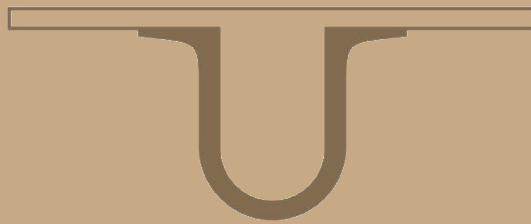




UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Daniel Gomes Rodrigues

**SELEÇÃO DE UM POLÍMERO ALTERNATIVO AO
ALUMÍNIO PARA PRODUÇÃO DE MOLDES
INDUSTRIAIS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica,
Especialidade de Produção e Projeto orientada pela Professora Doutora Ana Paula da
Fonseca Piedade e Engenheiro João Carlos Queimadela Bento apresentada à
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra**

fevereiro de 2019



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

FACULDADE
DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA

Seleção de um polímero alternativo ao alumínio para produção de moldes industriais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Selection of a polymer to replace aluminum in the production of industrial molds

Autor

Daniel Gomes Rodrigues

Orientadores

Ana Paula da Fonseca Piedade

João Carlos Queimadela Bento

Júri

| | |
|-------------------|---|
| Presidente | Professora Doutora Ana Paula B. Martins Amaro Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra |
| Orientador | Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra |
| Vogal | Professor Doutor Diogo Mariano Neto Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra |

Colaboração Institucional:



Ansell Portugal

Coimbra, fevereiro, 2019

“Há uma maneira de fazer isso melhor, encontre-a”

Thomas Edison

Aos meus pais.

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento e agradecimento.

Em primeiro lugar não posso deixar de agradecer aos meus pais pelo apoio e pelo esforço constante para me darem as melhores condições para atingir os meus objetivos.

A toda a equipa da Ansell Portugal que me recebeu e me ajudou ao longo destes últimos meses, dando-me exemplos de profissionalismo e bem-estar.

À Professora Doutora Ana Paula Piedade e ao Engenheiro João Bento pelo papel decisivo que desempenharam ao longo do desenvolvimento deste documento, tanto na qualidade de orientadores, auxiliando na definição do rumo a seguir como na qualidade de professores pela passagem de conhecimentos.

Aos Engenheiros Daniel Sousa e Manuel Martins pela ajuda e disponibilidade constante.

A toda a minha família, pela confiança e apoio, desde sempre.

A todos as amizades que este percurso académico me deu.

Não posso deixar de agradecer ao João, ao Boto, ao Hélder, ao Tiago, ao Xala, ao Luís, ao Ricardo, ao Filipe, ao Dani, ao Hélio, ao Stefan, à Cristina e a todos os meus amigos que muito me desencaminharam nesta vida académica, mas com os quais sempre poderei contar.

A todos um bem-haja.

Resumo

No contexto industrial da empresa Ansell Portugal, produtora de luvas para diversas aplicações, há um problema relacionado com a degradação precoce dos moldes metálicos, revestidos com PTFE, e que são utilizados como base de suporte das luvas não modificadas, designadas por *liners*, durante os procedimentos sofridos ao longo da linha de produção LP7. O objetivo inicial da presente dissertação é o de estudar a possibilidade de efetuar a substituição do atual molde metálico por um molde feito apenas em material polimérico.

Neste contexto, o estudo foi iniciado pela caracterização do molde metálico, com e sem revestimento, de modo a ter uma base de informação que permita efetuar a escolha fundamentada de um possível material substituto. A caracterização efetuada permitiu observar que a razão que induz a rápida degradação dos moldes é a corrosão do molde metálico, cujos produtos se acumulam na interface substrato/revestimento. Este fenómeno eletroquímico, que deveria ser evitado pela presença do revestimento de PTFE, tem como origem a passagem dos moldes pelos tanques com solução ácida e salina, sendo depois catalisada pela temperatura a que os moldes estão sujeitos nas etapas de passagem pelos fornos. O revestimento de PTFE não cumpre a sua função devido ao facto de não cobrir uniformemente o substrato metálico, deixando o substrato diretamente exposto aos ambientes químicos agressivos.

A caracterização efetuada demonstrou que, provavelmente, a melhor solução não será a substituição do tipo de molde utilizado, mas sim garantir que o revestimento cumpra a sua função. Tal poderá ser conseguido pela mudança do tipo de tecnologia utilizada para efetuar o revestimento ou por um controlo de qualidade mais eficiente. Apesar do estudo efetuado apontar para o facto de, no âmbito industrial da empresa, não haver uma necessidade premente na substituição do molde metálico foi ainda assim efetuado estudo de algumas propriedades de polímeros capazes de serem considerados como substitutos do molde metálico. Não tendo em consideração o fator económico os materiais seleccionados foram o politetrafluoroetileno (PTFE), e os materiais compósitos de matriz poli(éter éter cetona) (PEEK) reforçado com 30% de fibras de vibro (FEEK FV30) e com 30% de fibras de carbono (PEEK FC30).

Palavras-chave: Linha produção LP7, Molde metálico, Revestimento, Degradação precoce, Corrosão.

Abstract

In the Ansell Portugal industry, a manufacturer of gloves for various applications, there is a problem related to the early degradation of PTFE coated metal moulds, which are used as a support base for liners during the LP7 production line. The initial objective of this dissertation is to study the possibility of replacing the current metallic material of the mould with a polymeric or a polymeric based material.

Within this frame, the study was initiated by the characterization of the metallic mould, with and without coating, in order to have information that allows to make an informed choice of a possible substitute material. The characterization made it possible to observe that the reason that induces the rapid degradation of the moulds is the corrosion of the metallic material, whose products accumulate at the substrate / coating interface. This electrochemical phenomenon, which should be avoided by the presence of the PTFE coating, originates due to the passage of the moulds through the tanks with acidic and saline solution, and is then catalysed by the temperature at which the moulds are subjected in the furnaces. PTFE coating does not fulfil its function because it does not evenly cover the metal substrate, leaving it directly exposed to harsh chemical environments.

The characterization carried out showed that the best solution is probably not to replace the material used for the mould, but to ensure that the coating fulfils its function. This can be achieved by changing the type of technology used to coat the metallic material or by a more efficient quality control of the dipping process. Although the study carried out pointed out that, in the industrial scope of the company, there was no pressing need to replace the metallic mould, it was still carried out a study of some properties of polymers capable of being considered as substitutes. The materials selected were polytetrafluoroethylene (PTFE), poly (ether ether ketone) (PEEK) composite reinforced with 30% glass fibres (FEEK FV30) and 30% of carbon fibres (PEEK FC30).

Keywords LP7 production line, Metallic mould, Coating, Degradation, Corrosion.

Índice

| | |
|---|------|
| Índice de Figuras | ix |
| Índice de Tabelas | xi |
| Simbologia e Siglas | xiii |
| Simbologia..... | xiii |
| Siglas | xiii |
| Introdução..... | 1 |
| 1. Enquadramento teórico..... | 5 |
| 1.1. Moldes | 5 |
| 1.1.1. Corrosão em moldes metálicos..... | 6 |
| 1.1.2. Revestimento de moldes..... | 8 |
| 1.1.3. Polímero: revestimento ou maciço? | 10 |
| 2. Procedimentos experimentais..... | 13 |
| 2.1. Morfologia/topografia..... | 13 |
| 2.1.1. Microscopia ótica | 13 |
| 2.1.2. Microscopia de focagem infinita..... | 14 |
| 2.1.3. Microscopia eletrónica de varrimento | 14 |
| 2.2. Estrutura..... | 15 |
| 2.3. Propriedades Mecânicas | 16 |
| 2.3.1. Macro dureza | 16 |
| 2.3.2. Ultramicrodureza e módulo de elasticidade | 17 |
| 2.4. Adesão | 18 |
| 2.5. Coeficiente de atrito..... | 18 |
| 2.6. Análise térmica | 19 |
| 3. Resultados e discussão | 21 |
| 3.1. Caracterização física, química e mecânica dos moldes de alumínio | 21 |
| 3.1.1. Caracterização morfológica e topográfica..... | 21 |
| 3.1.2. Estrutura | 27 |
| 3.1.3. Propriedades mecânicas..... | 29 |
| 3.1.4. Adesão | 30 |
| 3.1.5. Coeficiente de Atrito | 31 |
| 3.2. Comparação dos polímeros substitutos com o alumínio..... | 33 |
| 3.2.1. Estrutura | 33 |
| 3.2.2. Avaliação das propriedades mecânicas | 34 |
| 3.2.3. Avaliação do coeficiente de atrito | 35 |
| 3.2.4. Análise térmica..... | 37 |
| Conclusões..... | 39 |
| Referências bibliográficas | 41 |
| ANEXO A | 45 |
| Processo produtivo da Ansell Portugal..... | 45 |

| | |
|---------------------------------|----|
| Processo produtivo da LP 7..... | 46 |
| ANEXO B..... | 51 |
| Fichas ICDD..... | 51 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 0.1. Molde novo (a), molde degradado (b), (c)..... | 2 |
| Figura 1.1. <i>Flowchart</i> da linha LP7..... | 5 |
| Figura 1.2. Mecanismo de corrosão por pite (Leidheiser, 1987)..... | 8 |
| Figura 1.3. Exemplo de um mecanismo de <i>dipping</i> (CHIRINOS & GUEDES, 1998)..... | 9 |
| Figura 1.4. Temperaturas máximas de utilização de alguns materiais (adaptado de (Crawford, 1998))..... | 10 |
| Figura 1.5. Classificação dos polímeros consoante o desempenho (SANT'ANNA & WIEBECK, 2006). | 11 |
| Figura 2.1. Zona de obtenção de amostras. | 13 |
| Figura 2.2. Esquema representativo da SEM (Nixon, 1969)..... | 15 |
| Figura 2.3. Medida de dureza segundo Vickers (Herrmann, 2011). | 17 |
| Figura 2.4. Esquema de um ensaio pino-disco (Kennedy et al., 2015). | 19 |
| Figura 3.1. Micrografia ótica da superfície de um molde novo revestido..... | 21 |
| Figura 3.2. Reconstituição 3D da superfície por IFM. | 22 |
| Figura 3.3. Perfil de rugosidade da amostra analisada por IFM..... | 23 |
| Figura 3.4. Moldes revestidos com PTFE: novo (1), pouco usado (2) e muito usado (3)... | 24 |
| Figura 3.5. Micrografia do molde novo com revestimento de PTFE (a) e respetivos espectros EDS com a composição química elementar semi-quantitativa dos locais analisados e indicados na micrografia: b) <i>spectrum</i> 1 (modo pontual), c) <i>spectrum</i> 2 (modo área) e d) <i>spectrum</i> 3 (modo pontual). | 25 |
| Figura 3.6. a) Micrografia do molde revestido com PTFE e com pouco uso, b) ampliação da zona interior da picada, c) espectro EDS da área indicada em (b). | 25 |
| Figura 3.7. Análise por SEM da rutura do revestimento. | 26 |
| Figura 3.8. Micrografia do revestimento de PTFE (a) e do filamento (b) e respetivo espectro EDS da zona indicada..... | 27 |
| Figura 3.9. Difractogramas a) molde metálico, b) PTFE maciço, c) revestimento do molde. | 28 |
| Figura 3.10. Avaliação microscópica das falhas resultantes dos ensaios de indentação deslizante. | 30 |
| Figura 3.11. Gráfico relativo ao ensaio pino disco onde consta o coeficiente de atrito por ciclo. | 31 |
| Figura 3.12. Observação ao microscópio da pista causado pela esfera de Viton® na superfície revestida de um molde novo..... | 32 |
| Figura 3.13. Difractogramas dos compósitos a) PEEK FV30 e b) PEEK FC30..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.14. Gráficos relativos aos ensaios de pino disco para cada amostra..... | 36 |
| Figura 3.15. Observação em microscopia ótica da superfície de PEEK VF30 (a), PEEK CF30 (b) e PTFE (c) após o ensaio pino-disco. | 37 |
| Figura 3.16. Traços termogravimétricos das amostras de PEEK CF30 (a), VF30 (b)..... | 38 |
| Figura A.1. Exemplo de um <i>liner</i> | 45 |
| Figura A.2. Luvas produzidas na zona <i>PVC</i> | 46 |
| Figura A.3. <i>Liners</i> calçados nos moldes. | 47 |
| Figura A.4. Mergulho em tanque de ácido..... | 47 |
| Figura A.5. Estufa intermédia. | 47 |
| Figura A.6. Mergulho em tanque com o primeiro revestimento. | 48 |
| Figura A.7. Mergulho em tanque com o segundo revestimento. | 48 |
| Figura A.8. Tanque com sal. | 49 |
| Figura A.9. Tanques com água corrente. | 49 |
| Figura A.10. Remoção das luvas..... | 50 |
| Figura B.1. Ficha ICDD do Al ₈₅ | 51 |
| Figura B.2. Ficha ICDD do CuCl..... | 51 |
| Figura B.3. Ficha ICDD do PTFE..... | 52 |
| Figura B.4. Ficha ICDD do PEEK. | 52 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1. Parâmetros da rugosidade superficial de um molde novo de alumínio revestido com PTFE..... | 24 |
| Tabela 3.2. Dureza <i>Vickers</i> das amostras analisadas..... | 29 |
| Tabela 3.3. Dureza <i>Vickers</i> das amostras analisadas..... | 35 |

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

E – Módulo de Elasticidade

Hv – Dureza Vickers

Ra – Rugosidade média

Rp – Altura do maior pico do material

Rq – Rugosidade média quadrática

Rv – Profundidade máxima da depressão na rugosidade

Rz – Valor máximo de altura pico/depressão na rugosidade

Siglas

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

ICDD – *International Centre for Diffraction Data*

IFM – Microscopia de Focagem Infinita

LP – Linha de Produção

PEEK – poli(éter éter cetona)

PTFE – Politetrafluoretileno

SEM – Microscopia Eletrónica de varrimento

INTRODUÇÃO

A presente dissertação foi elaborada no decorrer do estágio curricular na empresa Ansell Portugal. A decisão deste modelo de dissertação para obtenção de grau de mestrado prende-se com o desejo de iniciar o contacto com o mundo industrial.

A Ansell é uma multinacional australiana, líder de mercado na área de segurança, que produz e desenvolve diversos produtos que podem ser distribuídos em três grandes categorias: Indústria, Clínica e Descartáveis.

O grupo Ansell está estruturado em quatro áreas geográficas: Europa, Médio Oriente e África, Ásia e Pacífico, América Latina e Caraíbas e América do Norte, empregando ao todo mais de 14.000 pessoas repartidas em várias fábricas e com centros de distribuição espalhados em todos os continentes.

A Ansell Portugal, sediada em Vila Nova de Poiares, está integrada no Grupo Ansell e iniciou a sua atividade em 1990, com a denominação de Franco Manufacturas de Luvas, Lda. empregando 53 trabalhadores e com capacidade produtiva anual de 1,8 milhões de pares de luvas.

Em 1996, a empresa foi adquirida pela multinacional London International Group apresentando-se com 167 colaboradores e capacidade produtiva diária de 43.000 pares de luvas.

Entre 2001 e 2003 várias mudanças importantes aconteceram, tais como a aquisição de 30 máquinas de tricotar, diversificando assim os produtos fabricados e, a mais importante, a compra da empresa pela multinacional francesa, Comasec SAS. Após esta aquisição a empresa passou a designar-se Marigold Industrial Portugal e o número de colaboradores subiu para 212.

