*. 2007;82:307-10.
- [16] Yang C-h, Lee S-c, Wu J-m, Lin T-c. The properties of copper films deposited on polyimide by nitrogen and oxygen plasma pre-treatment. *Applied Surface Science*. 2005;252:1818-25.
- [17] Fujinami Y, Hayashi H, Ebe A, Imai O, Ogata K. Effect of sputtering-cleaning on adhesion of the metallic films to polymer substrates. *Materials Chemistry and Physics*. 1998;54:102-5.
- [18] Kauling AP, Soares GV, Figueroa CA, de Oliveira RVB, Baumvol IJR, Giacomelli C, et al. Polypropylene surface modification by active screen plasma nitriding. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29:363-6.
- [19] Pinto GVVV, Abreu CAM, Knoechelmann A, Almeida YMB. Caracterização físico-química da superfície de filmes de poli(tereftalato de etileno). *Polímeros*. 1999;9:184-8.
- [20] Dayss E, Leps G, Meinhardt J. Surface modification for improved adhesion of a polymer-metal compound. *Surface and Coatings Technology*. 1999;116-119:986-90.
- [21] Novak I, Florian S. Effect of aging on adhesion behavior of discharge plasma-treated biaxially oriented polypropylene. *J Mater Sci Lett*. 1999;18:1055-7.
- [22] Farris S, Pozzoli S, Biagioni P, Duó L, Mancinelli S, Piergiorganni L. The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review. *Polymer*. 2010;51:3591-605.
- [23] Corso LC, Gasparin AL, Gomes HM, Oliveira RVB, Nunes RCR. Reliability-based optimization using genetic algorithms to determine the area for bonding, where copper metal thin films are deposited on a flat surface polymer polypropylene. COBEM 2011 - 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal: ABCM; 2011.
- [24] Wanke CH, Feijó JL, Barbosa LG, Campo LF, de Oliveira RVB, Horowitz F. Tuning of polypropylene wettability by plasma and polyhedral oligomeric silsesquioxane modifications. *Polymer*. 2011;52:1797-802.
- [25] ASTM. D5179 - 02 (Reapproved 2008). Standard Test Method for Measuring Adhesion of Organic Coatings to Plastic Substrates by Direct Tensile Testing 2008.
- [26] Hibbeler RC. Resistência dos materiais. São Paulo: Prentice Hall; 2004. p. 251.
- [27] Shigley JE. Projeto de Engenharia Mecânica. Porto Alegre: Bookman; 2004. p. 259.
- [28] Bodo P, Sundgren JE. Ion-bombardment and titanium film growth on polyimide. *J Vac Sci Technol A-Vac Surf Films*. 1988;6:2396-402.
- [29] Park IS, Ahn EC, Yu J, Lee HY. Cohesive failure of the Cu/polyimide system. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*. 2000;282:137-44.

- [30] Xu W, Yang JS, Lu TJ. Ductility of thin copper films on rough polymer substrates. *Mater Des.* 2011;32:154-61.
- [31] Yu DYW, Spaepen F. The yield strength of thin copper films on Kapton. *J Appl Phys.* 2004;95:2991-7.
- [32] Wolkenhauer A, Avramidis G, Hauswald E, Militz H, Viöl W. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives.* 2009;29:18-22.
- [33] Silva LFM, Magalhães AG, Moura MFSF. *Juntas Adesivas Estruturais.* Porto: Publindústria; 2007.
- [34] Packham DE. *Handbook of Adhesion.* London: John Wiley and Sons; 2005. p. 120 to 50.
- [35] Camara CG, Escobar JV, Hird JR, Putterman SJ. Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick-slip friction in peeling tape. *Nature.* 2008;455:1089-92.
- [36] Poncius AV. *Adhesion Science and Engineering;* Elsevier; 2002. p. 193 to 218.
- [37] ASTM. G171 - 03 (Reapproved 2009). Standard test method for: Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus 2009.
- [38] Li J, Beres W. Three-dimensional finite element modelling of the scratch test for a TiN coated titanium alloy substrate. *Wear.* 2006;260:1232-42.
- [39] Li X, Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization.* 2002;48:11-36.
- [40] v. Bechtolsheim C, Zaporozhchenko V, Faupel F. Influence of thermal treatment on the morphology and adhesion of gold films on trimethylcyclohexane-polycarbonate. *Applied Surface Science.* 1999;151:119-28.
- [41] Kong JS, Lee DJ, Kim HD. Surface modification of low-density polyethylene (LDPE) film and improvement of adhesion between evaporated copper metal film and LDPE. *J Appl Polym Sci.* 2001;82:1677-90.
- [42] Bag DS, Kumar VP, Maiti S. Chemical modification of LDPE film. *J Appl Polym Sci.* 1999;71:1041-8.
- [43] Briggs D, Rance DG, Kendall CR, Blythe AR. SURFACE MODIFICATION OF POLY(ETHYLENE-TEREPHTHALATE) BY ELECTRICAL-DISCHARGE TREATMENT. *Polymer.* 1980;21:895-900.
- [44] Ladizesky NH, Ward IM. A STUDY OF THE ADHESION OF DRAWN POLYETHYLENE FIBER POLYMERIC RESIN SYSTEMS. *Journal of Materials Science.* 1983;18:533-44.
- [45] Pihan SA, Tsukruk T, Förch R. Plasma polymerized hexamethyl disiloxane in adhesion applications. *Surface and Coatings Technology.* 2009;203:1856-62.

