



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
- Mestrado – Doutorado

***ESTUDO DE DUREZA E DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO
COMPÓSITO EPÓXI/QUASICRISTAL***

por

Thayza Pacheco dos Santos Barros

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção
do grau de Mestre*

THAYZA PACHECO DOS SANTOS BARROS

***ESTUDO DE DUREZA E DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO
COMPÓSITO EPÓXI/QUASICRISTAL***

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Mestre.

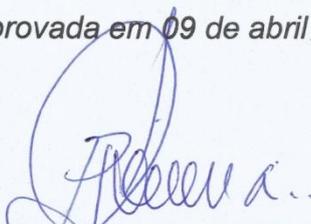
Orientador: Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima

ESTUDO DE DUREZA E DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO COMPÓSITO EPÓXI/QUASICRISTAL

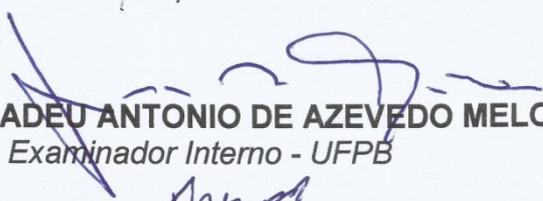
por

Thayza Pacheco dos Santos Barros

Dissertação aprovada em 09 de abril de 2015



Prof. Dr. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA
Orientador – UFPB



Prof. Dr. TADEU ANTONIO DE AZEVEDO MELO
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS
Examinador Externo – UFPB



Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
Examinador Externo - UFPB



Profa. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a minha mãe Tereza a qual lutou contra todos os seus limites para que eu pudesse estudar sendo responsável por todas as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que é quem possibilita que tudo ocorra em minha vida.

À minha família, que me apoiou durante esta importante etapa de minha vida, como também aos meus amigos que me deram suporte durante esses dois anos.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, PPGEM, que forneceu todas as ferramentas necessárias à minha produção acadêmica, e ao laboratório de solidificação rápida, LSR, que possibilitou esse trabalho.

Ao meu orientador, Severino Jackson, que foi solícito e atencioso em todos os meus momentos de dúvida, me ajudando sempre que necessitei.

A Professora Danielle que sempre esteve comigo em todas as etapas deste trabalho.

Ao Professor Danniell que me ajudou no desenvolvimento de meus resultados.

Aos amigos e colegas do LSR, em especial Breno, André, Bruno, Meyson, Isaac, seu Itanio e Joelma.

Aos PIBICs Rebecca MALZAC, Juliana, Ronald e Rhain.

A Rafael, que esteve comigo em todos os momentos.

Aos funcionários do Laboratório de Solidificação Rápida e da Oficina Mecânica, minha eterna gratidão por tornar viável meu trabalho.

Ao Laboratório de Tribologia da UFRN, em especial ao Prof. Telósforo e aos alunos Plínio e Ruy.

A CAPES, que financiou meu mestrado através da bolsa de estudos.

“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão inescrutáveis os seus caminhos!”

- Romanos 11:33 – Bíblia Sagrada

ESTUDO DE DUREZA E DE PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO COMPÓSITO EPÓXI/QUASICRISTAL

RESUMO

Os quasicristais são materiais com propriedades únicas, tais como, alta dureza, baixa energia superficial, baixo coeficiente de atrito, etc. Devido a sua alta dureza e conseqüente fragilidade, o uso dos quasicristais torna-se limitado a revestimentos e em materiais compósitos. Este trabalho consiste no estudo de dureza e de propriedades superficiais do compósito formado pela matriz epoxídica e o reforço quasicristalino. A liga quasicristalina $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ foi obtida via fusão e transformada em pó manualmente. Em seguida a mesma foi moída através de moagem de alta energia de modo a diminuir o tamanho de partícula. Após a moagem o pó de QC foi adicionado na matriz polimérica em proporções volumétricas de 1, 10, 20 e 30% onde a comparação das propriedades foi realizada entre os compósitos e a resina epóxi pura. Para a caracterização do pó quasicristalino, utilizou-se as técnicas de Difração de Raio-X (DRX), Análise Granulométrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), já para o compósito foram utilizadas as técnicas de Análise Termogravimétrica, Ensaio de Dureza Shore D, Análise de Ângulo de Contato e MEV. Através da medida do ângulo de contato foi possível a realização dos cálculos de energia de superfície e trabalho de adesão entre os constituintes. Através deste trabalho conclui-se que foi possível a obtenção do compósito QC/Epóxi com maior dureza e ainda assim, mantendo suas características superficiais.

Palavras chave: Quasicristal, Compósito, Ângulo de Contato, Energia de Superfície

***STUDY OF HARDNESS AND SURFACE OF COMPOSITE
PROPERTIES EPOXY/QUASICRYSTAL***

ABSTRACT

Quasicrystals are materials with unique properties such as high hardness, low surface energy, low coefficient of friction, etc. Due to its high hardness and consequent fragility, the use of quasicrystals becomes limited to coatings and composite materials. This paper is a study of hardness and surface properties of the composite formed by the epoxy matrix and the quasicrystalline reinforcement. The quasicrystalline alloy $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ were obtained by melting and made into powder by hand. Then it was ground by high energy milling to reduce the particle size. After milling the powder, it was added in the polymer matrix in volumetric ratios of 1, 10, 20 and 30% where the comparison of the properties was made between the composite of QC on the composite and the pure epoxy resin. For the characterization of quasicrystalino powder, we used the X-Ray Diffraction (XRD), Sieve Analysis and Scanning Electron Microscopy (SEM), while for the composite we used the Thermogravimetric Analysis techniques, Shore D hardness test Analysis of the Angle of Contact and SEM. By measuring the contact angle was possible the realization of surface energy calculations and work of adhesion between the constituents. Through this study it is concluded that it was possible to obtain a composite QC / Epoxy with greater hardness and still maintain its surface characteristics.