Entre 2004 e 2007, a empresa foi adquirindo várias máquinas, principalmente de tricotagem, tendo mesmo, em 2006, entrado em funcionamento um novo edifício com secção de tricotagem e costura. Como consequência, em 2007 a empresa contava com 243 trabalhadores e com capacidade produtiva anual de 5.000.000 de pares de luvas.

Em 2012, ocorreu a última alteração de nome da empresa para a atual Ansell Portugal, devido a compra do grupo Comasec SAS pelo grupo Ansell.

A última grande evolução foi a inauguração da linha de produção LP7, o que permitiu à Ansell aumentar a sua produção anual de par de luvas, e empregando hoje cerca de 350 pessoas.

Uma observação detalhada do funcionamento da linha de produção LP7 permitiu ver que os moldes de alumínio revestidos com politetrafluoretileno (PTFE) utilizados como suportes das luvas durante o processo a que estão sujeitas apresentavam, após alguns ciclos de produção, defeitos que se iam agravando com o número de ciclos (Figura 0.1). Ao fim de cerca de 2.000 ciclos os moldes ficam inutilizados.



Figura 0.1. Molde novo (a), molde degradado (b), (c).

Neste enquadramento industrial, o objetivo principal desta dissertação, é o da caracterização física, química e mecânica dos moldes de alumínio utilizados na linha LP7, de modo a tentar entender a origem da degradação do molde. Numa segunda etapa, serão caracterizados alguns polímeros de modo a tentar selecionar um que possa substituir o molde de alumínio. Por este motivo as propriedades/características deverão ser, no mínimo, idênticas às do molde de alumínio.

A presente dissertação encontra-se organizada em três capítulos, para além desta introdução em que se apresenta o enquadramento do tema assim como os objetivos a serem desenvolvidos ao longo deste estudo. No primeiro capítulo é feito o enquadramento teórico necessário para a compreensão de alguns aspetos importantes para o presente estudo. O segundo capítulo apresenta uma breve sinopse sobre a metodologia e técnicas utilizadas para

a caracterização dos moldes de alumínio assim como dos possíveis polímeros substitutos. No terceiro capítulo são apresentados os resultados dos procedimentos anteriormente descritos, e discutidas as diferentes propriedades dos moldes em estudo nesta dissertação. A dissertação termina com a compilação das conclusões a partir de todo o trabalho realizado, bem como a lista das referências bibliográficas consultadas.

1. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos necessários a uma melhor compreensão do problema de degradação dos moldes utilizados na Ansell Portugal. Para tal, é efetuada uma breve revisão sobre os moldes de alumínio, possíveis problemas de corrosão e o processo de revestimento dos mesmos com polímero.

A Figura 1.1 apresenta o *flowchart* do processo da linha LP7, cuja a descrição detalhada, se encontra no Anexo A. Na Figura 1.1 são também identificadas as etapas que, eventualmente, podem contribuir para uma degradação dos moldes de alumínio.

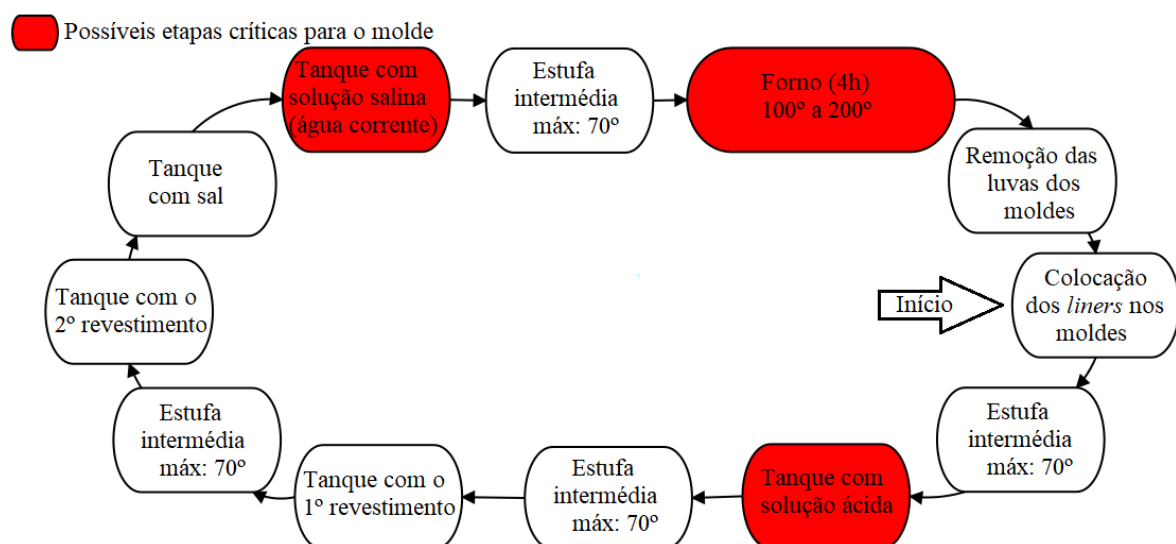


Figura 1.1. Flowchart da linha LP7.

1.1. Moldes

Os moldes, que por vezes são designados por formas, são o suporte físico sobre os quais as luvas são colocadas e que as sustenta durante o processo da sua modificação. Moldes limpos, com revestimento uniforme e sem degradação são essenciais para garantir a reprodutibilidade do produto final.

Muitos materiais já foram e são usados para fazer moldes, entre os quais se podem destacar o vidro, materiais cerâmicos, polímeros, alumínio, aço inoxidável, madeira e gesso (Hill, 2018). O material deve apresentar um conjunto de propriedades/características de modo a poder desempenhar, com eficácia, a suas funções. Em primeiro lugar deve ser

capaz de ser moldado na geometria desejada e, simultaneamente, apresentar resistência mecânica, e à abrasão, compatíveis com a aplicação. Considerando todas as etapas da linha de produção, também a resistência térmica, bem como a reatividade em soluções de diferente força iônica e pH devem ser tidos em consideração. Com efeito, materiais com baixo coeficiente de expansão térmica serão mais fáceis de montar com segurança na linha de produção, pois não estarão sujeitos a ciclos de expansão/contração quando os moldes passam pelas zonas quentes e frias do ciclo de produção. Moldes para produção contínua também devem ser limpos repetidamente sem que este procedimento promova alteração das propriedades/características da sua superfície (Hill, 2018).

O alumínio e suas ligas têm vantagens em relação a outros materiais, pois apresentam baixa densidade, resistência mecânica apropriada e não são afetados pelos choques térmicos. Em contrapartida, apresentam uma percentagem de deformação elevada quando comparada com a de outros metais ou cerâmicos, o que pode constituir um problema, dado que o molde deformado já não poderá voltar a ser utilizado na linha de produção. A corrosão é outro fator negativo a ser considerado, especialmente se os moldes forem mergulhados em soluções ácidas, básicas ou contendo íons cloreto (Blackley, 1997).

Os moldes em polímero têm sido usados ocasionalmente, pois apresentam como pontos fortes o facto de poderem ser moldados em geometrias complexas e serem menos densos que os materiais metálicos. Embora os polímeros designados como técnicos apresentem uma boa resistência à deformação comparada com a dos polímeros não técnicos, a sua resistência térmica ainda é inferior à do aço ou vidro quando submetidos a ciclos de aquecimento/arrefecimento ao longo da linha de produção. Apresentam ainda o inconveniente de serem pouco resistentes à deformação plástica e poderem sofrer danos com facilidade (Hill, 2018).

1.1.1. Corrosão em moldes metálicos

A corrosão é definida como a reação, química ou eletroquímica, entre um material com o meio envolvente e que causa a deterioração do material (Fontana, 1987). O fenómeno de corrosão pode ocorrer em soluções eletrolíticas alcalinas neutras ou ácidas. Quando um metal é imerso numa solução eletrolítica há transferência de eletrões entre duas áreas distintas do metal. A área do metal que está a perder eletrões, e a sofrer oxidação, é

designada por ânodo e a área onde os eletrões são consumidos na reação de redução é designada por cátodo. O movimento dos eletrões do ânodo para o cátodo, estabelece uma diferença de potencial formando um circuito elétrico. Os eletrões fluem através do metal do ânodo para o cátodo e os iões difundem-se através da solução, em particular iões e solutos carregados positivamente, que fluem da solução eletrolítica para o cátodo, onde são reduzidos por eletrões (Schweitzer, 2013).

Normalmente, designa-se por corrosão a oxidação não desejada de um metal. Este fenómeno, de natureza química, pode causar danos em quase todos os setores da atividade humana nomeadamente no setor económico, devido à inutilização de componentes industriais (Trethewey & Chamberlain, 1995).

O alumínio e suas ligas podem apresentar uma relativa resistência à corrosão, sendo esta atribuída à rápida formação de uma capa protetora de óxido de alumínio, alumina (Al_2O_3), sobre a sua superfície, o designado fenómeno de passivação. No entanto este óxido pode ser atacado em meios agressivos, tais como, soluções ácidas, básicas ou eletrólitos contendo iões cloreto. Neste caso, ocorre a formação de cloretos de alumínio que diminuem a capacidade do filme de óxido em proteger o metal contra a corrosão (Epstein, Smallfield, Guan, & Fahlman, 1999). A corrosão por picada é a principal forma de corrosão de componentes fabricados em ligas de alumínio, e pode desenvolver-se mesmo que os componentes tenham sido revestidos, nos casos em que o revestimento não apresente as propriedades adequadas à corrosividade do meio. O mecanismo associado à corrosão por picada é um fenómeno de considerável complexidade e não é completamente conhecido. Normalmente, dá-se por duas fases distintas designadas como iniciação e propagação. Inicialmente há adsorção de iões cloreto na superfície do filme de óxido, o que vai originar uma rutura do filme em pontos de maior fragilidade química. Na região onde ocorreu quebra do filme, o oxigénio presente no meio é reduzido em regiões catódicas da superfície e o alumínio sofre oxidação. Na Figura 1.2 é apresentado um esquema ilustrativo da corrosão por picada no alumínio, pela ação de iões cloreto.

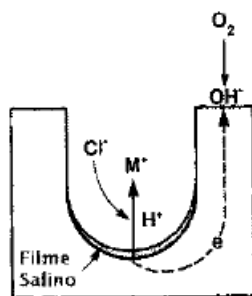
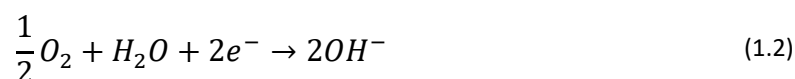


Figura 1.2. Mecanismo de corrosão por pite (Leidheiser, 1987).

Na base da picada o meio é ácido, ocorrendo a reação anódica (1.1). O alumínio que rodeia esta zona adquire um carácter catódico onde se dá a reação catódica (1.2).



O produto da corrosão é constituído por $Al(OH)_3$ ou Al_2O_3 que se deposita na superfície do alumínio, formando um precipitado branco (Schweitzer, 2013)(Brett, 1992).

Atualmente, um dos processos utilizados para a prevenção dos fenómenos de corrosão é através da modificação da superfície do material metálico com revestimentos protetores (Trethewey & Chamberlain, 1995).

1.1.2. Revestimento de moldes

Um dos procedimentos a adotar na proteção de materiais metálicos contra a corrosão passa por efetuar um revestimento com um material polimérico. Estes revestimentos limitam a difusão de agentes corrosivos como a água, oxigénio e distintos iões até ao substrato metálico reduzindo a corrosão. O tipo de revestimento deve ser escolhido tendo em consideração as propriedades/características do próprio revestimento, tipo de substrato, a existência ou não de tratamento superficial e do tipo de interface metal/revestimento (Mišković-Stanković, Stanić, & Dražić, 1999).

O PTFE é um polímero auto lubrificante, com baixo coeficiente de atrito, quase totalmente cristalino e com excelentes propriedades que o distinguem dos outros polímeros termoplásticos (AYEL, 1997). É um polímero resistente a praticamente todo o tipo de reagentes químicos e possui temperaturas de utilização das mais elevadas dentro da classe

dos materiais poliméricos. Este conjunto de propriedades são a razão pela qual ele é utilizado no revestimento de moldes de alumínio (Escobar, 2013).

Normalmente, estes revestimentos são aplicados por processos de imersão, também designados por *dipping*. É um processo utilizado desde há bastante tempo e que permite o revestimento dos materiais através da deposição de uma camada de líquido (Relot, 2008). A simplicidade do processo explica a sua vasta utilização em diferentes aplicações e a sua automatização permitiu expandir a sua utilização em vários setores da indústria. Este processo pode ter várias finalidades como simplesmente decorar certas peças ou revestir objetos afim de os proteger de determinado ambiente externo.

O processo de imersão consiste no mergulho de um molde num tanque que contém um material no estado líquido de modo a que o material base fique revestido uniformemente pelo líquido. O molde é mergulhado no fluído, a uma velocidade predefinida, sendo que na indústria o mergulho é feito através de sistemas mecânicos, conforme exemplificado na Figura 1.3. Após a remoção do molde pode, ou não, haver uma etapa em que são efetuados movimentos de rotação para homogeneizar a espessura da camada de composto líquido extraído.

Os materiais dos moldes, bem como as temperaturas a que o mesmo estará sujeito durante o seu ciclo de vida, irão determinar qual o tipo de material a utilizar no processo de revestimento por imersão (Relot, 2008). No caso dos moldes de alumínio da Ansell que vão ser objeto de estudo nesta dissertação, o revestimento é PTFE e sabe-se que a aplicação do mesmo é feita mergulhando três vezes o molde no PTFE líquido.

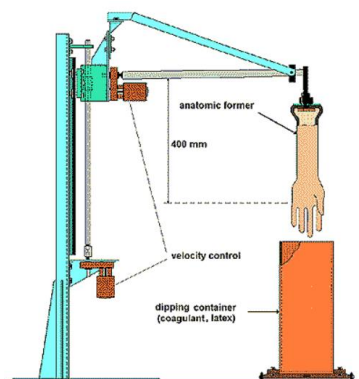


Figura 1.3. Exemplo de um mecanismo de *dipping* (Chirinos & Guedes, 1998).

1.1.3. Polímero: revestimento ou maciço?

Uma das soluções a considerar, quando se pretende substituir moldes de materiais metálicos revestidos com polímero, é a de utilizar um molde feito em material polimérico. Com efeito, dada a constante evolução não só na síntese como no processamento de polímeros de engenharia, as empresas têm vindo, sempre que possível, a efetuar essa substituição. Para peças técnicas em muitos casos, a substituição de metais por polímeros não só é possível como se torna vantajoso devido a algumas propriedades tais como uma baixa densidade, melhor acabamento superficial em peças moldadas, melhor resistência a vários tipos de reagentes químicos e também à corrosão, e, em alguns casos, possibilidade de redução de custo final (Sant'Anna & Wiebeck, 2006).