- [46] Kupfer H, Wolf GK. Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2000;166-167:722-31.
- [47] Weichenhain R, Wesner DA, Pfleging W, Horn H, Kreutz EW. KrF-excimer laser pretreatment and metallization of polymers. *Applied Surface Science*. 1997;110:264-9.
- [48] Li WT, Charters RB, Luther-Davies B, Mar L. Significant improvement of adhesion between gold thin films and a polymer. *Applied Surface Science*. 2004;233:227-33.
- [49] Gasbassi F. *Polymer surfaces: from physics to technology*. New York: John Wiley and Sons; 2000. p. 233 to 392.
- [50] Domenech SC, Severgnini VLS, Pinheiro EA, Avila AOV, Borges NG, Lima E, et al. Effect of chemical surface treatment on thermal stability of poly(ethylene terephthalate) films used in flexible circuits. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;88:461-7.
- [51] Bodo P, Sundgren JE. ADHESION OF EVAPORATED TITANIUM FILMS TO ION-BOMBARDED POLYETHYLENE. *J Appl Phys*. 1986;60:1161-8.
- [52] Boyd RD, Kenwright AM, Badyal JPS, Briggs D. Atmospheric nonequilibrium plasma treatment of biaxially oriented polypropylene. *Macromolecules*. 1997;30:5429-36.
- [53] Petit S, Laurens P, Amouroux J, Arefi-Khonsari F. Excimer laser treatment of PET before plasma metallization. *Applied Surface Science*. 2000;168:300-3.
- [54] Zhang J, Wang X, Lu L, Li D, Yang X. Preparation and performance of high-impact polystyrene (HIPS)/nano-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2003;87:381-5.
- [55] Krylova V, Andrulevicius A. Optical, XPS and XRD Studies of Semiconducting Copper Sulfide Layers on a Polyamide Film. *Int J Photoenergy*. 2009.
- [56] Langowski HC. Surface Modification of Polymer Films for Improved Adhesion of Deposited Metal Layers. *J Adhes Sci Technol*. 2011;25:223-43.
- [57] Moore EP. *Polypropylene handbook*. Munich: Hanser; 1996. p. 113 to 70.
- [58] Gasparin AL. *Comportamento Mecânico de Polímero Termoplástico para aplicação em Engrenagem Automotiva [Dissertação de Mestrado]*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2004.
- [59] Vallon S, Hofrichter A, Drévillon B, Klemberg-Sapieha JE, Martinu L, Poncin-Epaillard F. Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment. *Thin Solid Films*. 1996;290-291:68-73.
- [60] Kohan MI. *Nylon Plastics Handbook*. New York: Hanser; 1995. p. 107 to 49 and 293 to 345.
- [61] Lu YX. Improvement of copper plating adhesion on silane modified PET film by ultrasonic-assisted electroless deposition. *Applied Surface Science*. 2010;256:3554-8.

- [62] Chang JH, Kim SJ, Joo YL, Im S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. *Polymer*. 2004;45:919-26.
- [63] Phinyocheep P, Saelao J, Buzaré JY. Mechanical properties, morphology and molecular characteristics of poly(ethylene terephthalate) toughened by natural rubber. *Polymer*. 2007;48:5702-12.
- [64] Leite IF, Raposo CMO, Carvalho LH, Silva SML. Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/Bentonita. *Revista Matéria*. 2006;11:260 - 6.
- [65] Tang CY, Yue TM, Chen DZ, Tsui CP. Effect of surface coating on the rheological properties of a highly opaque nano-TiO<sub>2</sub>/HIPS composite. *Mater Lett*. 2007;61:4618-21.
- [66] Silva RF. Nanocompósitos de poliolefinas e argila aniônica organofuncionalizada com ácido cinâmico [Dissertação de Mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010.
- [67] Echeverrigaray SG. Processamento de Nanocompósitos iPP-POSS [Dissertação de Mestrado]. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul; 2009.
- [68] Cullity BD, Stock SR. Elements of X-Ray diffraction. New Jersey: Prentice Hall; 2001.
- [69] Järnström J, Granqvist B, Järn M, Tåg CM, Rosenholm JB. Alternative methods to evaluate the surface energy components of ink-jet paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007;294:46-55.
- [70] Kelly PJ, Arnell RD. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*. 2000;56:159-72.
- [71] Aguzolli C. Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma [Dissertação de Mestrado]. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul; 2008.
- [72] Gary F B. Metal/cyanide-containing wastes; Treatment technologies : By S.A.K. Palmer, M.A. Breton, T.J. Nunno, D.M. Sullivan and N.F. Suprenant, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, 1988, ISBN No. 0-8155-1179-5, 721 pp., \$. *Journal of Hazardous Materials*. 1990;24:96.
- [73] LIMA AR. Construção de Nanoestruturas e Caracterização por SEM e RBS [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2008.
- [74] Hübner R. Revestimentos Protetores com Filmes de TiN e Multicamadas de Ti/Ti/TiN [Tese de Doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 1994.
- [75] Walls JM. Methods of surface analysis. Cambridge: Cambridge University Press; 1988.
- [76] Krug C. Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons [Dissertação de Mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2000.

[77] Gasparin AL, Oliveira RVB, Nunes RCR, Baumvol IJR. Dispositivo e método de medição de tensão normal entre dispositivos e substratos. INPI. Brasil: Patente de Invenção: 020110043597; 2011.