Keywords: Quasicrystal, Composite, Contact Angle, Surface Energy

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE EQUAÇÕES	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
CAPÍTULO I	1
APRESENTAÇÃO	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.1.1 Objetivos Gerais.....	2
1.1.2 Objetivos específicos do trabalho	2
CAPÍTULO II.....	4
2. REVISÃO BILIOGRÁFICA	4
2.1. MATERIAIS QUASICRISTALINOS	4
2.1.1. Histórico	4
2.1.2 Estrutura Quasicristalina	5
2.1.3 Ligas Quasicristalinas à base de Alumínio	7
2.1.4 Propriedades e Aplicações do Quasicristais	9

2.1.4.1 Propriedades Superficiais dos Quasicristais.....	12
2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS.....	13
2.3 RESINAS EPOXIDAS	14
2.4 FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS.....	18
2.4.1 Interface dos Compósitos	18
2.4.2 Tamanho de Partícula.....	19
2.5 USO DOS QUASICRISTAIS EM COMPÓSITOS.....	19
2.6 MOLHABILIDADE.....	21
2.7 RELAÇÃO ENTRE A RUGOSIDADE E A MOLHABILIDADE.....	22
2.8 ENERGIA SUPERFICIAL.....	24
2.9 TRABALHO DE ADESÃO, COESÃO E COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO	26
CAPÍTULO III	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 INTRODUÇÃO.....	28
3.2 OBTENÇÃO DA LIGA	29
3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	29
3.4 PRODUÇÃO DO PÓ E DIMINUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	30
3.5 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	31
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO	33
3.6.1 DRX	34
3.6.2 Análise Granulométrica.....	34
3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS QC/EPÓXI	34

3.7.1	Variação da Densidade	34
3.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.7.3	Análise Termogravimétrica (Tg)	35
3.7.4	Dureza Shore D.....	36
3.7.5	Rugosidade	36
3.7.6	Molhabilidade	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO	37
4.1.1	Difratogramas de Raio-X da liga Quasicristalina	37
4.1.2	Análise Granulométrica.....	39
4.1.3	Morfologia do Pó de Quasicristal	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO QC/EPÓXI.....	42
4.2.1	Variação da Densidade	42
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	44
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TG).....	48
4.2.4	Dureza Shore D.....	50
4.2.5	Rugosidade	52
4.2.6	Ângulo de Contato e Molhabilidade	54
4.2.7	Energia de Superfície e Coeficiente de Molhamento.....	58
4.2.8	Trabalho de Adesão entre o Quasicristal e a Resina Epóxi.....	62
	CAPÍTULO V.....	63
5.	CONCLUSÕES.....	63

CAPÍTULO VI	65
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
CAPÍTULO VII	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Caderno de Dan Shechtman datando sua descoberta em 8 de abril de 1982. (SHECHTMAN, 2011)	4
Figura 2. 2 - Poliedros: (a) Dodecaedral, (b) octogonal, (c) icosaedral, (d) triacontraedral (PASSOS, 2006).	6
Figura 2. 3 - Liga icosaedral quasicristalina de $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$ (PASSOS, 2006).	6
Figura 2. 4 - Diagrama de fases ternário da liga AlCuFe em alumínio (DUBOIS <i>et al.</i> , 2008).	8
Figura 2. 5 - Grupo Epóxi (BRYDSON, 1995).	15
Figura 2. 6 - Ilustração dos ângulos de contato formada por um líquido em uma superfície sólida homogênea e lisa (Y. Yuan, et al, 2013).	21
Figura 2. 7 - Fenômeno de hidrofobicidade da água da chuva em uma folha vegetal (Arquivo Pessoal).	22
Figura 2. 8 - Relação entre o ângulo de contato formado pela deposição de um líquido e as superfícies ideais e real (CORIAND, 2013).	23
Figura 3. 1 - Esquema das etapas do trabalho	28
Figura 3. 2 - Resina Epoxy Fiber MC 132 e Endurecedor FD 128.	31
Figura 3. 3 - Compósito vazado no molde de PVC sobre uma placa de TEFLON.	32
Figura 3. 4 - Resultado final do compósito após a usinagem.	33
Figura 3. 5 - Amostra da liga quasicristalina AlCuFeB prensada e sinterizada (CAVALCANTE, 2009).	33