Apesar de os polímeros poderem ser considerados como alternativa aos metais, é sempre necessário ter em consideração a aplicação final. Deste modo, uma das grandes desvantagens associadas ao uso de materiais poliméricos é a sua baixa gama de temperaturas de utilização, quando comparada com a dos metais. Na Figura 1.4 estão representados os valores de temperatura máxima de utilização de alguns polímeros.

| Material | Temperatura Máxima Operação (°C) | Material | Temperatura Máxima Operação (°C) |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| ABS | 70 | Polyimide | 260 |
| Acetal (homopolymer) | 85 | Polyphenylene sulfide | 150 |
| Acetal (copolymer) | 90 | Polypropylene | 100 |
| Acrylic | 50 | Polysulphone | 170 |
| Cellulose acetate | 60 | Polystyrene | 50 |
| CAB | 60 | Polythene (LD) | 50 |
| Epoxy | 130 | Polythene (HD) | 55 |
| Modified PPO | 120 | PTFE | 250 |
| Nylon 66 | 90 | PVC (rigid) | 50 |
| Nylon 66 (33% glass) | 100 | PVC (flexible) | 50 |
| PEEK | 204 | SAN | 60 |
| PEEK (30% carbon) | 255 | DMC (polyester) | 130 |
| PET | 110 | SMC (polyester) | 130 |
| PET (36% glass) | 150 | Polystyrene foam | - |
| Phenolic (glass filled) | 185 | PU foam | - |
| Polyamide-imide | 210 | Stainless steel | 800 |
| Polycarbonate | 125 | Nickel chrome alloy | 900 |
| Polyester | - | Zinc | - |
| Polyetherimide | 170 | Copper | - |
| Polyethersulphone | 180 | | |

Figura 1.4. Temperaturas máximas de utilização de alguns materiais (adaptado de (Crawford, 1998)).

Nesta dissertação algumas propriedades/características de materiais poliméricos serão comparados com as dos moldes de alumínio revestido, afim de aferir a sua capacidade como potencial substituto de moldes metálicos. De acordo com a Figura 1.5, e tendo em consideração que o PTFE é o padrão com o qual queremos comparar os moldes revestidos, vão ser testados o PTFE e o poli(éter éter cetona) (PEEK). Ambos os polímeros são considerados de elevado desempenho tecnológico. No entanto, deve ser tido em consideração que o custo é muitas vezes um fator preponderante na escolha de um material em detrimento de outro. Este fator não será tido em consideração na escolha do polímero a ser estudado como possível substituto.

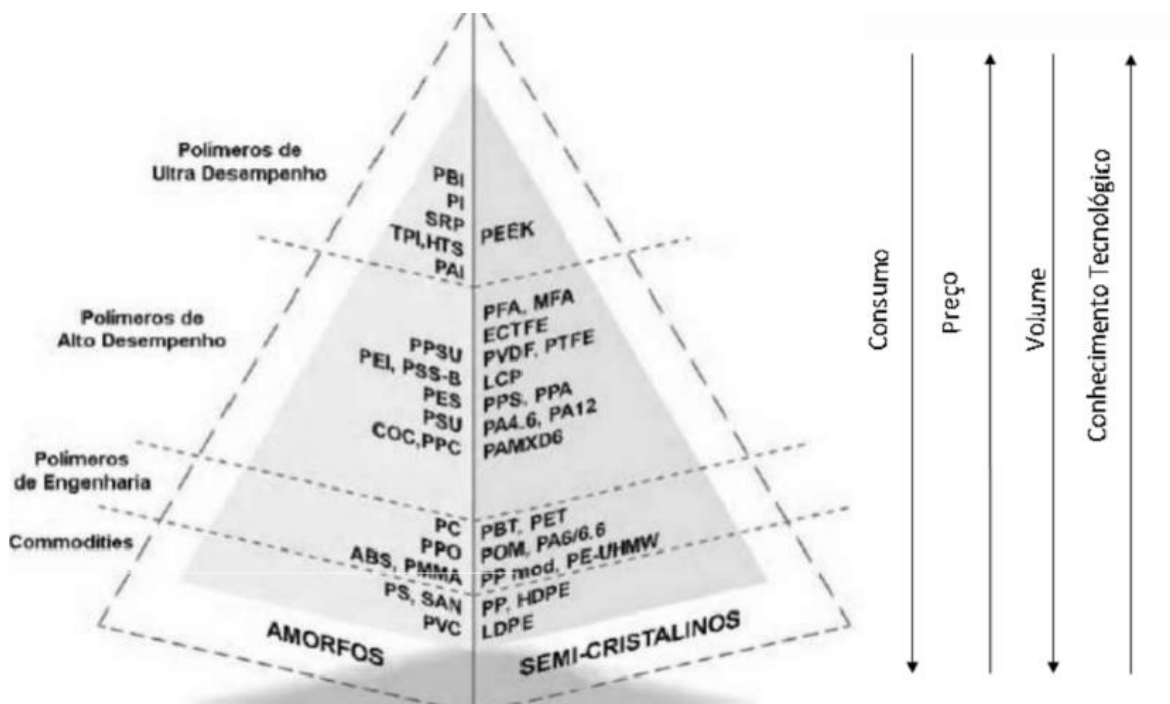


Figura 1.5. Classificação dos polímeros consoante o desempenho (Sant'Anna & Wiebeck, 2006).

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo está descrita a metodologia utilizada para estudar o molde em alumínio assim como os polímeros candidatos. São descritos os processos e as condições em que foram feitos.

Numa primeira fase foram preparadas as amostras com o objetivo de se estudar a morfologia, dureza, desgaste e corrosão das mesmas. Os moldes de alumínio têm uma geometria complexa (em forma de mão) o que dificulta a obtenção de amostras com superfícies completamente planas. Foram retiradas amostras nas partes mais planas possíveis dos moldes, como se pode verificar na Figura 2.1. As amostras foram retiradas de moldes novos, com pouco uso e degradados.



Figura 2.1. Zona de obtenção de amostras.

Algumas amostras foram imersas em solução ácida (igual a do tanque de ácido da LP7), outras em solução salina (igual a do tanque com água corrente da LP7) e outras foram imersas nas duas soluções consecutivamente de maneira a tentar reproduzir o que acontece na linha de produção LP7.

2.1. Morfologia/topografia

2.1.1. Microscopia ótica

O objetivo da microscopia é a obtenção de imagens ampliadas de um objeto, que nos permitam distinguir detalhes não revelados por macro análise (Mannheimer, 2002). O

equipamento utilizado foi um microscópio ótico de marca ZEISS e modelo AXIOLAB, existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, com diferentes lentes objetivas e aquisição de imagens digitais por recurso a uma câmara SONY CCD-IRIS.

2.1.2. Microscopia de focagem infinita

A microscopia de focagem infinita (IFM) consiste num dispositivo ótico, que utiliza um laser, e que permite a obtenção de uma imagem tridimensional a partir de um grande número de imagens que foram adquiridas desde o plano mais baixo da amostra até ao mais alto. Isto leva a uma imagem nítida e a uma reconstrução da superfície, onde existe um valor de altura para cada ponto. A IFM permite capturar imagens com uma resolução lateral até 400 nm e uma resolução vertical até 20 nm (Schroettner, Schmied, & Scherer, 2006).

A IFM foi efetuada pelo equipamento ALICONA INFINTEFOCUS.

2.1.3. Microscopia eletrónica de varrimento

O microscópio eletrónico de varrimento utiliza um feixe de eletrões, emitido por um canhão de eletrões e, ao longo da coluna, lentes eletromagnéticas permitem focar o feixe sobre a amostra. A interação entre os eletrões e a amostra vão provocar, entre outros fenómenos, a ejeção de eletrões secundários com baixa energia que são depois detetados e convertidos em sinal elétrico. Este processo é realizado em cada ponto da amostra. O conjunto dos sinais permite fornecer uma imagem da morfologia da superfície em análise, devendo esta ser eletricamente condutora. A Figura 2.2 apresenta um esquema representativo deste tipo de microscópio (Nixon, 1969).

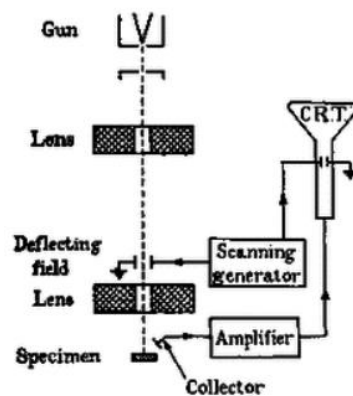


Figura 2.2. Esquema representativo da SEM (Nixon, 1969).

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica frequentemente associada a microscopia eletrônica de varrimento (SEM). O detetor de EDS contém um cristal combinado de silício e lítio que é transparente aos raios X característicos, emitidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra. Como a energia dos raios X emitidos é característica do elemento químico que o emitiu, a técnica de EDS permite a identificação dos elementos presentes na superfície em análise. Esta técnica pode ainda fornecer informação, geralmente semi-quantitativa, sobre a composição química elementar. O conjunto SEM/EDS é uma importante ferramenta na caracterização morfológica e química de materiais sólidos (Samora, 2014).

Neste trabalho a caracterização em SEM foi efetuada com recurso ao equipamento de marca ZEISS, modelo MERLIN GEMINI SEM-FEG equipado com EDS. As amostras retiradas dos moldes, devido ao revestimento de PTFE, não são eletricamente condutoras, pelo que foi efetuado, por pulverização catódica, um revestimento de 30 nm de ouro.

2.2. Estrutura

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva de análise de materiais que permite obter informação sobre a sua estrutura, tais como as fases cristalinas, parâmetros de rede, e tamanho das cristalites de um material. Os raios X podem ser utilizados para identificar estruturas cristalinas pois, o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de grandeza que a distância interplanar entre os átomos da rede cristalina, tal pode ser demonstrado pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d((hkl)) \sin \theta \quad (2.1)$$

Onde n representa a ordem de difração (número inteiro 1;2;3), $d((hkl))$ a distância interplanar para o conjunto de planos hkl , θ o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda da radiação utilizada (Waseda, Matsubara, & Shinoda, 2011).

O equipamento utilizado foi um difratômetro de marca X'Pert da Panalytical, com fonte e detetor em configuração convencional $\theta - 2\theta$. Na produção de raios X foi utilizado um anticátodo de cobre, com a radiação monocromática produzida $\lambda K\alpha_1 = 0.154$ nm, com uma tensão de 45kV e uma corrente de 40mA de intensidade. Os dados foram adquiridos num intervalo 2θ de 20° a 100° com passo de 0.1° e tempo de aquisição de 3 segundos por passo.

2.3. Propriedades Mecânicas

2.3.1. Macro dureza

A dureza é a capacidade que o material tem em resistir à deformação plástica. A avaliação desta propriedade executa-se fazendo uma indentação com um material mais duro do que a amostra a ser analisada (Antunes, Cavaleiro, Menezes, Simões, & Fernandes, 2002).

Existem vários métodos para calcular a dureza de um material. Nesta dissertação, foi calculada através do ensaio dinâmico de Vickers que consiste em exercer uma força contra a superfície da amostra. O indentador utilizado é uma ponta de diamante com a forma de pirâmide de base quadrada com um ângulo entre faces opostas de 136°. A dureza Vickers é definida como o quociente (2.3) da força aplicada, F [kgf], com a área superficial de impressão, A [mm²], deixada pela pirâmide de diamante. A área de impressão é dada pela equação (2.2) onde o d [mm] é o valor médio das duas diagonais d_1 e d_2 deixadas pela impressão da pirâmide na amostra como se pode verificar na Figura 2.3 (Herrmann, 2011).

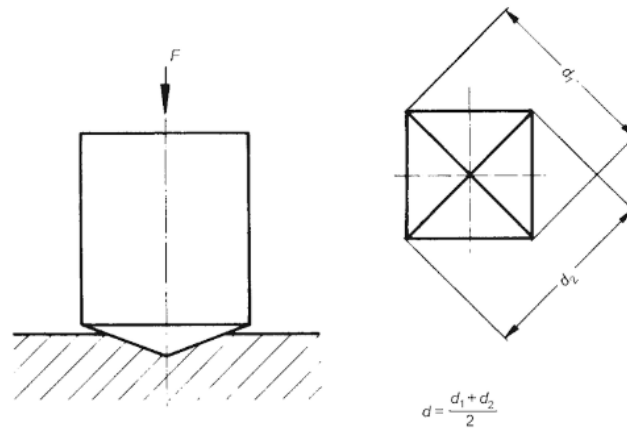


Figura 2.3. Medida de dureza segundo Vickers (Herrmann, 2011).

$$A = \frac{d^2}{2 \times \sin(68^\circ)} = \frac{d^2}{1.854} \quad (2.2)$$

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{1.854 \times F}{d^2} \quad (2.3)$$

A macrodureza foi calculada para amostras maciças, e usou-se o equipamento da marca SHIMADZU e modelo HMV, com uma carga de 9,8 N

2.3.2. Ultramicrodureza e módulo de elasticidade

O teste dinâmico de ultramicrodureza permite calcular a dureza de revestimentos de espessura micrométrica, bem como o módulo de elasticidade sem haver a necessidade de separar o revestimento do substrato. Para o efeito, é aplicada uma carga e é avaliada a profundidade d atingida pelo indente. Após um período de pausa, a carga é retirada a uma velocidade constante e a profundidade de indentação é medida continuamente. Deste modo, é possível obter-se o traçado contínuo das curvas de carga-descarga. A avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos assentes sobre um substrato, exige que se desça cada vez mais na escala submicrométrica (Tavares, 1997).

Os ensaios de ultramicrodureza do revestimento de PTFE foram utilizados num ultramicrodurómetro Fischerscope H100 existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra. O equipamento possui um indente Vickers e a carga utilizada foi de 30 mN.

2.4. Adesão

O teste de adesão efetuado foi o designado por *scratch-test*, ou indentação deslizante, que permite quantificar a adesão de um revestimento a um substrato. Na versão mais comum do teste, uma ponta de diamante é colocada na superfície revestida, sendo deslocada sobre a superfície a uma velocidade constante com a aplicação de uma carga crescente. Quando ocorre uma falha bem definida para uma determinada carga aplicada, esta é denominada por carga crítica. Se este teste for utilizado para avaliar a adesão do revestimento, a falha deverá ocorrer como resultado do deslocamento do revestimento e designa-se por falha adesiva. Os tipos de falhas que são frequentemente observados no *scratch-test* dependem das propriedades do substrato e do revestimento. No caso dos moldes de alumínio o revestimento é menos duro do que o substrato, pelo que ocorre uma considerável deformação plástica do revestimento e a carga crítica do teste pode ser definida como a carga na qual o revestimento é removido expondo o substrato (Bull, 1997).

O equipamento utilizado para a realização do teste de adesão é da marca CSEM e modelo CH-2000, existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra. Os ensaios foram feitos com uma força progressiva até 50 N, com 10 N/mm. As pistas de deslizamento foram posteriormente observadas ao microscópio ótico onde foi possível localizar e medir os valores das cargas críticas.

2.5. Coeficiente de atrito

O método experimental usado é o ensaio pino-disco, que representa um contacto típico entre um pino, de determinado material, e o material a ensaiar. O pino no equipamento é mantido estacionário enquanto o disco se movimenta. Assim, o local de contacto move-se com uma velocidade relativa à área de contacto estacionária. A Figura 2.4 apresenta uma representação esquemática do teste. A pressão alcançada no ponto de contacto depende da força exercida no pino. O coeficiente de atrito pode ser avaliado com base nos valores normais da força tangencial, conectando o equipamento a um computador e usando software especializado (Kennedy, Lu, & Baker, 2015).