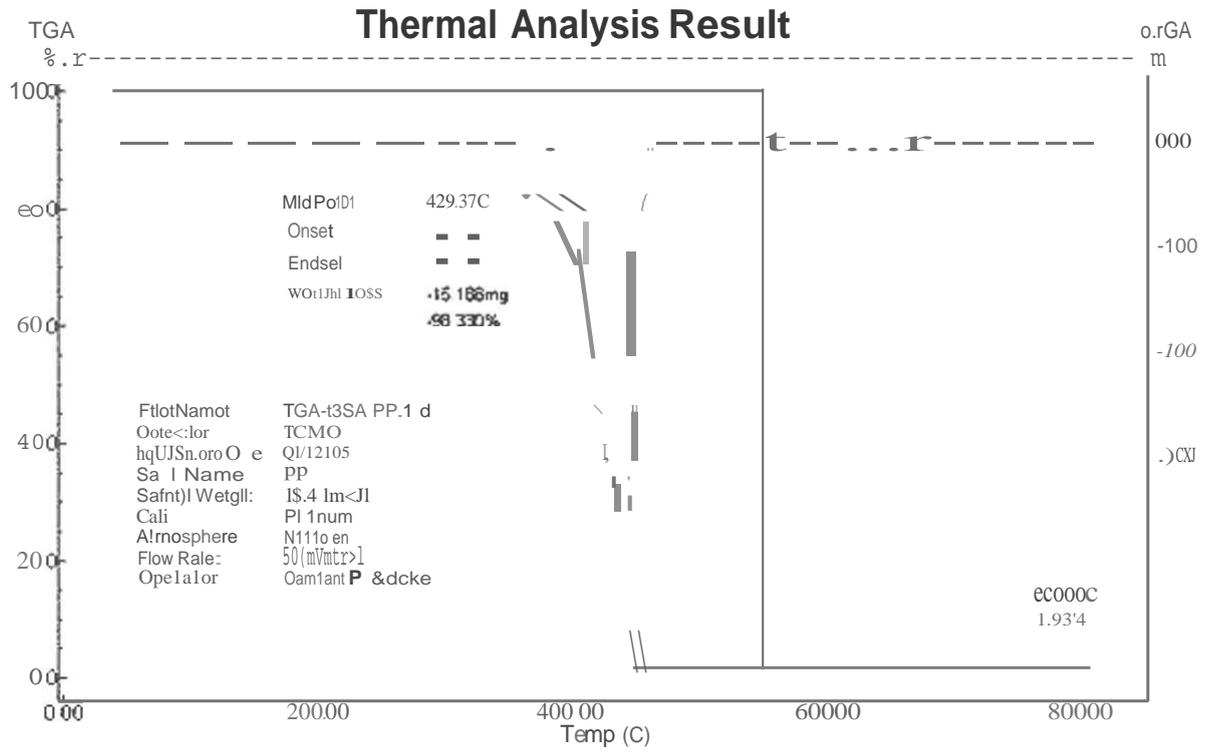
[78] Garbassi F, Occhiello E, Polato F. SURFACE EFFECT OF FLAME TREATMENTS ON POLYPROPYLENE. *Journal of Materials Science*. 1987;22:207-12.

[79] Farris S, Pozzoli S, Biagioni P, Duo L, Mancinelli S, Piergiovanni L. The fundamentals of flame treatment for the surface activation of polyolefin polymers - A review. *Polymer*. 2010;51:3591-605.

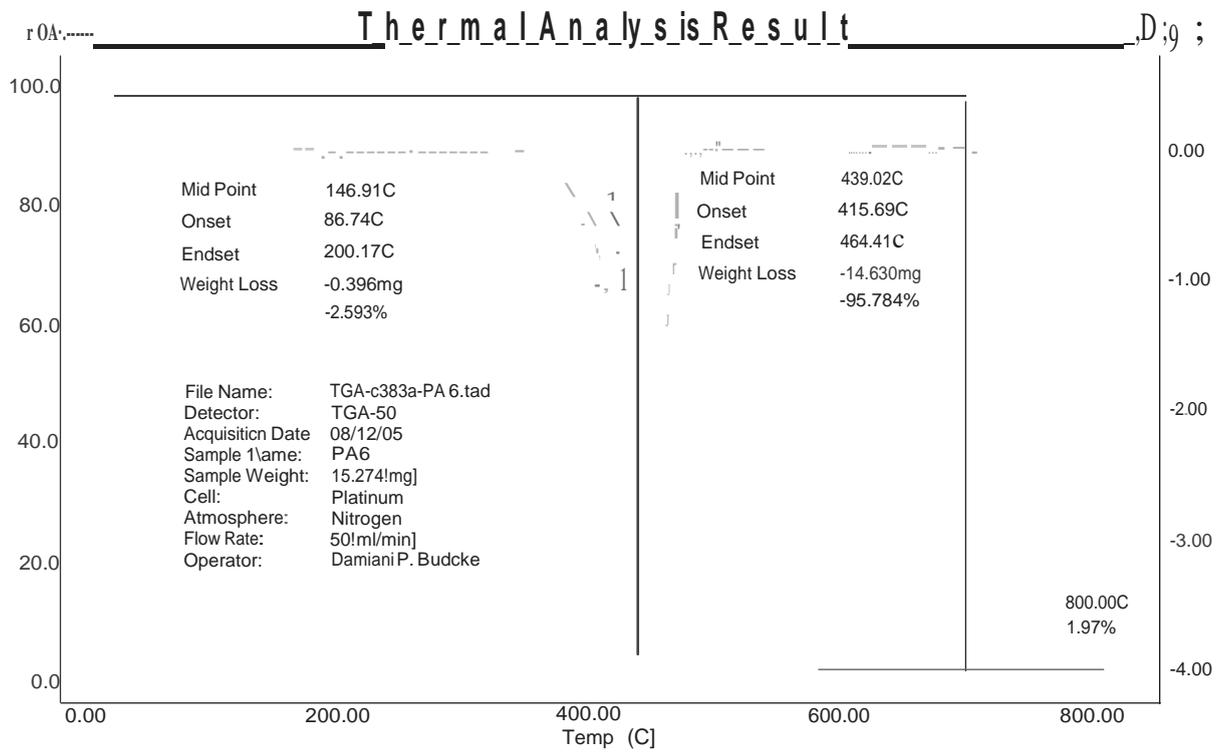
[80] Gasparin AL, Nunes RCR, Baumvol IJR, Umpierre AP, Giacomelli C. Adhesion measurement of Cu thin films on polyamide and polypropylene substrates. ICAM - 11th International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro: SBPMat; 2009.