Figura 4. 1 - Difratoograma de Raios-X da liga $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ sem tratamento térmico.	37
Figura 4. 2 - Difratoograma de Raios-X da liga $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ tratada termicamente. .	38
Figura 4. 3 - Gráfico da distribuição granulométrica do pó de quasicristal antes da moagem.	39
Figura 4. 4 - Gráfico da distribuição granulométrica do pó de quasicristal após a moagem.	40
Figura 4. 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o pó de quasicristal antes a moagem por 2h no moinho planetário.	41
Figura 4. 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o pó de quasicristal após da moagem por 2h no moinho planetário.	41
Figura 4. 7 - Gráfico comparativo entre as densidades teórica e real.	43
Figura 4. 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 0% em volume de QC.	44
Figura 4. 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 1% em volume de QC.	45
Figura 4. 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 10% em volume de QC.	45
Figura 4. 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 20% em volume de QC.	46
Figura 4. 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC, mostrando a presença de aglomerados.	46
Figura 4. 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC, mostrando a presença de microbolhas.	47
Figura 4. 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC mostrando um bom molhamento entre o polímero e o metal.	48
Figura 4. 15 - Análise termogravimétrica dos compósitos.	49
Figura 4. 16 - Dureza Shore D.	51
Figura 4. 17 - Resultado do ensaio de Rugosidade (Ra).	53
Figura 4. 18 - Resultado comparativo entre os ângulos de contato obtidos através do ensaio de molhabilidade.	54
Figura 4. 19 - Gota formada entre a resina pura e a água salina.	56
Figura 4. 20 - Gota formada entre o compósito com 1% de QC e a água salina.	56

Figura 4. 21 - Gota formada entre o compósito com 10% de QC e a água salina.....	56
Figura 4. 22 - Gota formada entre o compósito com 20% de QC e a água salina.....	56
Figura 4. 23 - Gota formada entre o compósito com 30% de QC e a água salina.....	56
Figura 4. 24 - Gota formada entre o quasicristal puro e a água salina.....	56
Figura 4. 25 - Gota formada entre a resina pura e o óleo.....	57
Figura 4. 26 - Gota formada entre o compósito contendo 1% de QC e o óleo.....	57
Figura 4. 27 - Gota formada entre o compósito contendo 10% de QC e o óleo.....	57
Figura 4. 28 - Gota formada entre o compósito contendo 20% de QC e o óleo.....	57
Figura 4. 29 - Gota formada entre o compósito contendo 30% de QC e o óleo.....	57
Figura 4. 30 - Gota formada entre o quasicristal puro e o óleo parafínico.....	57
Figura 4. 31 - Gráfico do coeficiente de espalhamento em função da fração volumétrica de Quasicristal.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Exemplos de algumas das estruturas quasicristalinas com suas respectivas ligas. (SAARIVIRTA, 2004).....	7
Tabela 2. 2 - Comparação da condutividade térmica entre os materiais (SHAITURA et ENALEEVA, 2007).....	9
Tabela 2. 3 - Comparação da Microdureza e Coeficiente de atrito entres as ligas quasicristalinas e os demais materiais (SHAITURA et ENALEEVA, 2007).	11
Tabela 2. 4 - Propriedades dos compósitos reforçados por meio de fibras. (Adaptação do Livro: Composites Materials)	14
Tabela 2. 5 - Tipos de agente de cura (Adaptação BRYDSON, 1995)	16
Tabela 2. 6 - Energias de Superfície dos Líquidos	26
Tabela 3. 1 - Parâmetros utilizados na Moagem	30
Tabela 4. 1 - Comparação entre as densidades reais e teóricas dos compósitos.	42
Tabela 4. 2 - Resultados obtidos através do Ensaio de Dureza Shore D	50
Tabela 4. 3 - Resultados obtidos no ensaio de rugosidade.....	52
Tabela 4. 4 - Ângulos de Contatos obtidos.	54
Tabela 4. 5 - Energia de Superfície dos Compósitos e do QC puro.	58
Tabela 4. 6 - Comparação entre a Energia Superficial estimada e a obtida pela regra da mistura.....	59
Tabela 4. 7 - Energia Superficial entre o compósito e o líquido.	60
Tabela 4. 8 - Resultado do Coeficiente de Espalhamento.....	61

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2. 1 - Equação de Young.....	21
Equação 2. 2 - Equação de Wenzel.....	23
Equação 2. 3 - Equação para calculo de energia de superfície a partir da combinação de componentes polares e apolares.....	25
Equação 2. 4 - Equação do Trabalho Coesivo.....	27
Equação 2. 5 - Equação do Coeficiente de Espalhamento	27
Equação 4. 1 - Equação da Regra da Mistura para cálculo de Energia Superficial do Compósito.	59
Equação 4. 2 - Equação para cálculo da adesão entre a partícula de quasicristal e a matriz polimérica.....	62

LISTA DE SÍMBOLOS

% – Porcentagem;

°C – Grau Celsius;

Al – Alumínio;

Cu – Cobre;

Fe – Ferro;

B – Boro;

DRX – Difração de Raios-X;

Tg – Termogravimetria;

h – Tempo em hora;

rpm – Rotação por minuto

LSR – Laboratório de solidificação rápida;

γ – Fase Quasicristalina

β – Fase cristalina;

QC – Quasicristal;

Ra – Rugosidade Média;

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

INTRODUÇÃO

Os quasicristais pertencem a uma nova classe de materiais sólidos. Estas ligas metálicas possuem características microestruturais que os distinguem dos materiais cristalinos e amorfos. Enquanto os materiais cristalinos apresentam seus átomos organizados em estruturas cristalinas, periódica e ordenadas a longo alcance, os materiais quasicristalinos apresentam organização atômica em estruturas que outrora seriam impossíveis nas classificações cristalográficas convencionais. Apesar de não apresentar periodicidade a longo alcance, suas estruturas se ordenam matematicamente, o que os distanciam da classificação dos materiais amorfos.