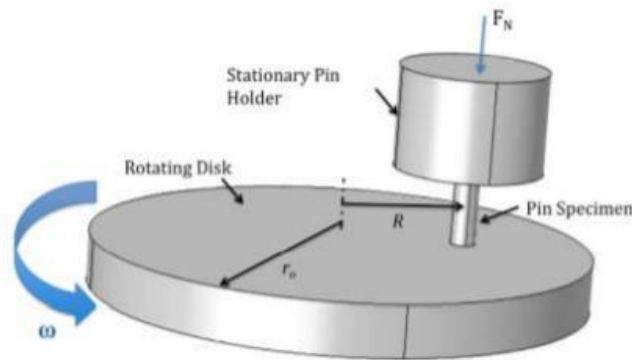


Figura 2.4. Esquema de um ensaio pino-disco (Kennedy et al., 2015).

O equipamento utilizado neste ensaio foi feito pelo Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra. O ensaio foi executado com as mesmas condições a todas as amostras para uma melhor comparação dos resultados. A força aplicada foi de 5 N, cada ensaio foi realizado para 1000 ciclos a uma velocidade de 0.1 m/s e à temperatura ambiente. O material do pino deve ser macio por forma a simular o contacto entre os *liners* e o material dos moldes. Foram seleccionadas esferas de 10 mm de diâmetro de Viton®, que é um elastómero fluoretado com a fórmula $C_5H_2F_9X$.

2.6. Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica, que mede a perda de massa de um material em função da temperatura. A massa do material pode diminuir devido à volatilização ou degradação, ou aumentar devido a reações químicas como a oxidação. Os resultados são particularmente importantes quando se pretende obter informações sobre a estabilidade térmica dos materiais (Jansen & Technimet, 2011).

A análise TGA foi efetuada num equipamento da marca TA Instruments modelo Q500, num intervalo de temperatura de 25 a 200°C, em ar, e com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de um patamar de 15 minutos a 200°C. O software TA Instruments version 20.13 Build 39 foi usado para o tratamento de dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos procedimentos experimentais. Numa primeira fase foi efetuada a caracterização do molde de alumínio revestido afim de perceber melhor as suas características bem como perceber a razão da sua degradação. De seguida, são apresentados os resultados dos testes efetuados aos polímeros selecionados para se poder realizar uma comparação entre eles e o molde de alumínio.

3.1. Caracterização física, química e mecânica dos moldes de alumínio

3.1.1. Caracterização morfológica e topográfica

Para iniciar a caracterização do molde foi efetuada uma observação ao microscópio da superfície de uma amostra de um molde novo. Na Figura 3.1 está uma micrografia representativa da superfície dos moldes revestidos.

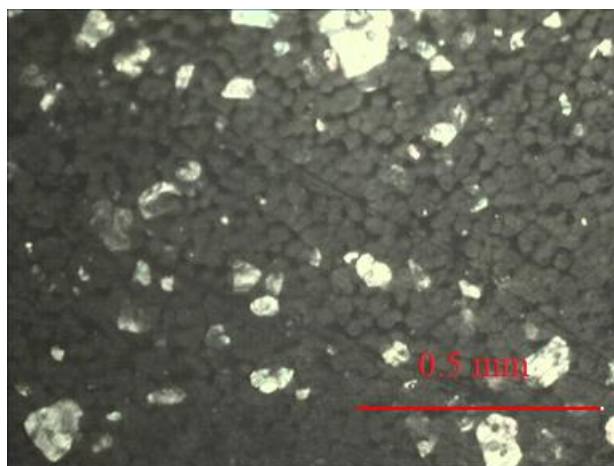


Figura 3.1. Micrografia ótica da superfície de um molde novo revestido.

Da observação ao microscópio é de imediato notório a falta de homogeneidade do revestimento do molde, com zonas distintas. Uma zona escura que corresponde ao revestimento de PTFE e uma zona mais clara, com brilho metálico, que terá que ser o

substrato de alumínio. Esta primeira observação permite logo afirmar que o revestimento de PTFE não cobre uniformemente o molde de alumínio. Pode também ser evidenciado que o próprio revestimento de PTFE, nas zonas onde existe, apresenta uma morfologia granular o que indica a falta de uniformidade na sua espessura.

Por forma a confirmar, e se possível quantificar, as observações efetuadas o revestimento foi caracterizado por IFM. Esta técnica para além de permitir uma visualização tridimensional (3D) da superfície, quantifica os parâmetros de rugosidade através de um perfil de rugosidade bidimensional. A Figura 3.2 apresenta a reconstituição 3D da superfície da amostra analisada por IFM, bem como a altura máxima e mínima na área selecionada.

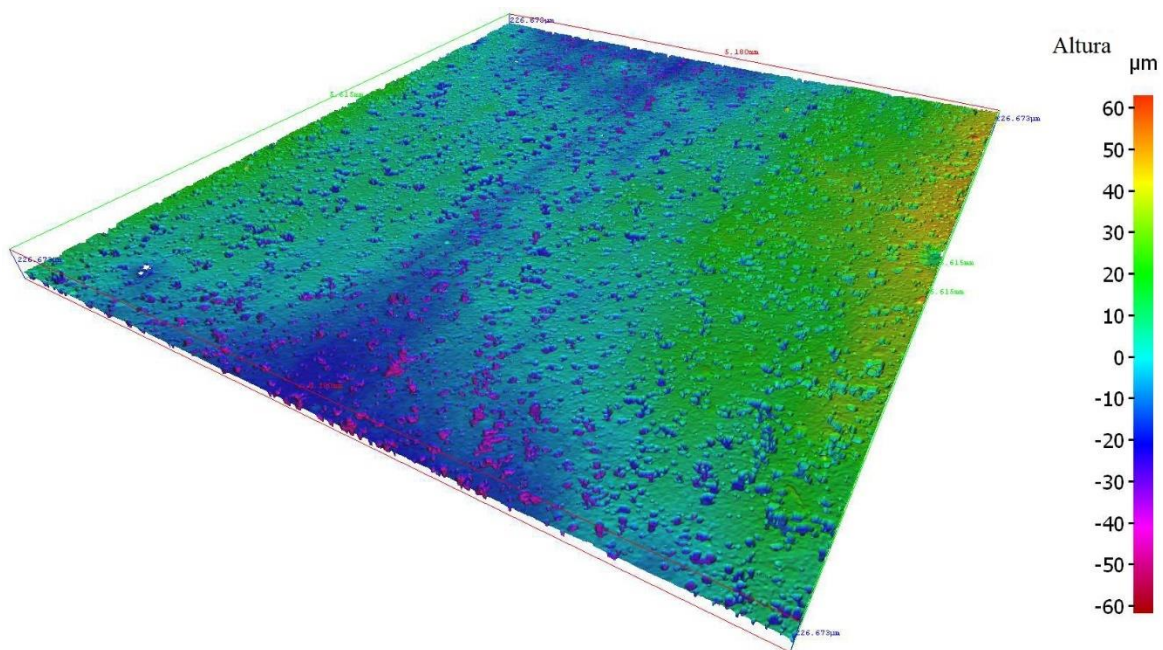


Figura 3.2. Reconstituição 3D da superfície por IFM.

A difícil obtenção de amostras completamente planas causa diferenças de altura que não correspondem apenas à diferença de altura devida à não uniformidade do revestimento. Deste modo a observação da densidade de zonas não revestidas, bem como a quantificação das depressões criadas pela ausência do revestimento foi efetuada com recurso a um perfil linear sobre a superfície. De entre os parâmetros que quantificam a rugosidade linear os mais utilizados são a rugosidade média (R_a) e a rugosidade média quadrática (R_q), em que R_a e R_q são calculadas pelas equações (3.1) e (3.2) respetivamente.

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.1)$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (3.2)$$

Nestas expressões L é o comprimento segundo o eixo dos xx' , $Z(x)$ a altura e profundidade da superfície ao longo de L . A Figura 3.3 corresponde a uma avaliação efetuada para um valor de L de 15,7 mm e o valor de Z , em μm , corresponde ao eixo dos yy' .

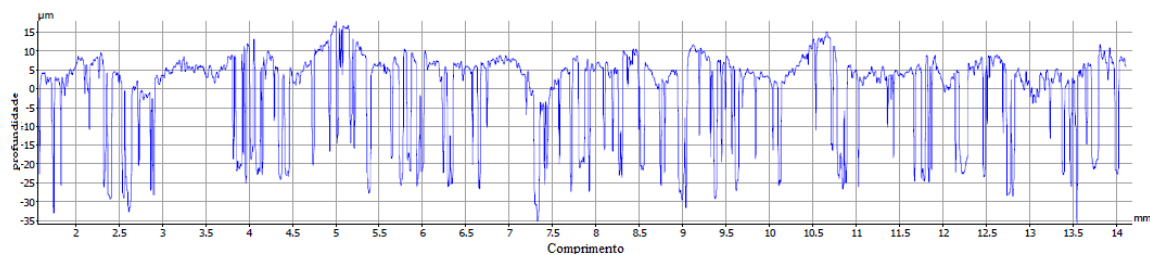


Figura 3.3. Perfil de rugosidade da amostra analisada por IFM.

A análise do perfil mostra que as depressões têm quase todas a mesma profundidade. Dado que o revestimento de PTFE foi obtido por três imersões sucessivas do molde no PTFE líquido, estes resultados permitem afirmar que a primeira imersão não é eficaz na cobertura total da superfície do molde. Consequentemente, as imersões posteriores apenas evidenciam mais os defeitos originados pela primeira imersão, dado que as forças coesivas são superiores às adesivas.

Outros parâmetros de rugosidade que nos permitem quantificar a topografia superficial são os valores máximos de distância pico/depressão na superfície analisada (Rz), os valores máximos de altura dos picos (Rp) e os valores máximos das depressões (Rv). A Tabela 3.1 apresenta os valores médios de todos os parâmetros de rugosidade avaliados. A análise destes valores permite estimar a espessura do revestimento do PTFE que apresenta um valor entre os 35 e 40 μm . Também é possível observar que em relação ao valor médio as depressões apresentam valores mais elevados do que os picos.

Tabela 3.1. Parâmetros da rugosidade superficial de um molde novo de alumínio revestido com PTFE.

| | Parâmetros de rugosidade (μm) | | | | |
|------------|--|------|------|------|------|
| | Ra | Rq | Rz | Rp | Rv |
| Molde novo | 8,5 | 11,1 | 46,0 | 17,8 | 36,0 |

A morfologia da superfície de moldes novos, pouco usados e bastante usados foi caracterizada por SEM. Na Figura 3.4 está a fotografia digital de cada um destes moldes e que é representativa dos moldes em análise. Simultaneamente à caracterização por SEM foi efetuada a caracterização química elementar semi-quantitativa por EDS.



Figura 3.4. Moldes revestidos com PTFE: novo (1), pouco usado (2) e muito usado (3).

A Figura 3.5 corresponde à micrografia da superfície do molde novo bem como à análise EDS efetuada em modo pontual e em área em regiões distintas da superfície. Tal como seria de esperar, tanto em modo pontual como em área, os espectros identificam o carbono (C) e o flúor (F) como elementos principais. Deve ser realçado que a presença de ouro (Au) se deve ao facto de as amostras terem sido revestidas com este elemento antes da observação, de modo a tornar a sua superfície eletricamente condutora. No entanto, o espetro da Figura 3.5 b) revela a presença de cloro (Cl), potássio (K) e sódio (Na) que é devida ao manuseamento dos moldes, sem luvas de proteção.

A análise da superfície e da composição química elementar da superfície do molde revestido e com pouco uso estão apresentadas na Figura 3.6.

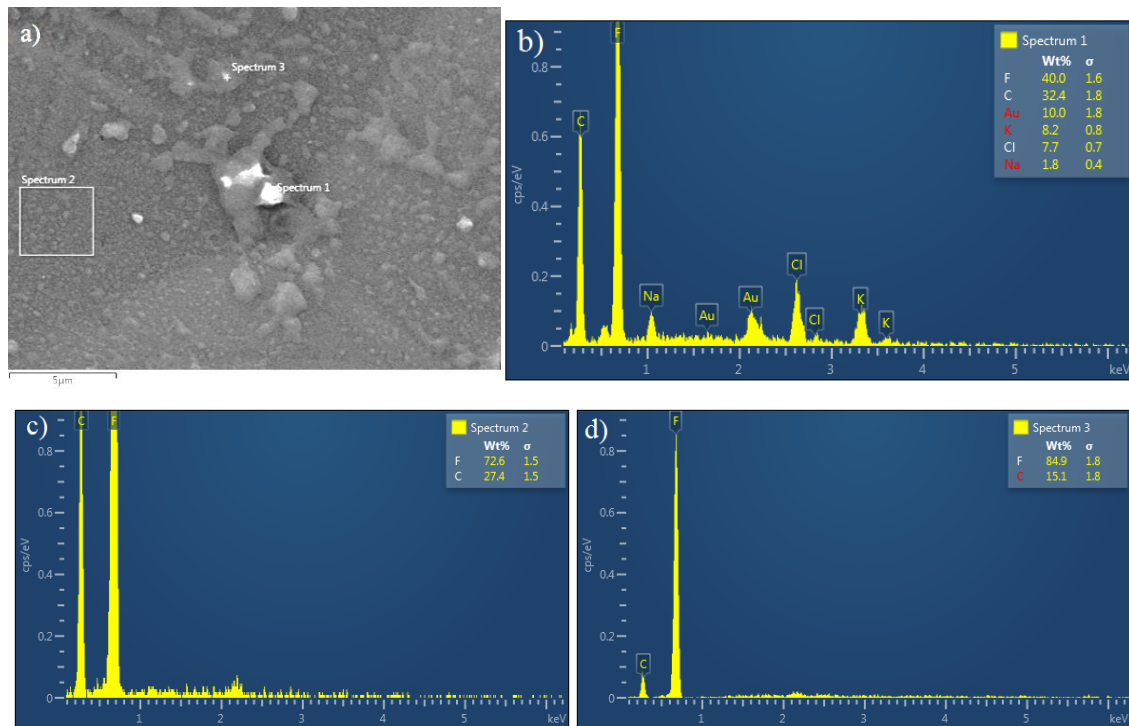


Figura 3.5. Micrografia do molde novo com revestimento de PTFE (a) e respectivos espectros EDS com a composição química elementar semi-quantitativa dos locais analisados e indicados na micrografia: b) *spectrum 1* (modo pontual), c) *spectrum 2* (modo área) e d) *spectrum 3* (modo pontual).