[81] Drelich J, Chibowski E, Meng DD, Terpilowski K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter*. 2011;7:9804-28.

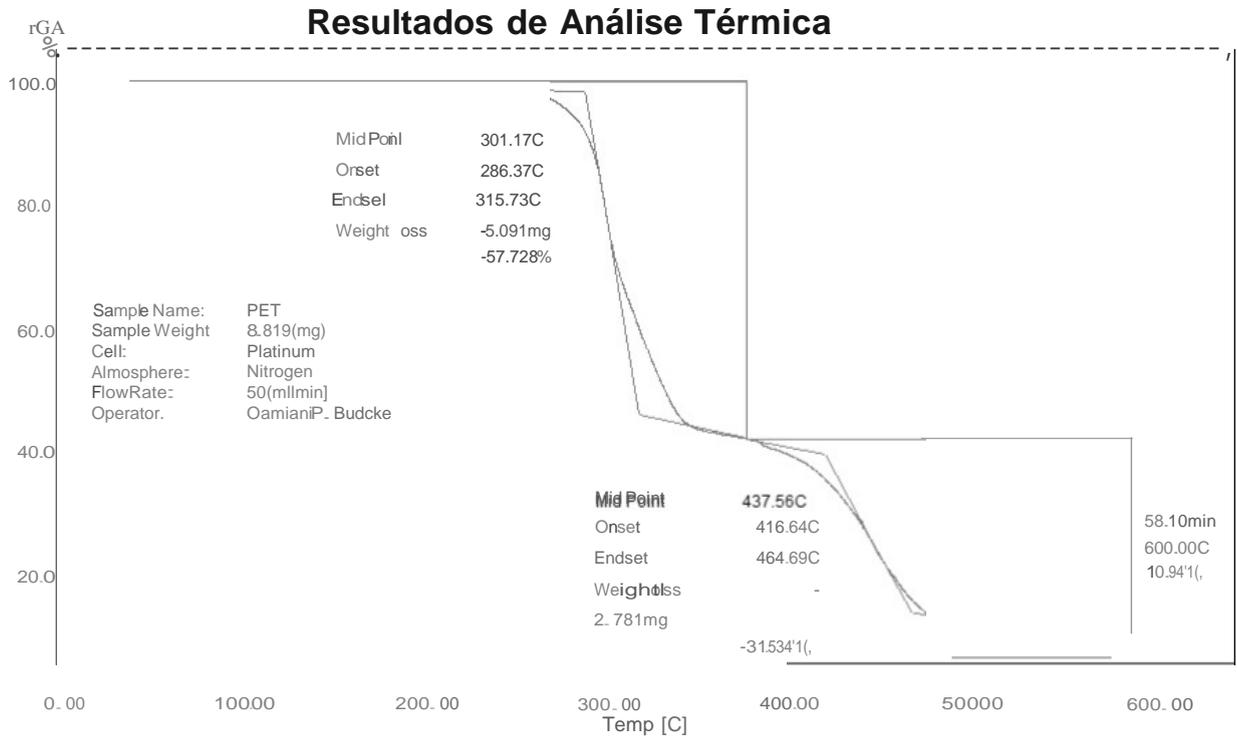
# ANEXO A. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PP.



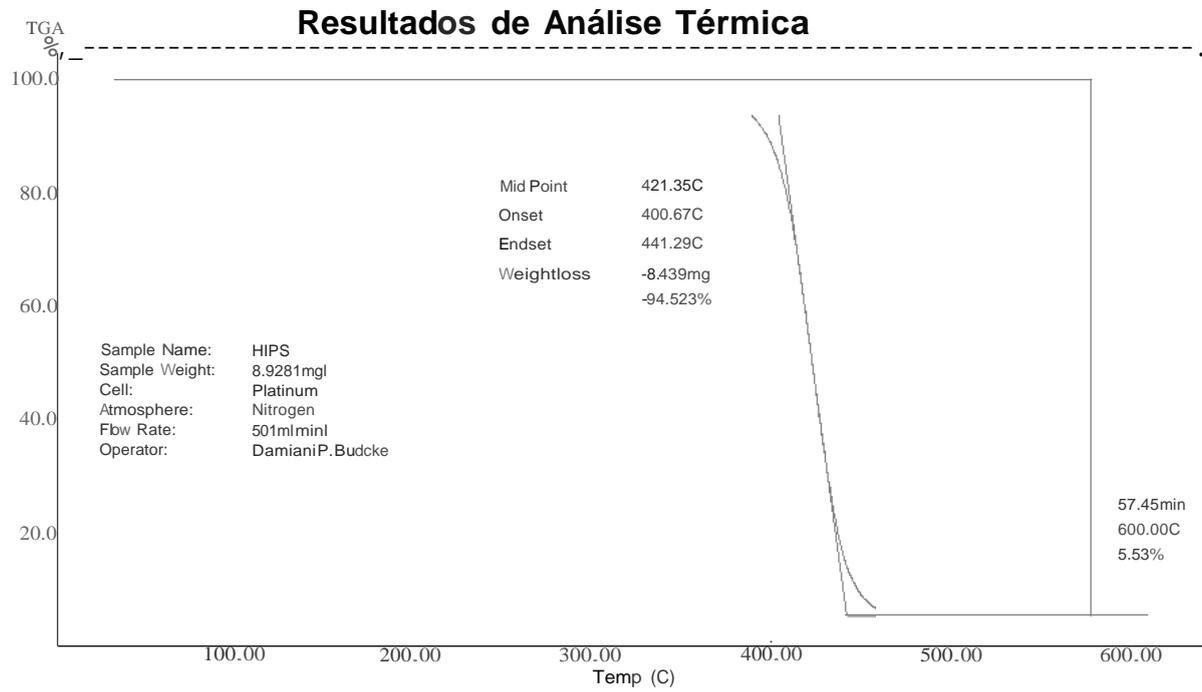
# ANEXO B. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PA 6.