Estes materiais além de apresentarem características microestruturais únicas, apresentam propriedades únicas e distintas dos materiais metálicos cristalinos e amorfos correlatos. Muito embora sejam materiais metálicos, suas propriedades mecânicas são muito próximas de outro tipo de material que são os materiais cerâmicos. Propriedades como alta dureza e conseqüente fragilidade, baixa condutividade térmica e elétrica, tornam materiais totalmente diferente dos materiais metálicos cristalinos já conhecidos. As características superficiais dos quasicristais são de muito interesse para os materiais de engenharia, pois eles possuem baixo coeficiente de atrito e baixa energia de superfície, aproximadamente três vezes menor que a do alumínio DUBOIS et al (2003).

Devido as suas propriedades únicas, seus potenciais de aplicação são amplos, de tal maneira que seguem de áreas aeroespaciais a áreas médicas.

Muito embora os quasicristais apresentem propriedades únicas, sua propriedade de elevada dureza e conseqüente fragilidade o limita quando pensamos em aplicações equivalentes aos dos demais metais, sendo assim, sua aplicação fica condicionada a seu uso em forma de pó, aplicando-o através de aspensão térmica ou inserida em matrizes dúcteis de modo a formar o material compósito.

Como as propriedades superficiais dos quasicristais são de grande interesse para aplicação tecnológica, este trabalho estudará as características dos compósitos de Epóxi/Quasicristal através de técnicas de caracterização micro e macroestrutural. Os resultados mostraram que as partículas de QC foram envolvidas pela matriz epoxídica de modo que as alterações dos ângulos de contato estão relacionadas ao aumento da rugosidade ao se introduzir uma segunda fase na matriz contínua, além disso, foi possível calcular as energias de contato do compósito, da resina pura e do QC puro, bem como acompanhar o aumento de resistência mecânica através do ensaio de Dureza Shore D.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção do compósito Epóxi/Quasicristal e o estudo de dureza e de suas propriedades superficiais. Ou seja, desenvolvimento de compósitos que viabilizem aplicações que exijam características mecânica (dureza) e superficial (baixa molhabilidade, boa adesão a substratos, entre outros) superiores a seus elementos precursores (epóxi e quasicristal).

1.1.2 Objetivos específicos do trabalho

- ✓ Obtenção da liga quasicristalina $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$;
- ✓ Realizar tratamento térmico da liga quasicristalina de modo a adquirir a homogeneidade;

- ✓ Obtenção do pó de quasicristal manualmente;
- ✓ Moagem do pó quasicristalino no Moinho de Alta Energia de modo a diminuir o tamanho de partícula e torna-la mais arredondada;
- ✓ Análise Granulométrica dos pós;
- ✓ Fabricação do compósito Epóxi/Quasicristal;
- ✓ Acompanhamento da Densidade;
- ✓ Caracterização Microestrutural: DRX, TG e MEV;
- ✓ Caracterização Mecânica: Ensaio de Dureza Shore D;
- ✓ Caracterização Superficial: Ensaio de Rugosidade, Ensaio de Molhabilidade, Energia Superficial, Coeficiente de Espalhamento e Trabalho de Adesão.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS QUASICRISTALINOS

2.1.1. Histórico

Shechtman et al, em um artigo publicado em 1984 sobre uma liga binária que se solidificava rapidamente, mas especificamente Al-Mn, mostrou por meio de difração de elétrons que a mesma possuía simetria icosaédrica e que apresentava ordem de longo alcance, o que até então violava as regras cristalográficas das estruturas cristalinas, revolucionando a definição de "cristal" dada pela União Internacional de Cristalografia, que a alteraria em seguida. Embora os quasicristais fossem apresentados ao mundo em 1984, eles foram descobertos por Daniel Shechtman em 1982 (SHECHTMAN, 2011).

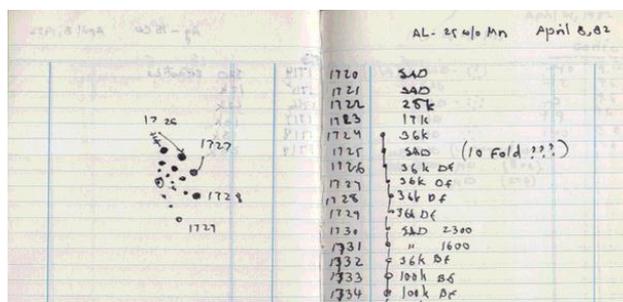


Figura 2. 1 - Caderno de Dan Shechtman datando sua descoberta em 8 de abril de 1982.

(SHECHTMAN, 2011)

Devido a sua persistência e sua descoberta que revolucionou as leis da cristalografia clássica e da ciência e engenharia dos materiais, Daniel Shechtman recebeu o prêmio Nobel em Química no ano de 2011.

2.1.2 Estrutura Quasicristalina

Ligas metálicas complexas abrangem uma vasta família de compostos metálicos que apresentam grandes células unitárias contendo milhares de átomos. Devido a esta característica, as ligas complexas apresentam uma distância média maior do átomo vizinho e, conseqüentemente, a maioria das propriedades físicas, como por exemplo, transporte de fótons e elétrons, se diferem quando comparadas a metais e ligas convencionais que possuem pequenas células unitárias, contendo apenas alguns átomos (DUBOIS, 2008).