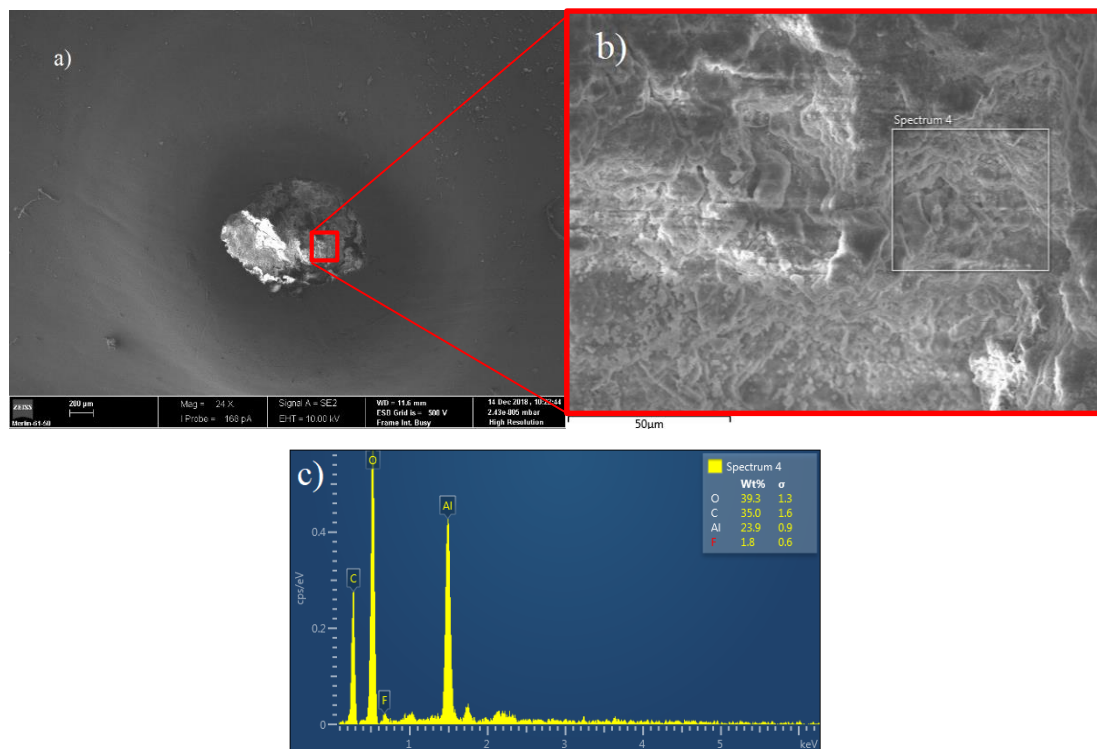


Figura 3.6. a) Micrografia do molde revestido com PTFE e com pouco uso, b) ampliação da zona interior da picada, c) espectro EDS da área indicada em (b).

Na Figura 3.6 (a) é visível uma das picadas de corrosão, e a Figura 3.6 b) mostra uma ampliação da zona que sofreu corrosão. O espectro de EDS (Figura 3.6 c)) identifica, inequivocamente, que o produto da corrosão do substrato metálico é óxido de alumínio. A formação destas picadas assume a forma de umas bolhas na superfície do molde pois a formação do óxido na interface entre o molde e o revestimento, ao aumentar de tamanho, deforma o revestimento polimérico. Com o aumento do número de ciclos, a quantidade dos produtos de corrosão aumenta, ampliando o tamanho das bolhas. O revestimento polimérico vai deformando até que a quantidade de óxido de alumínio na interface é de tal modo significativo que induz a rutura do revestimento tal como está mostrado na Figura 3.7 que corresponde à caracterização do molde muito usado.

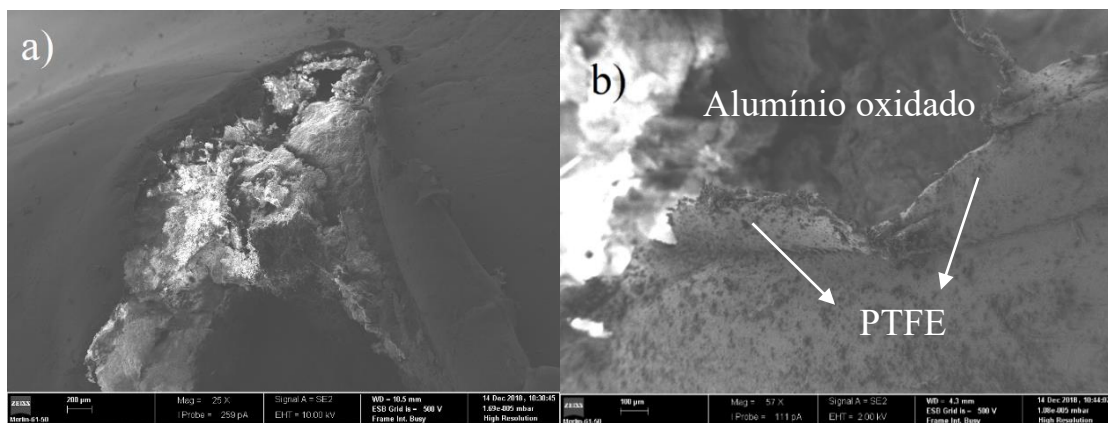


Figura 3.7. Análise por SEM da rutura do revestimento.

Aquando a análise da rutura, foi efetuada uma observação a maior ampliação na zona do revestimento e foi possível observar a presença de fibras (Figura 3.8). Uma análise por EDS numa zona com maior ampliação permitiu concluir que o revestimento de PTFE é na verdade um revestimento compósito em que a matriz de PTFE se encontra reforçada com fibra de vidro.

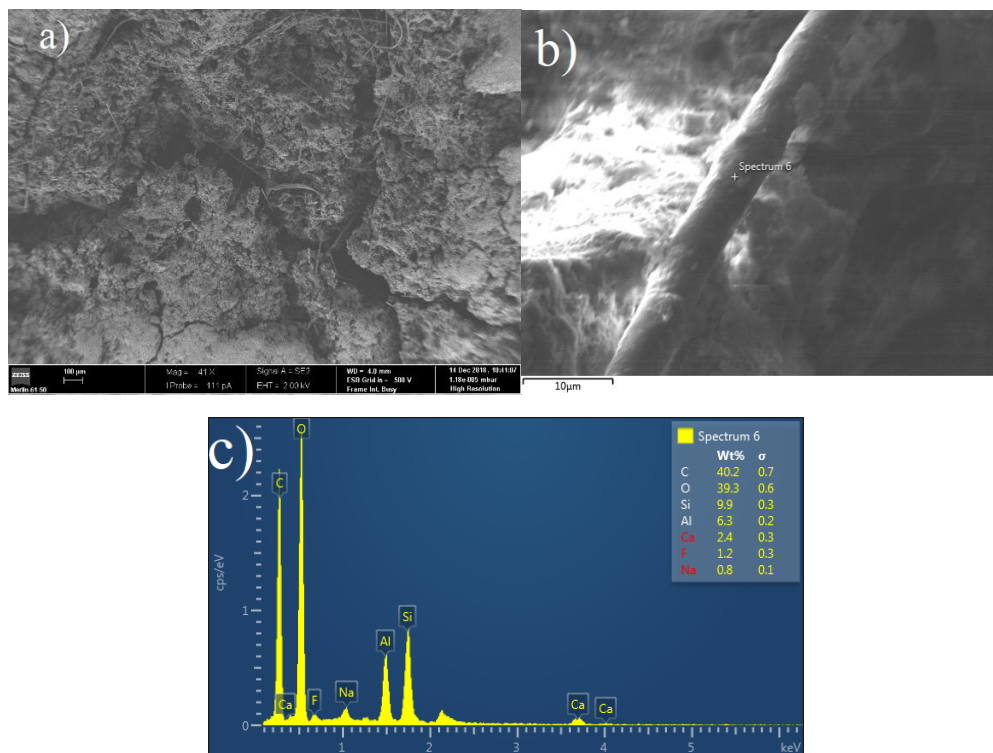


Figura 3.8. Micrografia do revestimento de PTFE (a) e do filamento (b) e respetivo espetro EDS da zona indicada.

3.1.2. Estrutura

A estrutura do revestimento do molde foi avaliada por DRX. A Figura 3.9 apresenta os difractogramas do material do molde sem revestimento, do revestimento e do PTFE maciço. A indexação dos picos de difração foi sempre efetuada com recurso as fichas referência do ICDD (International Centre for Diffraction Data) que se encontram no anexo B.

Tal como seria de esperar o material do molde é cristalino, enquanto o PTFE maciço é um polímero semi-cristalino, sendo a parte amorfa a correspondente à bossa observada no difractograma. O processo utilizado nos moldes induz a perda de alguma da ordem estrutural do PTFE, pois o respetivo difractograma mostra essencialmente, picos de difração do substrato metálico. No entanto, o resultado mais interessante desta análise é o facto de o substrato metálico não ser de alumínio, como inicialmente foi informado, mas sim de uma liga da série 2xxx, isto é, liga Al-Cu. O cobre, normalmente é adicionado ao alumínio para uma melhoria das propriedades mecânicas, sobretudo dureza, devido ao tratamento térmico efetuado e que, genericamente, tem a designação de envelhecimento. A formação

de precipitados uniformemente distribuídos na matriz induz o endurecimento da liga e promove uma maior resistência estrutural, quando comparado com o alumínio.

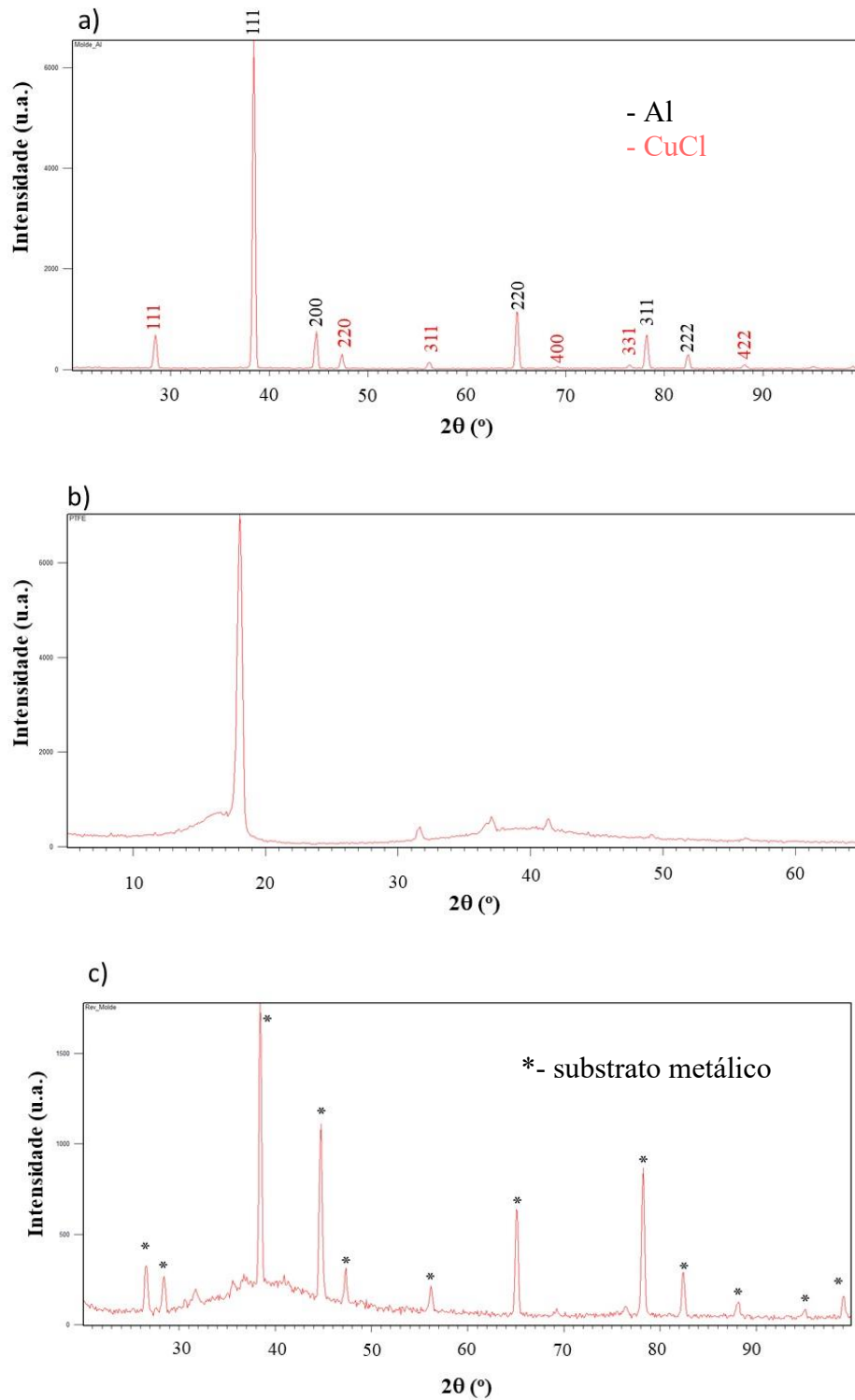


Figura 3.9. Difractogramas a) molde metálico, b) PTFE maciço, c) revestimento do molde.

No entanto, este efeito só ocorre quando os precipitados são coerentes com a matriz, ou seja, apresentam a mesma estrutura cristalográfica, logo não identificados com picos de difração distintos dos da matriz. Neste caso é observado que os picos de difração ocorrem para valores distintos do da matriz de Al e são identificados como sendo cloreto de cobre, CuCl. Aparentemente, durante o processo de fabrico ou do molde ou do seu revestimento houve contacto com soluções contendo o ião cloro o que levou à formação deste composto.

3.1.3. Propriedades mecânicas

Algumas das amostras retiradas dos moldes foram imersas em soluções ácidas, salinas e em ambas, por forma a mimetizar o efeito de algumas das etapas do ciclo produtivo nas propriedades mecânicas do material do molde. A Tabela 3.2 apresenta os valores de dureza *Vickers* dessas amostras e os seus respetivos desvios padrão, avaliados na face não revestida dos moldes.

Tabela 3.2. Dureza *Vickers* das amostras analisadas.

| Amostra | Dureza (Hv) |
|---|-------------|
| Molde novo | 50,5 ± 5,1 |
| Molde novo em solução ácida (48h) | 70,8 ± 50,1 |
| Molde novo em solução salina (48h) | 53,6 ± 2,0 |
| Molde novo em solução ácida e salina (48h+48h) | 54,0 ± 7,9 |
| Molde inutilizado | 89,6 ± 17,0 |

Os elevados desvios padrão apresentados na avaliação da dureza de alguma amostras são devidos às irregularidades morfológicas do molde. No entanto, optou-se por não efetuar o polimento para não introduzir deformação plástica que poderia levar à alteração dos valores reais. De acordo com os valores calculados, é evidente que o material do molde considerado inutilizado apresenta valores de dureza muito mais elevados do que os restantes devido à presença de um material cerâmico, os óxidos de alumínio, que foram já

caracterizados como os produtos de corrosão que o molde sofre ao longo da linha produtiva. Os resultados mostram também um ligeiro aumento da dureza quando as amostras são submetidas a soluções ácidas e salinas. Estes valores reforçam o que foi anteriormente dito e que está relacionado com o fenómeno de corrosão que ocorre no material metálico. Deve ainda ser evidenciado que neste caso não foi efetuada uma análise do efeito que as temperaturas podem ter no material do molde. Com efeito, e considerando que se trata de uma liga da série 2xxx, o efeito da temperatura pode levar ao sobre envelhecimento da liga de alumínio. Tal irá traduzir-se, ao longo do tempo, num efeito catalítico para a formação de mais produtos de corrosão e, simultaneamente, à perda de propriedades mecânicas devido ao coalescer dos precipitados que deixam de estar coerentes com a matriz.

A dureza do revestimento de PTFE de um molde novo foi avaliada, utilizando o teste de ultramicrodureza, que permite também a determinação do módulo de elasticidade (E). Os valores médios da dureza e do módulo de elasticidade foram de 4,1 Hv e 1,6 GPa, respetivamente.

3.1.4. Adesão

O teste de adesão permite quantificar a adesão do revestimento ao substrato de metálico. A Figura 3.10 mostra a avaliação, por microscopia ótica, da indentação deslizante (*scratch-test*) efetuada ao revestimento de um molde novo.