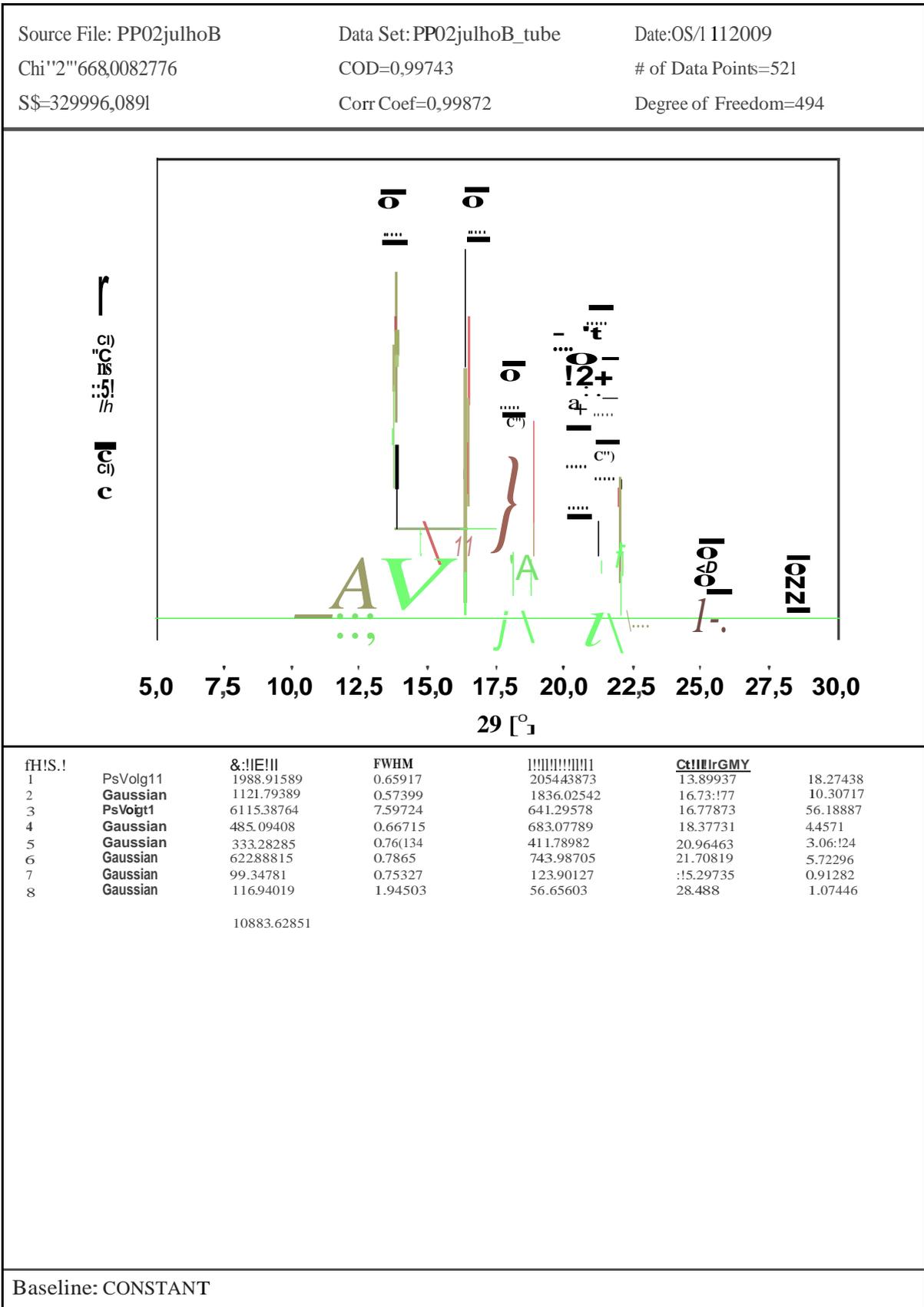
# ANEXO C. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE PET.