As ligas quasicristalinas são classificadas como ligas metálicas complexas devido às suas particularidades estruturais, por exemplo, ausência de simetria de translação, em contraste com os cristais convencionais. Estes, além de apresentarem-se ordenadas, são também formados pela repetição periódica de uma célula unitária, ao longo das três direções do espaço (SHECHTMAN, 1984).

Os quasicristais são materiais que apresentam um padrão diferente daqueles conhecidos atualmente como os cristalinos ou amorfos. Eles não apresentam periodicidade a longo alcance, porém são ordenados, ou seja, eles apresentam ordenação de crescimento porém não periódicos.

Este material possui estrutura que preenche o espaço, mas não apresentam simetria translacional. De acordo com a teoria clássica dos cristais, eles apresentam eixo de simetria rotacional de 2, 3, 4 e 6, enquanto que para materiais quasicristalinos apresentam valores que até então para os cristais seriam impossíveis, como 5, 8, 10 e 12 (JASBEC, 2009).

Estas ordens de simetria podem ser denominadas como “falsas simetrias”, visto que, as operações de translação num espaço tridimensional, que são características imprescindíveis em corpos simétricos, não são aplicadas aos materiais quasicristalinos. Os quasicristais são compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais ao invés de células unitárias comuns aos cristais (SAARIVIRTA, 2004).

A Figura 2.2 mostra as estruturas dos quasicristais.

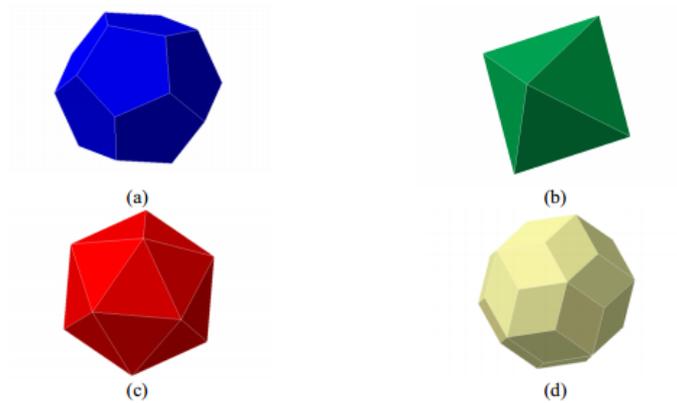


Figura 2. 2 - Poliedros: (a) Dodecaedral, (b) octogonal, (c) icosaedral, (d) triacontraedral (PASSOS, 2006).

A Figura 2.3 mostra que os átomos das liga AlCuFe formam uma estrutura Icosaedral (PASSOS, 2006).

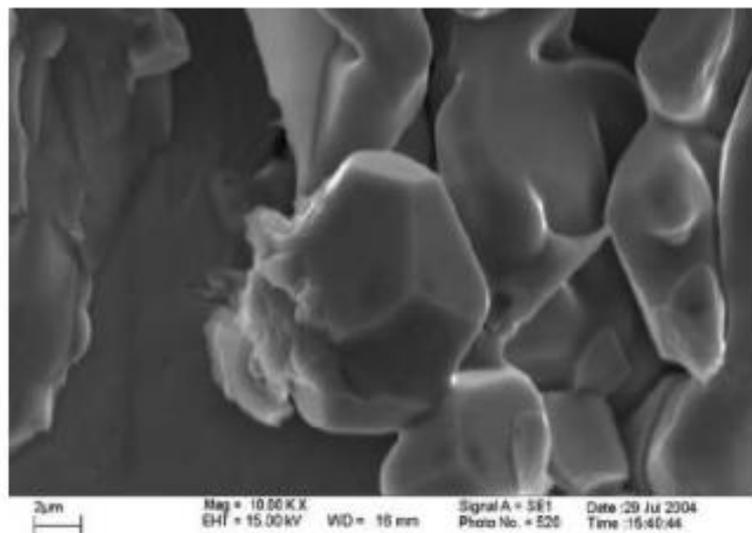


Figura 2. 3 - Liga icosaedral quasicristalina de $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$ (PASSOS, 2006).

A diferença entre cristais e quasicristais pode ser entendida através de uma analogia com um chão coberto de ladrilhos: pode-se recobrir o assoalho com ladrilhos triangulares,

quadrados, retangulares ou hexagonais, mas não é possível fazê-lo com pentágonos, pois essas figuras não se encaixam perfeitamente e sobra espaço entre elas (DUBOIS, 1998).

2.1.3 Ligas Quasicristalinas à base de Alumínio

Atualmente, através do avanço do estudo dos quasicristais, concentra-se o interesse em encontrar processos de produção práticos e aplicações para estes materiais. O fácil processo de fabricação do alumínio torna a fabricação de ligas à base de alumínio mais atraentes do que muitas outras ligas quasicristalinas. A liga AlCuFe quasicristalina mostram simetria de ordem cinco, sendo nesse caso, icosaédricas. Um icosaedro é um poliedro contendo 20 triângulos equiláteros (SAARIVIRTA, 2004). A Tabela 2.1 mostra a estrutura de algumas ligas quasicristalinas.

Tabela 2. 1 - Exemplos de algumas das estruturas quasicristalinas com suas respectivas ligas. (SAARIVIRTA, 2004).