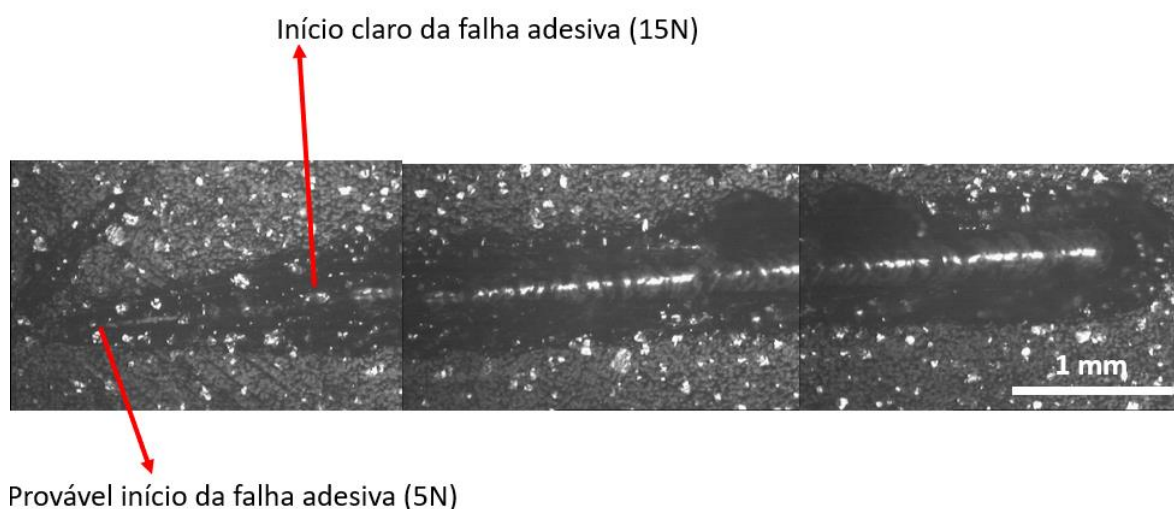


Figura 3.10. Avaliação microscópica das falhas resultantes dos ensaios de indentação deslizante.

A análise microscópica foi dificultada pelo facto de o revestimento não recobrir uniformemente o material metálico. Assim, pode ser afirmado que a aplicação de uma força de 15N induz a falha adesiva, ou seja, o revestimento deixa de aderir ao substrato. No entanto, é provável que esta falha ocorra para valores inferiores, pois, aparentemente, para uma força de 5 N já é possível que o fenómeno observado corresponda à falha adesiva. Estes valores, sobretudo o de 5 N, são muito baixos e indiciam que a formação de óxidos na interface revestimento/substrato ocorre facilmente e a sua acumulação é facilitada pela baixa adesão entre os dois materiais. Este resultado é expectável, pois tratam-se de materiais com propriedades completamente distintas e o processo de imersão para o revestimento dos moldes não induz a formação de nenhum tipo de ligação química forte entre eles.

3.1.5. Coeficiente de Atrito

O teste de pino-disco foi efetuado para responder á seguinte questão: Será que a etapa de colocar/remover os *liners* nos moldes é um processo que envolva atrito, de modo a que possa induzir algum desgaste no revestimento dos moldes? Neste ensaio as propriedades das luvas de algodão foram mimetizadas por recurso a um contra-corpo em Viton® que é um elastómero muito macio. O ensaio na superfície do revestimento de um molde novo deu origem ao gráfico da Figura 3.11.

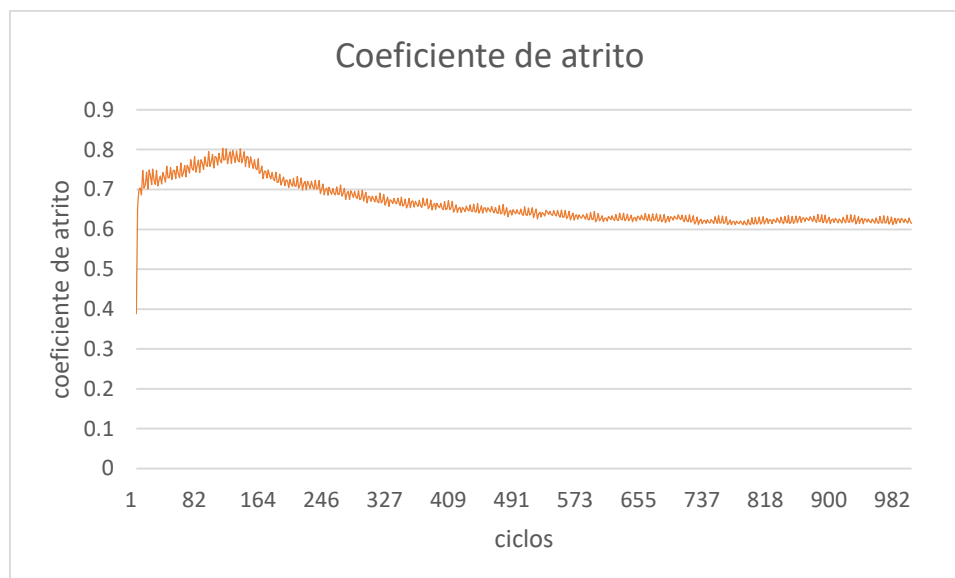


Figura 3.11. Gráfico relativo ao ensaio pino disco onde consta o coeficiente de atrito por ciclo.

O coeficiente atrito médio do molde novo revestido de PTFE é de 0,66, sendo este valor superior ao normalmente reportado para o PTFE. No entanto, deve ser tido em

consideração que o revestimento não é de PTFE, mas sim de PTFE reforçado com fibras de vidro. Deste modo é normal que os valores do coeficiente de atrito do revestimento sejam superiores aos do PTFE, que é um polímero considerado auto lubrificante.

A observação microscópica da pista do teste efetuado está representada na Figura 3.12

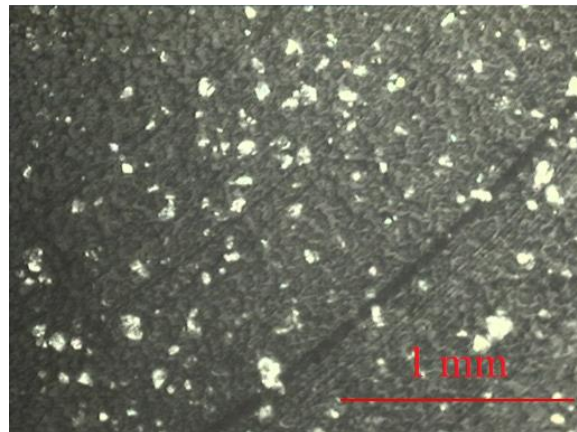


Figura 3.12. Observação ao microscópio da pista causado pela esfera de Viton® na superfície revestida de um molde novo.

Como o contra corpo é de um material macio o que pode ser observado na superfície do revestimento é a transferência desse material para a superfície do revestimento no qual não parece ocorrer desgaste.

Após a caracterização física, química e mecânica dos moldes de alumínio, pode ser afirmado que o motivo da degradação dos moldes é a corrosão. Essa corrosão deve-se ao contacto do alumínio do substrato com meios agressivos como o do tanque de ácido ou com solução salina, que é posteriormente agravada com a passagem pelo forno. Este problema tem a sua origem no facto de o revestimento não revestir uniformemente o molde metálico. De acordo com o mencionado no enquadramento teórico o revestimento é aplicado por imersão no PTFE líquido. Apesar de serem imersos por três vezes o revestimento não é uniforme. O grande problema será certamente após a primeira imersão, pois se o revestimento não revestir uniformemente o molde, as imersões seguintes apenas contribuem para aumentar a espessura do revestimento, mas apenas nos locais previamente com polímero. Deste modo, uma solução possível seria assegurar que, logo na primeira imersão o molde ficasse uniformemente recoberto.

3.2. Comparação dos polímeros substitutos com o alumínio.

Para a substituição dos materiais dos moldes utilizados na linha de produção LP7 é necessário ter em consideração vários fatores. O grande problema dos moldes atuais, num âmbito industrial, passa por averiguar em que medida é vantajoso substituir completamente o material do molde atual, ou corrigir o defeito dos moldes existentes. Uns dos possíveis polímeros substitutos são o PTFE e o PEEK. Considerando que o revestimento dos moldes metálicos não é de PTFE, mas sim de um compósito de matriz PTFE e reforçado com fibra de vidro, também as amostras de PEEK a serem caracterizadas correspondem a materiais compósitos em que a matriz é PEEK: um reforçado com 30% de fibras de vidro (FV30) e outro com 30% de fibras de carbono (FC30).

3.2.1. Estrutura

Os materiais compósitos em estudo foram avaliados por difração de raios X para aferir do seu grau de cristalinidade. Com efeito, é sabido que a percentagem do grau de ordem estrutural tem grande influência nas propriedades dos materiais poliméricos e nos compósitos de base polimérica. De acordo com os difractogramas da figura 3.13 é notório que ambos os compósitos apresentam uma estrutura semi-cristalina que é devida ao PEEK, conforme a identificação dos planos de difração efetuados por comparação com a ficha padrão ICDD nº 47-1946. No entanto, é visível, sobretudo pela intensidade dos picos de difração, que a presença das fibras de sílica induz um maior grau de desordem estrutural do que as fibras de carbono.

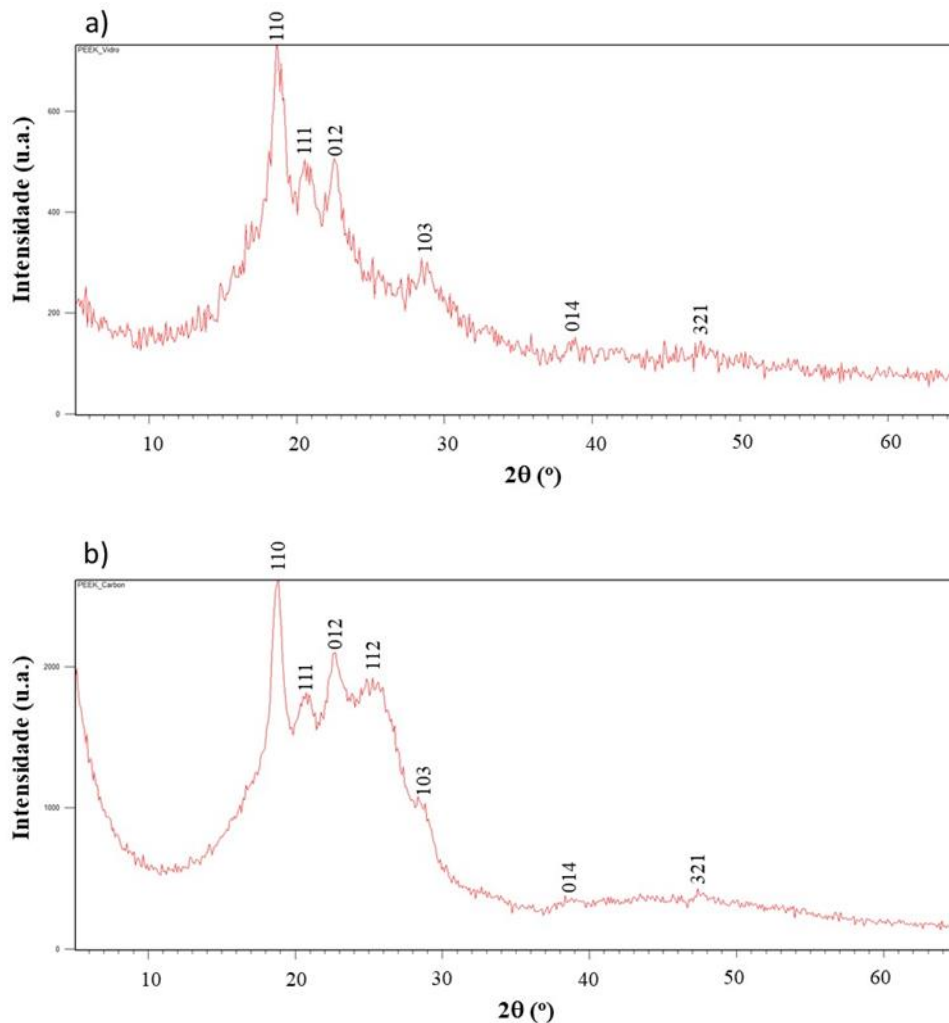


Figura 3.13. Difractogramas dos compósitos a) PEEK FV30 e b) PEEK FC30.

3.2.2. Avaliação das propriedades mecânicas

Na Tabela 3.3 estão apresentados os valores de dureza de amostras dos materiais a testar bem como os respetivos valores do molde novo, para comparação. Como seria de esperar o PTFE é o que apresenta o valor de dureza mais baixo pois é o único polímero termoplástico não reforçado. Dos compósitos testados, ambos apresentam valores iniciais de dureza inferiores ao molde metálico, o que também não surpreende dado o facto de terem matriz polimérica. No entanto, o PEEK FV30 apresenta um decréscimo do valor da dureza após 48h de imersão na solução ácida, enquanto o PEEK FC30 não apresenta variação dos valores antes e após exposição à solução ácida. Este facto só pode estar relacionado com a natureza química do material utilizado para reforço, uma vez que a sílica é mais reativa do que o carbono, podendo estar sujeita ao ataque ácido. Acresce o facto que o PEEK FV30 é

o material que apresenta menor ordem estrutural, sendo, portanto, mais suscetível ao ataque químico.

Tabela 3.3. Dureza *Vickers* das amostras analisadas.

| Amostra | Dureza (Hv) |
|--------------------------------------|-------------|
| Molde novo | 50,5 ± 5,1 |
| Molde novo em solução ácida (48h) | 70,8 ± 50,1 |
| PEEK FV30 | 41,1 ± 2,6 |
| PEEK FV30 em solução ácida (48h) | 31,7 ± 1,1 |
| PEEK FC30 | 34,6 ± 0,9 |
| PEEK FC30 em solução ácida (48h) | 33,9 ± 0,9 |
| PTFE | 6,4 ± 0,4 |

3.2.3. Avaliação do coeficiente de atrito

O teste de *pin-on-disk* foi efetuado nas três amostras em estudo (PTFE, PEEK FV30, PEEK FC30) para se poder comparar o possível desgaste que os *liners* poderiam causar nestes materiais. As condições de ensaio foram iguais às do ensaio já realizado na amostra de um molde novo. Na Figura 3.14, são apresentados os gráficos dos coeficientes de atrito para cada um dos materiais testados e na Figura 3.15 as micrografias obtidas por microscopia ótica após os ensaios pino-disco.

Os coeficientes de atrito médio do PEEK FV30, PEEK FC30 e PTFE de 1,4, 1,5 e 0,2 respetivamente. À exceção do PTFE os materiais compósitos apresentam valores de coeficiente de atrito superiores aos calculados para o molde metálico com revestimento de PTFE. Por outro lado, o PTFE maciço apresenta o valor mais baixo de todas as amostras testadas. Estas variações são consequência da composição química dos materiais testados contra o corpo de Viton® que é um elastómero que, à semelhança do PTFE, contém, flúor na sua composição química. Assim, a inserção de fibras de vidro no revestimento de PTFE dá origem a um aumento do coeficiente de atrito quando comparado com o PTFE não reforçado. Por outro lado, o PEEK é quimicamente diferente do PTFE dado que se trata de

um poli (éter-éter-cetona), portanto sem flúor na sua composição. A diferença de química entre a superfície do pino e a dos compósitos origina o aumento registado.