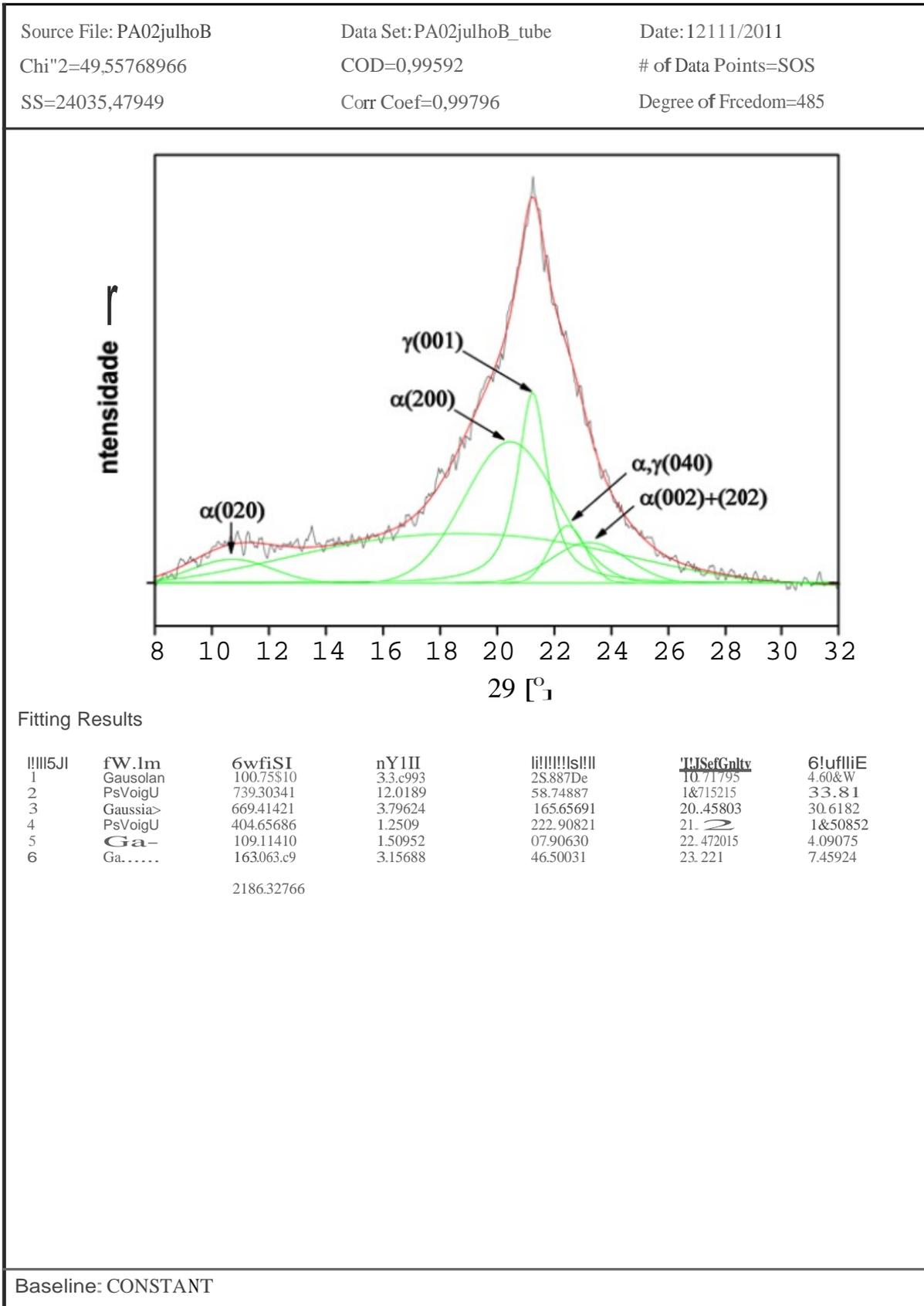
## ANEXO D. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO HIPS.



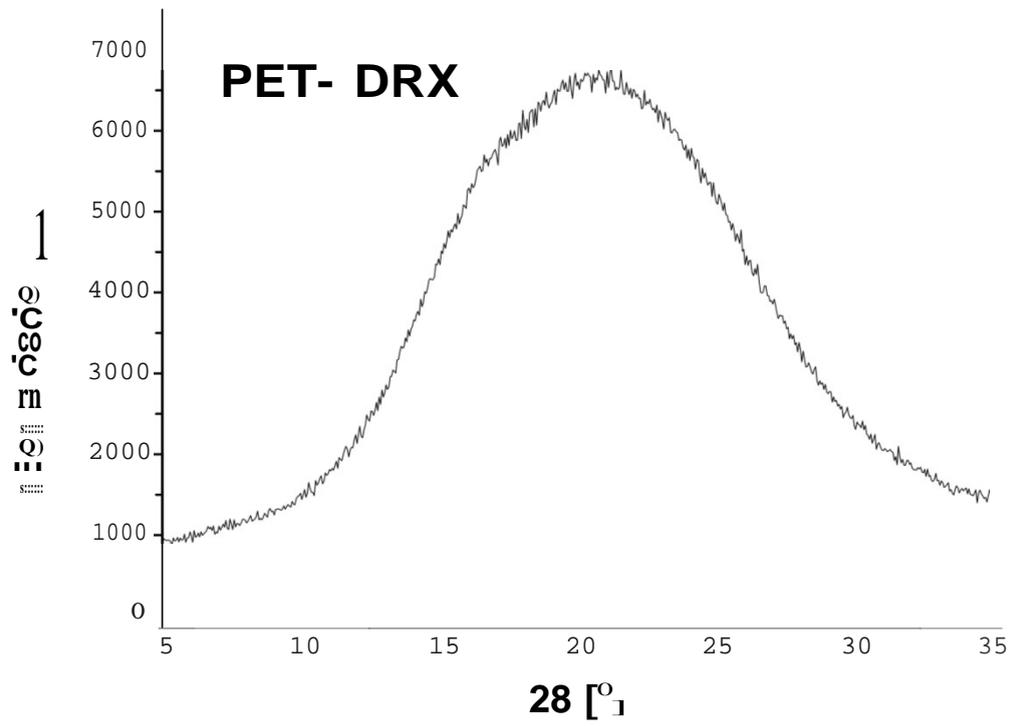
# ANEXO E. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X E AS FASES DO PP.