Estrutura Quasicristalina	Liga
Icosaedral	<i>Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Mn-Cu, Al-Mn-Zn, Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Pd-Mg.</i>
Octagonal	<i>Ni-Cr-Si, Ni-V-Si, Mn-Si</i>
Decagonal	<i>Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Os, Al-Os, Al-Co-Ni, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe-Co, Al-Cu-Co-Si, Al-Co-Fe-Cr-O, Al-Cr-Si, Al-Ni-Fe, Al-Ni-Rh, Al-Cu-Rh, Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Sm, Zn-Mg-Ho</i>
Dodecagonal	<i>Ni-Cr, Ni-V, Ni-V-Si, Ta-Te, Co-Cu, Al-Co-Fe-Cr</i>

Para que se possa obter fase quasicristalina na liga estudada se faz necessário utilizar uma faixa estreita de composição determinada no diagrama de fases da liga AlCuFe.

O diagrama de Al-Cu-Fe foi inicialmente estudado por Bradley e Goldsmith. Em seus trabalhos, eles discutiram acerca da fase ψ , a qual até então era desconhecida, como sendo AlCu_2Fe , e na média da região $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$. Para eles esta fase era formada pela reação peritética das fases $\beta_2\text{-AlFe}_3$ com o líquido remanescente.

A Figura 2.4 mostra o diagrama de fases da liga de AlCuFe rica em alumínio (BRADLEY et al., 1939).

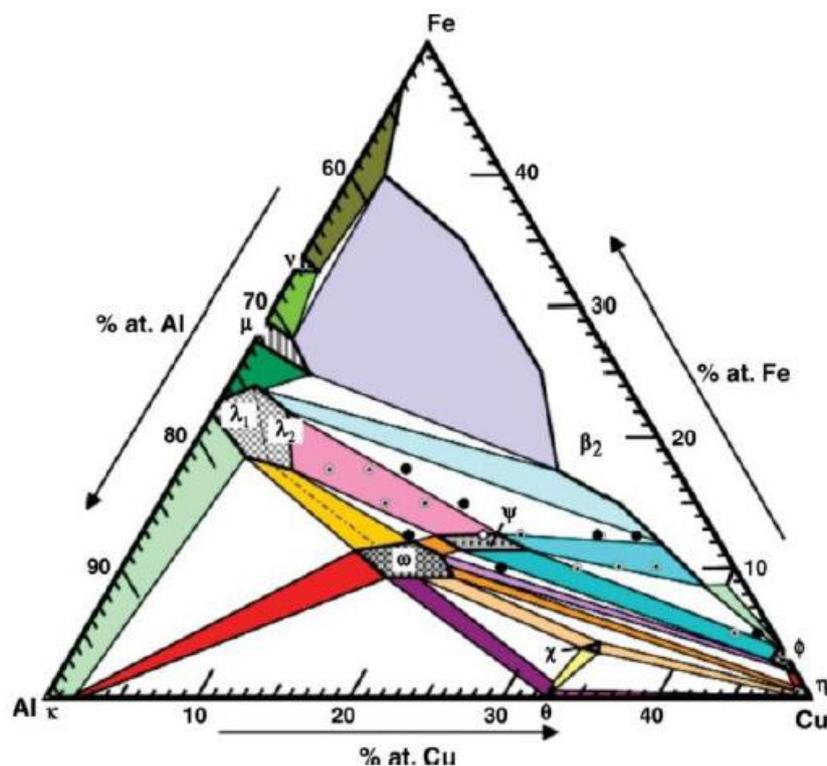


Figura 2. 4 - Diagrama de fases ternário da liga AlCuFe em alumínio (DUBOIS *et al.*, 2008).

No caso da liga de composição de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$, a faixa de temperatura de recozimento para promover a reação peritética, está em torno de 600°C a 800°C (VAN BUREN et al., 1991). Isto ocorre porque a fase icosaédrica é possível dentro de uma faixa de composição, além disso, tal fase não depende apenas das condições de resfriamento, mas também das fases pré-existentes que estejam em equilíbrio (SAARIVIRTA, 2004).

A liga utilizada neste trabalho foi a liga quasicristalina à base de alumínio $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$. Para as ligas quasicristalina de AlCuFe, uma pequena quantidade da adição de boro pode modificar a sua estrutura e melhorar significativamente a resistência à fratura deste material (JANOT e DUBOIS (1998), STEBUT e BESSEN (1996), SORDELET et al., (1998).

2.1.4 Propriedades e Aplicações do Quasicristais

Os quasicristais possuem características extremamente distintas dos materiais metálicos cristalinos, dentre elas as que mais se diferem são as propriedades eletrônicas (SORDELET et al., 1997). As propriedades relacionadas ao transporte eletrônico, como por exemplo, calor específico e o comportamento magnético foram objetos de estudo desde a descoberta dos quasicristais (JANOT et DUBOIS, 1998). Por exemplo, a condutividade do quasicristal é menor na ordem de 200 vezes quando comparado ao cobre, no entanto possui condutividade próxima a de uma sílica fundida. A baixa condutividade térmica pode ser uma propriedade valiosa, especialmente em combinação com o baixo coeficiente de atrito e plasticidade a altas temperaturas (SHAITURA et ENALEEVA, 2007).

Tabela 2. 2 - Comparação da condutividade térmica entre os materiais (SHAITURA et ENALEEVA, 2007).

Material	Condutividade Térmica ($W m^{-1}K^{-1}$)
Cobre	400
Ligas de Alumínio	92-220
Aço	14-88
i – $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$	2
i – AlMnPd	1.6
i – AlPdRe	0.8
Sílica Fundida	1.36

Através da Tabela 2.2, pode-se perceber que os materiais quasicristalinos, muito embora sejam ligas metálicas apresentam propriedades térmicas e elétricas equiparadas aos materiais cerâmicos.