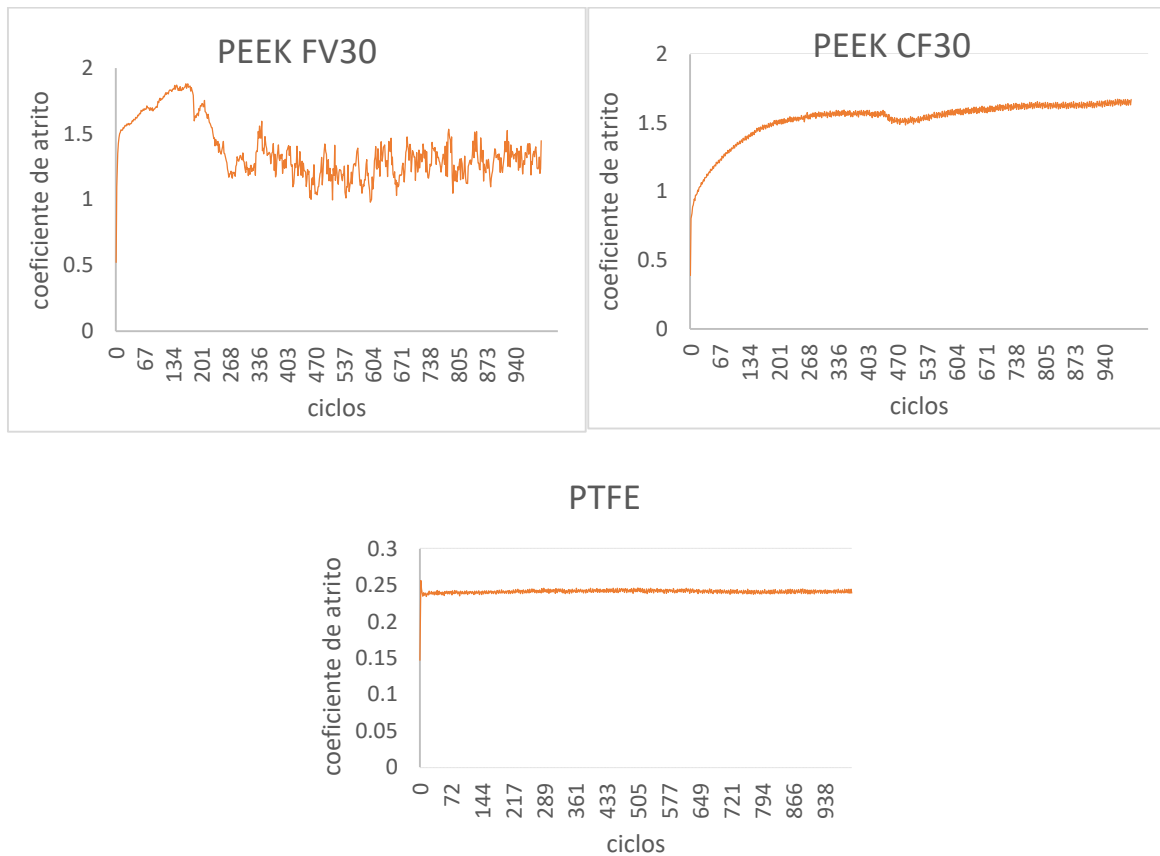


Figura 3.14. Gráficos relativos aos ensaios de pino disco para cada amostra.

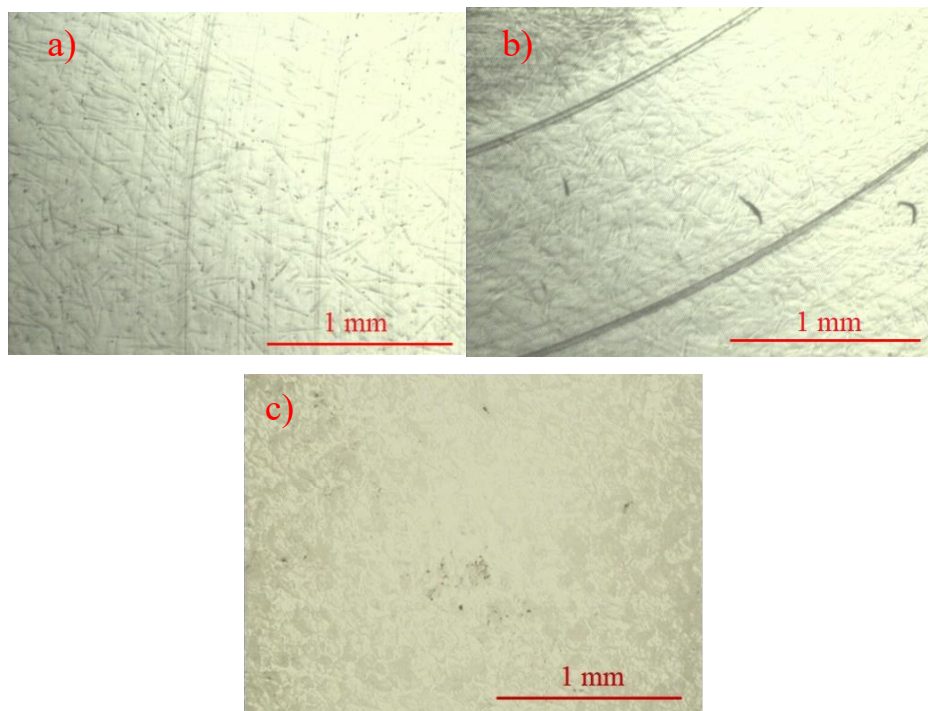


Figura 3.15. Observação em microscopia ótica da superfície de PEEK FV30 (a), PEEK FC30 (b) e PTFE (c) após o ensaio pino-disco.

Como seria de esperar, devido às diferenças de coeficientes de atrito médios, é na amostra de PTFE que se verifica o menor desgaste, embora o desgaste seja também quase nulo nas duas amostras de PEEK.

3.2.4. Análise térmica

A estabilidade térmica das amostras de PEEK foi estudada por TGA, não foi feito ao PTFE maciço pois ele é um polímero de alta cristalinidade e sabe-se que o calor do forno não o irá afetar. Na Figura 3.16 estão representados os resultados obtidos desta análise.

Observa-se uma perda de peso nas duas amostras, mas no PEEK FV30 é maior. Nas duas amostras quando são submetidas a 200° durante 15 minutos tem-se uma perda de peso mais acentuada. Com esta análise percebe-se que o grande inconveniente dos PEEK serão a temperatura do forno.

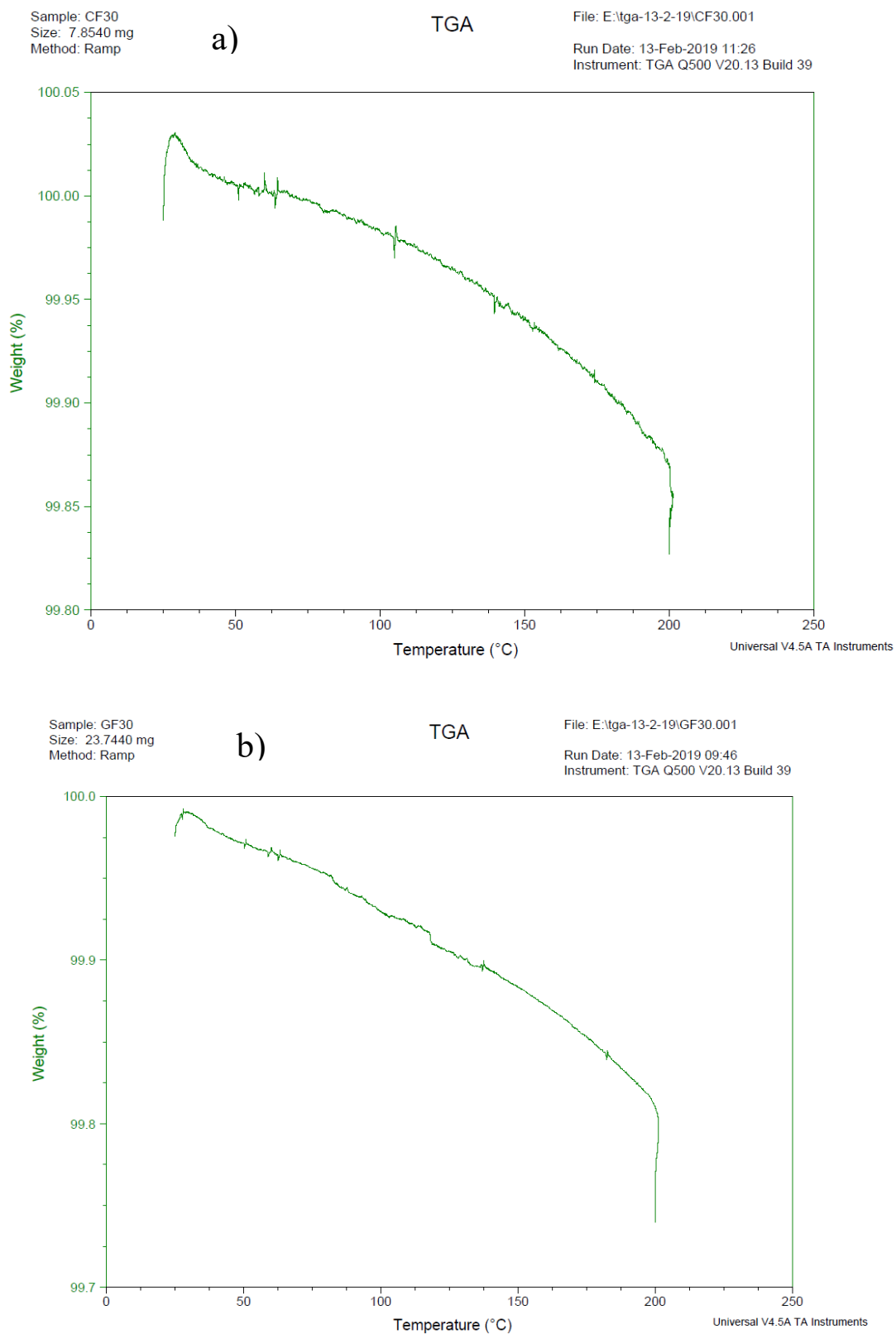


Figura 3.16. Registo dos ensaios de termogravimetria PEEK FC30 (a), FV30 (b)

CONCLUSÕES

O objetivo inicial desta dissertação era o de avaliar a possibilidade do material metálico dos moldes utilizados na linha de produção LP7 ser substituído por um material polimérico de modo a evitar o problema da degradação precoce dos moldes.

Numa fase inicial foi efetuada a caracterização física, química e mecânica do molde de alumínio revestido com PTFE que permitiu retirar as seguintes conclusões:

- O revestimento de PTFE é na verdade um material compósito de matriz PTFE, reforçado com fibra de vidro e apresenta uma espessura entre 35 a 40 μm ;

- O revestimento dos moldes não é uniforme, deixando partes do material metálico não revestido;

- Durante o ciclo produtivo da Ansell Portugal, devido ao contacto do molde com soluções ácidas, soluções de eletrólitos e temperatura, as partes do molde não revestidas sofrem processo de corrosão por picada, com a formação de óxidos de alumínio;

- Os produtos de corrosão dos moldes formam-se na interface entre este e o revestimento, levando com o acumular do número de ciclos a uma deformação do revestimento até à sua rotura, inutilizando o molde.

Assim, o objetivo de evitar a degradação dos moldes pode ser alcançado se o revestimento do molde for efetuado numa forma mais eficaz, assegurando o revestimento total e integral do molde.

O trabalho prosseguiu com a caracterização de alguns materiais para aferir da sua propensão como substitutos dos moldes, tendo sido considerados o PTFE e compósitos de base PEEK reforçados com fibras de carbono (PEEK FC30) e com fibras de vidro (PEEK FV30). A sua seleção obedeceu ao critério de elevado desempenho, sobretudo no que diz respeito à resistência a elevadas temperaturas e a ambientes químicos agressivos. Não foi considerado o fator económico, dado que qualquer um dos materiais poliméricos estudados constituem sempre uma alternativa mais dispendiosa da que é atualmente utilizada.

Do estudo efetuado, todos os materiais considerados apresentam um desempenho global que os permitia serem substitutos dos moldes metálicos. O PEEK FC30 tem um comportamento melhor que o PEEK FV30, tanto quando é submetido ao ácido como

ao calor. As amostras de PEEK têm melhores propriedades mecânicas do que o PTFE maciço, mas o PTFE comporta-se melhor quando submetido a temperaturas idênticas as do forno. Deve ainda ser realçado que os materiais PEEK considerados são na verdade compósitos reforçados com fibras de vidro ou de carbono, enquanto o PTFE é um polímero termoplástico e, conseqüentemente, não reforçado.

Futuramente seria interessante complementar o presente estudo com uma análise mais ampla e detalhada sobre os custos associados a implementação de um molde em PEEK FC30. Deveriam ser tidos em consideração os custos associados aos moldes para a injeção deste material, o custo de produção por unidade para se averiguar se, a longo prazo, esta seria uma alternativa economicamente vantajosa. Este estudo deve ter sempre como referência a solução atualmente utilizada, mas com um controle de qualidade eficiente de modo a que o revestimento de PTFE seja uniformemente aplicado em toda a superfície do molde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antunes, J. ., Cavaleiro, A., Menezes, L. ., Simões, M. ., & Fernandes, J. . (2002). Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter. *Surface and Coatings Technology*, *149*(1), 27–35. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01413-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01413-X)
- AYEL, J. (1997). Lubrificants Constitution. *Techniques de l'ingénieur Lubrification, base docum*(ref. article : bm5341).
- Blackley, D. C. (1997). *Polymer latices science and technology. Volume 2: types of latices. Polymer latices*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Brett, C. M. A. (1992). On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution. *Corrosion Science*, *33*(2), 203–210. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90145-S](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90145-S)
- Bull, S. J. (1997). Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology International*, *30*(7), 491–498. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(97\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(97)00012-1)
- Chirinos, H. D., & Guedes, S. M. L. (1998). THE MANUFACUTE OF GLOVES USING RVNRL: PARAMETERS OF the COAGULANT DIPPING PROCESS. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *15*, 334–342. Retrieved from http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66321998000400003&nrm=iso
- Crawford, R. J. (1998). *Plastics Engineering*. Elsevier Science. Retrieved from <https://books.google.pt/books?id=nxYuCCGQ7Z0C>
- Epstein, A. J., Smallfield, J. A. O., Guan, H., & Fahlman, M. (1999). Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study. *Synthetic Metals*, *102*(1–3), 1374–1376. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00383-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00383-X)
- Escobar, J. (2013). Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrificants à base de PTFE sur substrat d'aluminium, 219.
- Fontana, M. G. (1987). *Mars Fontana Corrosion Engineering Mcgraw-Hill International Editions.pdf*. 1986. <https://doi.org/10.3897/CompCytogen.v5i4.1796>
- Herrmann, K. (2011). *Hardness Testing: Principles and Applications*. ASM International.