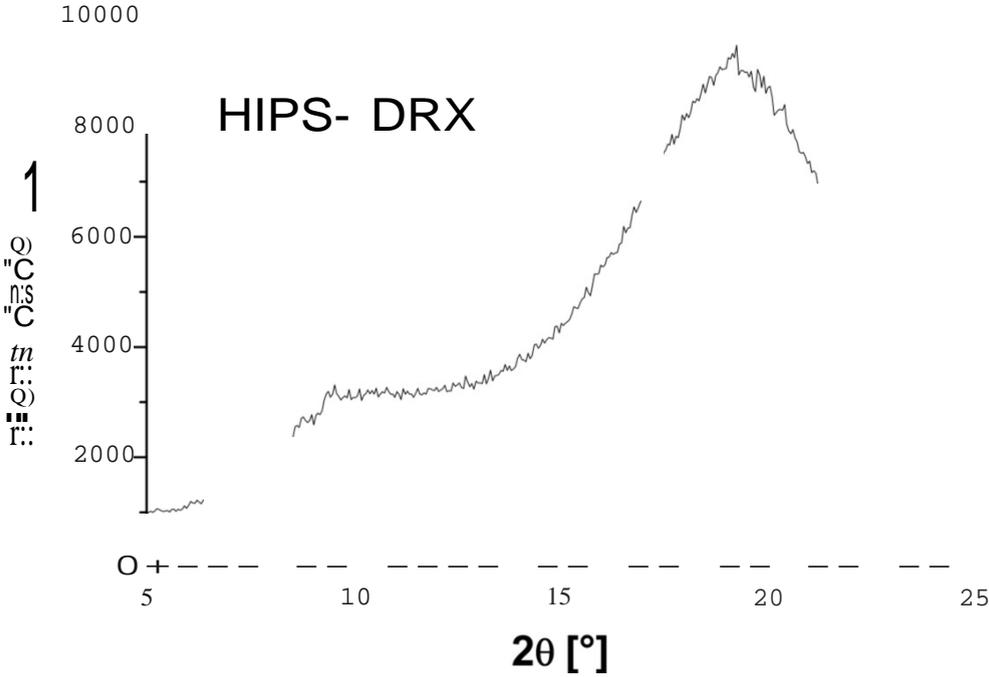
# ANEXO F. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X E AS FASES DA PA 6.



# ANEXO G. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO PET AMORFO.



ANEXO H. DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HIPS AMORFO.



## ANEXO I. ÂNGULO DE CONTATO E TENSÃO DE SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS POLIMÉRICOS.

Líquido de prova: ÁGUA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	93,04	65,99	130,67	75,55	37,64	81,28	78,48	38,41	90,06	96,16	34,12	123,57
2	96,34	65,63	135,49	79,47	40,92	81,50	77,47	41,58	90,59	96,84	37,42	129,74
3	97,67	65,75	133,19	79,60	36,60	76,94	81,05	39,90	93,13	89,67	37,04	128,84
4	101,18	64,37	127,42	80,33	37,28	80,44	82,38	49,34	90,66	99,13	33,29	126,71
5	101,43	69,40	133,06	82,59	34,03	80,13	79,81	49,36	88,98	94,80	33,94	127,42
Média (°)	97,93	66,23	131,97	79,51	37,29	80,06	79,84	43,72	90,68	95,32	35,16	127,26
Desvio-padrão (°)	3,51	1,88	3,06	2,54	2,47	1,83	1,96	5,26	1,52	3,53	1,92	2,38

Líquido de prova: FORMAMIDA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	75,85	61,49	111,64	61,14	32,86	63,55	62,33	44,70	59,51	79,12	19,06	91,70
2	78,67	56,74	112,15	63,09	32,33	54,40	62,68	41,86	58,33	74,76	18,20	93,79
3	84,72	49,60	106,03	65,90	30,43	51,72	60,41	28,23	60,50	73,94	19,00	100,33
4	85,18	46,95	118,69	63,23	33,01	54,30	61,98	24,38	59,07	74,31	19,65	96,47
5	85,01	64,12	111,76	64,24	34,18	46,26	62,02	27,51	57,88	74,01	15,22	98,92
Média (°)	81,89	55,78	112,05	63,52	32,56	54,05	61,88	33,34	59,06	75,23	18,23	96,24
Desvio-padrão (°)	4,34	7,40	4,49	1,74	1,37	6,26	0,87	9,25	1,02	2,20	1,76	3,56
$\gamma^p$ (mJ m <sup>-2</sup> )	2,92	19,38	0,14	8,97	42,19	4,54	7,86	34,36	0,68	2,25	37,34	1,56
$\gamma^d$ (mJ m <sup>-2</sup> )	16,88	17,68	9,89	21,47	16,52	34,60	23,85	19,94	41,53	22,83	23,27	24,86
$\gamma^T$ (mJ m <sup>-2</sup> )	19,80	37,06	10,03	30,44	58,71	39,14	31,71	54,30	42,21	25,08	60,61	26,42

## ANEXO J. ÂNGULO DE CONTATO E TENSÃO DE SUPERFÍCIE DO FILME DE COBRE.

Líquido de prova: ÁGUA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	119,22	110,44	144,8	95,62	112,5	140,96	94,3	98,8	126,53	105,67	85,79	115,27
2	119,11	109,74	136,7	96,08	114,79	-	96,98	90,37	121,75	100,04	84,43	115,41
3	114,15	106,66	148,26	105,49	118,52	-	95,68	92,1	126,33	101,91	77,25	109,63
4	112,58	112,31	143,78	96,72	119,02	147,8	93,7	89,32	127,27	95,46	86,1	117,99
5	106,89	111,74	140,75	103,79	113,42	147,39	96,5	93,15	108,63	102,33	84,66	113,75
Média (°)	114,39	110,18	142,86	99,54	115,65	145,38	95,43	92,75	122,1	101,08	83,65	114,41
Desvio-padrão (°)	5,13	2,21	4,36	4,71	2,97	3,84	1,4	3,7	7,84	3,74	3,65	3,08