Além das propriedades de condutividades, os quasicristais apresentam propriedades superficiais distintas, tal como baixa energia superficial. A baixa energia superficial resulta em baixa molhabilidade dos quasicristal (JANOT et DUBOIS, 1998). Molhabilidade pode ser entendida como a capacidade de um material se espalhar na superfície de outro formando uma gota. O ângulo entre esta gota e a superfície determinará a molhabilidade do material. Em geral, a baixa molhabilidade dos quasicristais é um dos principais problemas que dificultam a produção de materiais compósitos, pois a eficiência deste depende diretamente da interação ou molhamento que a matriz apresentará diante do reforço quasicristalino.

A baixa energia de superfície dos quasicristais contribui para torna-los resistentes a corrosão e com baixo coeficiente de atrito (SHECHTMAN, 2011).

Com relação às propriedades mecânicas dos quasicristais, eles apresentam alta dureza e conseqüente fragilidade.

Tabela 2. 3 - Comparação da Microdureza e Coeficiente de atrito entres as ligas quasicristalinas e os demais materiais (SHAITURA et ENALEEVA, 2007).

Material	Microdureza HV (GPa)	Coeficiente de Atrito	
		<i>No aço</i>	<i>No diamante</i>
Ligas de Alumínio	0.87	0.55	0.23-0.37
Aço	1.2	0.22	0.11-0.32
Cobre	0.48	0.24	0.12-0.42
Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ QC	5.2	0.14	0.15-0.19
Al₆₄Cu₁₈Fe₈Cr₈ QC	5.5	0.17	0.1-0.17
Al₆₇Cu₉Fe_{10.5}Cr_{10.5}Si₃ QC	7	0.13	0.09-0.17
Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ <i>Revestimento QC</i>	5.4	0.19	0.08-0.2
Al₆₄Cu₁₈Fe₈Cr₈ <i>Revestimento QC</i>	5.5	0.22	0.07-0.22
Al₆₇Cu₉Fe_{10.5}Cr_{10.5}Si₃ <i>Revestimento QC</i>	5.8	0.19	0.07-0.23

Os quasicristais são, sem dúvida, uma importante classe de novos materiais com características distintas do que até então se conhecia (cristalinos e amorfos) e seu estudo é fundamental para aplicação e aproveitamento de suas propriedades diferenciadas.

Dentre as aplicações potenciais dos quasicristais, citam-se as ligas que permitem a construção de uma nova geração de equipamentos e peças de sistemas com menor fricção e consequentemente maior durabilidade. Isto se deve ao baixo coeficiente de atrito inerente ao material e maior resistência ao desgaste. Esta propriedade pode ser usada, com

benefício, em peça automobilística e de aviação. Ainda referente às características de baixo atrito, as ligas quasicristalinas já têm sido testadas como substitutas do teflon em revestimentos superficiais de utensílios domésticos, por oferecer uma resistência ao risco, desgaste e dureza superior à do material usualmente empregado (LIMA, 2011).

2.1.4.1 Propriedades Superficiais dos Quasicristais

Desde meados de 1993, DUBOIS et al (2002, 1997) vêm estudando uma série de características superficiais específicas das ligas quasicristalinas. Dentre estas especificidades, pode-se citar o baixo coeficiente de atrito, medida de ângulo de contato com água relativamente elevadas em relação às suas ligas cristalinas correlatas, elevada resistência à oxidação, entre outras. Esse conjunto de características vêm despertando interesse por parte de cientistas e engenheiros no que tange ao desenvolvimento de revestimentos. Estes têm usos potenciais em aplicações onde se busca características de elevada resistência ao desgaste, isolamento térmico, baixa molhabilidade, elevada dureza, resistência Mecânica, entre outras.

Uma das características mais intrigantes destas ligas é a baixa energia de superfície quando comparada às ligas cristalina convencionais, tornando está uma das principais vias de estudos por parte de pesquisadores. Recentemente, DUBOIS et al (2003) têm estimado os valores de energia de superfície das ligas de AlCuFeB com valores menores de $0,4 \text{ J/m}^2$, um valor 3 vezes menor que alumínio puro.

Estes baixos valores de energia de superfície são, possivelmente, a causa dos baixos valores dos coeficientes de atrito. Em 1997, RIVIER (1997) propôs em seus trabalhos que os baixos valores das energias de superfície podem ter correlação direta com a estrutura eletrônica apresentada pelos materiais quasicristalinos e que muito difere dos seus correlatos cristais. De modo a confirmar esta suposição, DUBOIS (1998) em um de seus trabalhos fez medida o ângulo de contato de vários líquidos com algumas ligas quasicristalinas e de ligas cristalina correlatas. Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram, em primeira mão, que as superfícies das ligas quasicristalinas se comportam muito mais como sólido ligado covalentemente do que ligado metalicamente. Isso significa, por consequência, que a polarizibilidade, que é característico das superfícies metálicas é muito pouco observada no caso das ligas quasicristalinas. Em seus estudos, DUBOIS pôde comprovar uma correlação muito nítida entre os ângulos de

contato medidos e as características eletrônicas dos quasicristais. Conseqüentemente, o comportamento de molhabilidade destes materiais, que é reflexo tanto da superfície quanto das energias de interface, tem correlação direta com a distribuição eletrônicas dos quasicristais.