- Retrieved from <https://books.google.pt/books?id=kZFCpHSwAb8C>
- Hill, D. (2018). *Science and Technology of Latex Dipping*. Smithers Information Limited.
Retrieved from <https://books.google.pt/books?id=0f9MDwAAQBAJ>
- Jansen, J. A., & Technimet, S. (2011). Characterization of Plastics in Failure Analysis. *2011*, (Ref 2).
- Kennedy, F. E., Lu, Y., & Baker, I. (2015). Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. *Tribology International*, 82, 534–542.
<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2013.10.022>
- Leidheiser, H. (1987). *ASM Handbook - Formerly Ninth Edition, Metals Handbook - : Volume 13 : Corrosion*. ASM. Retrieved from
<https://books.google.pt/books?id=CJBqQwAACAAJ>
- Mannheimer, W. A. (2002). *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*. E-Papers.
Retrieved from <https://books.google.pt/books?id=xoncyIiUeeYC>
- Mišković-Stanković, V. B., Stanić, M. R., & Dražić, D. M. (1999). Corrosion protection of aluminium by a cataphoretic epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, 36(1), 53–63. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00024-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00024-7)
- Nixon, W. C. (1969). Scanning electron microscopy. *Contemporary Physics*, 10(1), 71–96.
<https://doi.org/10.1080/00107516908204564>
- Relot, E. (2008). *Modélisation physique et numérique du procédé de mise en forme par trempage*. Retrieved from <http://www.theses.fr/2008ENMP1580/document>
- Samora, M. J. de C. G. (2014). Importância da seed-layer na preparação e eficiência de nanoestruturas de ZnO para aplicação em células solares.
- Sant’Anna, J. A., & Wiebeck, H. (2006). Conversão de Peças de Metal para Plástico: O Desafio da Seleção de polímeros, Tendências e Exemplos. *Palestra Proferida Na Plast-Show*.
- Schroettner, H., Schmied, M., & Scherer, S. (2006). Comparison of 3D Surface Reconstruction Data from Certified Depth Standards Obtained by SEM and an Infinite Focus Measurement Machine (IFM). *Microchimica Acta*, 155(1), 279–284.
<https://doi.org/10.1007/s00604-006-0556-3>
- Schweitzer, P. A. (2013). *Fundamentals of Corrosion-Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. *Journal of Chemical Information and Modeling*.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Tavares, C. J. (1997). Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD, 1–6.
- Trethewey, K. R., & Chamberlain, J. (1995). *Corrosion for Science and Engineering*. Longman. Retrieved from <https://books.google.pt/books?id=Ir8eAQAAIAAJ>
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, examples and solved problems. In *X-ray diffraction Crystallography*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>

ANEXO A

Processo produtivo da Ansell Portugal

A Ansell Portugal produz um grande número de produtos de proteção de mãos e braços, maioritariamente com aplicação no âmbito industrial. De um modo geral a Ansell produz ou compra luvas em material têxtil que são designados *liners*, pode-se ver um exemplar na Figura A.1, e reveste a grande maioria com diversos materiais de modo a obter uma vasta gama de produtos com inúmeras aplicações.



Figura A.1. Exemplo de um *liner*.

O atual processo produtivo da Ansell Portugal inicia-se no edifício da secção de tricotagem e costura onde existem três zonas produtivas: *Covering*, *Knitting* e *Sewing*. Tudo começa na zona do *Covering* com o enrolamento do fio, comprado a fornecedores, em cones que vão ser depois usados na zona de *Knitting*, onde se produzem os *liners*. Na zona de *Sewing*, o processo produtivo consiste em aplicar diversos acabamentos aos *liners* produzidos. Posteriormente, os *liners* são encaminhados para outro edifício com três secções possíveis: *Hycron*, *Hyflex* e *PVC*.

A secção *Hycron* é a zona mais antiga da fábrica, a partir da qual a empresa cresceu. Nesta zona encontram-se as linhas de produção LP1, LP2 e LP3 e todas as linhas funcionam de maneira idêntica. Os seus processos consistem em revestir com diferentes químicos (Latex sintético (NBR)) os *liners* por *Dipping* (processo de imersão). Este processo consiste no mergulho em tanques com NBR, para revestimento dos *liners*, que estão colocados em moldes fixos a barras. De seguida, após o revestimento, as luvas são vulcanizadas em fornos. Esta secção tem os processos produtivos de *Dipping* mais antigos e os artigos produzidos visam maioritariamente a satisfazer a necessidade de clientes diretos,

herdados de relações comerciais anteriores ao Grupo Ansell, e são tecnicamente menos exigentes do que os da secção *Hyflex*.

Na secção *Hyflex* encontram-se as linhas de produção LP4 e LP7 e respetivos processos, que serão descritos no próximo capítulo, que sendo semelhantes aos da zona *Hycron*, diferenciam-se pela utilização de um sistema complexo de componentes mecânicos e eletrónicos. Esta diferença de tecnologia faz com que os artigos produzidos nesta zona tenham maior valor acrescentado e correspondem a cerca de 80% do volume de negócios da Ansell Portugal.

Os processos da zona *PVC* consistem em revestir os *liners* com pontos de PVC com uma tecnologia denominada *Dotting*, este revestimento não é uniforme como o das zonas *Hyflex* e *Hycron*, pode-se ver na Figura A.2 um tipo de luvas produzidos nesta secção.



Figura A.2. Luvas produzidas na zona *PVC*.

Por fim, os artigos são carimbados e embalados para depois serem expedidos aos clientes.

Processo produtivo da LP 7

A LP7, a mais recente na Ansell, encontra-se na secção *Hyflex*, onde são produzidos uma vasta gama de artigos, entre os quais os que utilizam os moldes que são objeto de estudo da presente dissertação.

Os moldes são fixos a uma barra que leva 12 moldes, 6 da mão direita e 6 da esquerda. Essas barras vão para a linha de produção onde os moldes vão sofrer vários processos que podem ou não resultar em danos dos moldes. As barras são movidas por sistema pneumático ou por correntes. O ciclo começa com os operários a calçar os *liners* nos moldes, como representado na Figura A.3, que serão depois revestidos consoante o produto final desejado.



Figura A.3. *Liners* calçados nos moldes.

As barras, com os *liners* já calçados nos moldes, avançam para uma primeira estufa intermédia, que atinge no máximo 70°C, para de seguida serem mergulhados num tanque que contém uma solução com pH ácido (entre 1 e 2). Pode-se ver na Figura A.4, os *liners* a serem mergulhadas no ácido, usado como pré-coagulante, para que a adesão entre a luva e o revestimento seja melhorado e para não deixar passar o revestimento para dentro do *liner*. Neste processo o molde está completamente em contacto com a solução ácida.



Figura A.4. Mergulho em tanque de ácido.

Depois os moldes passam numa segunda estufa intermédia (Figura A.5) com as mesmas características do que a primeira.



Figura A.5. Estufa intermédia.

Na etapa seguinte é aplicado o revestimento aos *liners*, por mergulho num tanque que contém o revestimento líquido como apresentado na Figura A.6. Há novamente uma passagem dos moldes numa terceira estufa intermédia para secar o primeiro revestimento.



Figura A.6. Mergulho em tanque com o primeiro revestimento.

Como existem vários tipos de produtos na Ansell Portugal, foi selecionado para este trabalho um tipo de artigo que sofresse um grande número de processos, pois se os moldes não sofrerem alterações nas condições mais severas também poderão suportar linhas de produção com menor número de etapas. Por este motivo foram selecionados *liners* com duas camadas de revestimento, sendo que o processo de aplicar a segunda camada de revestimento é muito parecido ao da primeira camada, diferenciando-se apenas na zona de aplicação do revestimento, neste caso será aplicado só na zona da palma da mão como se pode ver na Figura A.7.



Figura A.7. Mergulho em tanque com o segundo revestimento.

Neste tipo de artigo vamos querer que o revestimento da luva na zona da palma da mão apresente rugosidade para maximizar o atrito. Por este motivo as luvas são novamente imersas num tanque que contém um sal (Figura A.8) e que se encontra em constante agitação. Com este procedimento é promovida a adesão do sal ao revestimento que ainda não está totalmente solidificado e, assim, formar poros desejados para promover a rugosidade.



Figura A.8. Tanque com sal.

A partir de agora os *liners* são agora considerados luvas. Para remover o sal presente na segunda camada de revestimento vamos mergulhar as luvas num tanque água. Logo após a primeira imersão, o sal dissolve-se fazendo com que o tanque passe a conter uma solução salina. Deve ser referido que esta solução vai estar em contacto diretamente com os moldes, tal como aconteceu com a imersão no tanque com a solução ácida. Os moldes com as luvas vão ser mergulhados em dois tanques (Figura A.9), o primeiro apresentará maior presença de contaminantes (sal, sulfatos...) do que o segundo.

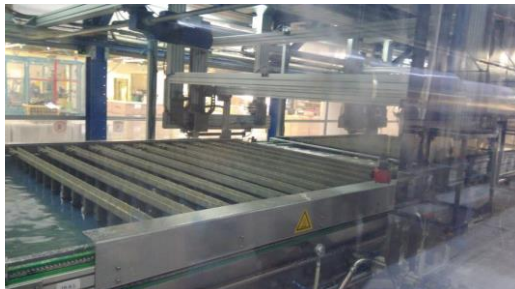


Figura A.9. Tanques com água corrente.

As luvas ainda passam numa última estufa, seguindo para um forno onde sofrem um tratamento térmico entre 100 a 200°C, durante um período de 4 horas, ou seja, a maior parte do ciclo de produção.

Finalmente, para dar com o ciclo como concluído, as luvas são removidas dos moldes por duas barras que comprimem os moldes na zona onde se encontram as luvas seguido de um movimento vertical como se pode ver na Figura A.10. Assim chegamos ao fim do ciclo de produção, as barras com os 12 moldes voltam a repetir o ciclo até que não seja mais necessário produzir este tipo de artigo.



Figura A.10. Remoção das luvas.

ANEXO B

Fichas ICDD

| 85-1327 | | Wavelength= 1.54056 | | | | C |
|---|-----------|---------------------|------|-----|---|---|
| Al | | 2 θ | Int | h | k | l |
| Aluminum | | 38.474 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| | | 44.722 | 455 | 2 | 0 | 0 |
| | | 65.099 | 233 | 2 | 2 | 0 |
| Aluminum | | 78.232 | 228 | 3 | 1 | 1 |
| | | 82.439 | 63 | 2 | 2 | 2 |
| Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated | | | | | | |
| Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 4.10 | | | | | | |
| Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) | | | | | | |
| Ref: Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1 (1953) | | | | | | |
| Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225) | | | | | | |
| a: 4.0494 | b: | c: | A: | C: | | |
| α : | β : | γ : | Z: 4 | mp: | | |
| Ref: Ibid. | | | | | | |
| Dx: 2.699 Dm: 2.698 ICSD #: 064700 | | | | | | |

Peak height intensity. Cu type. PSC: cF4. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 26.98. Volume[CD]: 66.40.


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura B.1. Ficha ICDD do Al₈₅.

| 81-1841 | | Wavelength= 1.54056 | | | | C |
|---|-----------|---------------------|------|-----|---|---|
| CuCl | | 2 θ | Int | h | k | l |
| Copper Chloride | | 28.499 | 999* | 1 | 1 | 1 |
| | | 33.025 | 30 | 2 | 0 | 0 |
| | | 47.40 | 384 | 2 | 2 | 0 |
| | | 56.241 | 172 | 3 | 1 | 1 |
| | | 58.982 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 69.283 | 23 | 4 | 0 | 0 |
| | | 76.551 | 30 | 3 | 3 | 1 |
| | | 78.919 | 1 | 4 | 2 | 0 |
| | | 88.245 | 33 | 4 | 2 | 2 |
| Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated | | | | | | |
| Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 6.25 | | | | | | |
| Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) | | | | | | |
| Ref: Pfitzner, A., Lutz, H.D., Z. Kristallogr., 205, 165 (1993) | | | | | | |
| Sys.: Cubic S.G.: F $\bar{4}3m$ (216) | | | | | | |
| a: 5.4203(1) | b: | c: | A: | C: | | |
| α : | β : | γ : | Z: 4 | mp: | | |
| Ref: Ibid. | | | | | | |
| Dx: 4.129 Dm: ICSD #: 073255 | | | | | | |

Peak height intensity. R-factor: 0.025. PSC: cF8. Mwt: 99.00. Volume[CD]: 159.25.


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

Figura B.2. Ficha ICDD do CuCl.

47-2217 Wavelength= 1.54056 0

| (C2F4)n | 2 θ | Int | h | k | l |
|---------------------------|------------|-----|---|---|---|
| Poly(tetrafluoroethylene) | 9.280 | 1 | | | |
| | 17.295 | 6 | | | |
| | 18.084 | 100 | | | |
| | 20.095 | 1 | | | |
| | 31.572 | 6 | | | |
| | 36.607 | 6 | | | |
| | 37.098 | 9 | | | |
| | 41.269 | 8 | | | |
| | 49.208 | 1 | | | |
| | 56.263 | 1 | | | |
| | 65.931 | 1 | | | |
| | 72.563 | 2 | | | |

Rad.: CuK α λ : 1.54188 Filter: d-sp: Diff.
 Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/ICor.:
 Ref: Foris, C., Dupont Central R&D, Wilmington, DE, USA, Private Communication, (1995)

Sys.: S.G.:
 a: b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: mp:
 Ref:

Dx: Dm: SS/FOM: F =

Also called: Teflon,,Mwt: 100.02.


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

Figura B.3. Ficha ICDD do PTFE.

47-1946 Wavelength= 1.54056

| (C26H16O4)n | 2 θ | Int | h | k | l |
|---|------------|-----|---|---|---|
| Poly(4-phenoxy-4-phenoxy-4-benzoyl-4-benzoyl) | 16.072 | 20 | | | |
| | 17.443 | 65 | 0 | 0 | 2 |
| | 18.626 | 100 | 1 | 1 | 0 |
| | 20.687 | 80 | 1 | 1 | 1 |
| | 21.034 | 20 | 1 | 0 | 2 |
| | 23.082 | 100 | 0 | 1 | 2 |
| | 25.502 | 30 | 1 | 1 | 2 |
| | 28.870 | 65 | 1 | 0 | 3 |
| | 29.655 | 20 | 0 | 2 | 0 |
| | 32.533 | 20 | 1 | 1 | 3 |
| | 33.026 | 10 | 2 | 1 | 2 |
| | 33.152 | 10 | 1 | 2 | 1 |
| | 37.933 | 10 | 2 | 2 | 0 |
| | 38.783 | 5 | 0 | 1 | 4 |
| | 39.133 | 10 | 3 | 0 | 2 |
| | 40.605 | 65 | 1 | 1 | 4 |
| | 46.788 | 10 | 2 | 2 | 3 |
| | 47.045 | 10 | 0 | 2 | 4 |
| | 47.305 | 10 | 3 | 2 | 1 |

Rad.: λ : Filter: d-sp:
 Cut off: Int.: Estimation I/ICor.:
 Ref: Zimmermann, H., Konnecke, K., Polymer, 32, 3162 (1991)

Sys.: Orthorhombic S.G.:
 a: 7.747 b: 6.003 c: 10.100 A: 1.2905 C: 1.6825
 α : β : γ : Z: mp:
 Ref: Ibid.

Dx: Dm: SS/FOM: F₁₈ = 4(0.087 , 58)

Also called: PEEKK.,C.D. Cell: a=7.747, b=10.100, c=6.003,
 a/b=0.7670, c/b=0.5944, S.G.=, Mwt: 392.41. Volume[CD]:
 469.70.


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

Figura B.4. Ficha ICDD do PEEK.