Líquido de prova: FORMAMIDA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	101,54	88,86	126,92	82,16	83,76	-	82,27	80,8	98,43	88,32	68,99	84,99
2	91,03	87,72	129,92	84,09	79,37	-	78,28	79,34	104,57	87,73	70,37	92,41
3	91,61	88,12	122,66	85,43	82,73	121,41	80,84	81,36	90,12	90,47	69,68	88,56
4	94,49	88,5	131,23	82,82	81,93	124,74	79,74	79,96	93,77	90,16	71,5	98,87
5	94,47	87,71	126,82	84,01	85,38	116,91	80,91	77,36	99,04	83,27	69,86	98,42
Média (°)	94,63	88,18	127,51	83,7	82,63	121,02	80,41	79,76	97,19	87,99	70,08	92,65
Desvio-padrão (°)	4,18	0,5	3,32	1,26	2,23	3,93	1,49	1,55	5,5	2,89	0,94	6,07
$\gamma^p$ (mJ m <sup>-2</sup> )	0,14	0,15	0,07	2,63	0,91	1,05	3,88	5,47	0,22	3,2	8,48	0,04
$\gamma^d$ (mJ m <sup>-2</sup> )	15,96	20,32	3,99	16,17	34,58	8,7	16,38	14,77	19,15	12,69	17,67	18,38
$\gamma^T$ (mJ m <sup>-2</sup> )	16,1	20,47	4,06	18,8	35,49	9,75	20,26	20,24	19,37	15,89	26,15	18,42

**ANEXO K. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TENSÃO NORMAL DE ADESÃO ASTM X NOVO MÉTODOS.**

<b>MÉTODO</b>	<b>Normal</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Flambagem</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Lixada</b>	<b>Desvio-padrão</b>
<b>(ASTM)</b>	<b>(MPa)</b>					
<i>PP</i>	0,40	0,15	0,82	0,25	1,78	0,64
<i>PA 6</i>	3,03	0,81	4,52	1,18	3,76	1,05
<i>PET</i>	0,44	0,10	0,58	0,18	1,62	0,42
<i>HIPS</i>	3,31	0,95	6,59	1,15	5,44	0,82

<b>MÉTODO</b>	<b>Normal</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Flambagem</b>	<b>Desvio-padrão</b>	<b>Lixada</b>	<b>Desvio-padrão</b>
<b>(NOVO)</b>	<b>(MPa)</b>					
<i>PP</i>	0,39	0,05	2,20	0,17	10,96	2,40
<i>PA 6</i>	11,40	1,04	24,92	1,36	28,31	2,05
<i>PET</i>	9,78	0,73	20,76	1,41	8,95	2,70
<i>HIPS</i>	8,05	0,37	9,80	0,91	6,33	1,45

## ANEXO L. ÂNGULO DE CONTATO E TENSÃO DE SUPERFÍCIE DA REGIÃO DELAMINADA.

Líquido de prova: ÁGUA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	99,75	84,03	118,99	109,05	97,88	93,87	84,10	100,23	85,96	101,28	106,64	131,92
2	98,40	85,68	136,86	106,16	107,99	63,02	79,82	100,23	104,58	96,76	113,96	127,80
3	102,85	109,10	111,31	105,98	103,66	98,61	105,14	105,46	123,85	95,82	110,96	92,01
4	-	-	-	-	-	73,31	-	-	122,23	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Média (°)	100,33	92,94	122,39	107,06	103,18	82,20	89,69	101,97	109,16	97,95	110,52	117,24
Desvio-padrão (°)	2,28	14,02	13,11	1,72	5,07	16,86	13,55	3,02	17,76	2,92	3,68	21,95

Líquido de prova: FORMAMIDA

n.	PP N	PP F	PP L	PA 6 N	PA 6 F	PA 6 L	PET N	PET F	PET L	HIPS N	HIPS F	HIPS L
1	83,09	87,56	119,30	94,10	83,57	70,75	66,55	56,41	69,20	84,77	89,00	113,63
2	81,40	85,75	-	87,86	61,57	96,00	64,90	68,95	59,58	84,36	94,14	105,65
3	71,91	91,03	94,39	85,98	-	97,28	77,57	87,48	92,44	-	-	73,84
4	-	-	-	-	-	77,59	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Média (°)	78,80	88,11	106,85	89,31	72,57	85,41	69,67	70,95	73,74	84,57	91,57	97,71
Desvio-padrão (°)	6,03	2,68	17,61	4,25	15,56	13,28	6,89	15,63	16,89	0,29	3,63	21,05
$\gamma^p$ (mJ m <sup>-2</sup> )	1,07	9,65	0,16	0,96	0,36	20,97	3,61	0,00	0,67	3,84	0,44	0,07
$\gamma^d$ (mJ m <sup>-2</sup> )	23,23	7,00	9,10	16,10	26,00	3,42	24,31	37,34	42,12	13,84	16,37	14,67
$\gamma^T$ (mJ m <sup>-2</sup> )	24,30	16,65	9,26	17,06	26,36	24,39	27,92	37,34	42,79	17,68	16,81	14,74