2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

Através da busca continua para melhorar o desempenho dos mais diversos tipos de materiais, como redução do peso do produto, maior resistência e menor custo, cientistas de materiais e engenheiros estão sempre se esforçando para melhorar os materiais tradicionais ou produzir materiais completamente novos, sendo assim muito se tem estudado para se produzir materiais compósitos (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

Um material compósito é um material que contém duas ou mais com fases distintas. Esta definição, no entanto, não é suficiente e outros três critérios devem ser estabelecidos. Em primeiro lugar, ambos os componentes devem estar em proporções razoáveis, em geral acima de 5%. Em segundo lugar, as fases constituintes devem apresentar propriedades distintas de modo que um melhore a propriedade do outro. Por fim, as fases devem se combinar de modo a gerar uma interface contínua. Sendo assim, sabe-se que os compósitos devem apresentar duas ou mais fases constituintes numa escala microscópica e separados por uma interface. O constituinte que é contínuo e é muitas vezes, mas não sempre, existente em maior quantidade no compósito é denominado matriz. Geralmente, são as propriedades da matriz que são melhoradas ao se incorporar o segundo constituinte. Um material compósito pode ter uma matriz cerâmica, polimérica ou metálica.

Os compósitos de matrizes poliméricas consistem em uma resina polimérica atuando como matriz, sendo reforçada através de fibras ou partículas. Estes materiais são utilizados nas mais diversas aplicações devido a suas propriedades em temperatura ambiente, facilidade de fabricação e custo. Os principais compósitos poliméricos fibrosos são os obtidos através da fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de aramida (CALLISTER Jr, 2008). Muitos fatores podem alterar as propriedades finais dos compósitos reforçados por meio de fibras, tais como tamanho e orientação das fibras (CARNEIRO e TEIRXEIRA, 2008). A seguir, a Tabela 2.4 mostra uma comparação entre alguns compósitos fibrosos.

Tabela 2. 4 - Propriedades dos compósitos reforçados por meio de fibras. (Adaptação do Livro: Composites Materials)

Reforço	Densidade (Mg/m³)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência a Tração (MPa)
Fibra de Vidro	2.54	70	2200
Fibra de Aramida	1.45	130	2900
Fibra de Carbono	1.86	380	2700

Os principais representantes dos compósitos poliméricos particulados são os nanotubos de carbono, alumina e carbonato de cálcio. Eles são responsáveis por modificarem as propriedades físicas e mecânicas em muitas maneiras, tais como rigidez, resistência e tenacidade à fratura. Parâmetros como tamanho de partícula e adesão interfacial contribuem para obtenção dessas modificações (SHAO-YUN FU et al, 2008).

A gama de materiais disponíveis na forma de partícula é muito mais extensa do que com fibras, porque a produção é muito mais simples visto que, quase todo material pode ser moído e transformado em pó. Algumas outras técnicas como atomização a gás, precipitação através de solução e processamento sol-gel são outros métodos de produção de pós que podem ser utilizadas quando o processo de moagem é ineficiente ou oneroso para determinados materiais (MARK V. BOWER, P. E, 2000).

Neste trabalho será estudado o compósito de matriz polimérica com reforço quasicristalino. Muito embora os quasicristais apresentem excelentes propriedades superficiais, sua alta resistência mecânica, elevada dureza e consequente fragilidade, restringem sua aplicação a recobrimento de peças e reforço em materiais compósitos. Uma das matrizes poliméricas que vem sendo amplamente estudada é a resina epóxi.

2.3 RESINAS EPOXIDAS

Um polímero é um material orgânico ou não, que possui alta massa molar, cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades denominada meros. Esses polímeros podem se classificar como termoplásticos ou termofixos. Os polímeros termoplásticos são aqueles que apresentam a capacidade de amolecer e fluir quando expostos a aumento na temperatura e pressão. Ao se retirar a fonte de energia ele passa ser um produto com forma

definida, podendo o processo ser reversível. Já os polímeros termofixos (termorrígido ou termoendurecido) apresentam o processo irreversível, tendo em vista que ao amolecê-los e leva-los ao processo de cura acarretará em formação ligações cruzadas, tornando-o rígidos. Sendo assim, um novo aquecimento não alterará seu estado físico tornando-os infusíveis e insolúveis, como por exemplo, as resinas epóxicas (CANEVAROLO, 2006).

As resinas epóxicas (também amplamente conhecida como resinas epóxi) são caracterizadas pela presença de mais de um 1,2 – Grupo Epóxi (Figura 2.5), por molécula. Este grupo pode apresentar-se dentro do corpo da molécula, porém é geralmente terminal (BRYDSON, 1995).

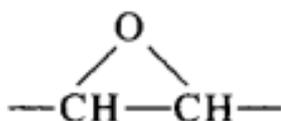


Figura 2. 5 - Grupo Epóxi (BRYDSON, 1995).

Para que ocorra formação de um termofixo é necessário que mesmo passe pelo processo de cura, promovido por um agente de cura ou catalisador.

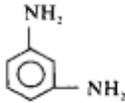
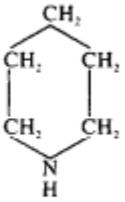
Alguns exemplos de agentes de curas utilizados para a resina epóxi são:

- Dietilenotriamina;
- Trietilenotetramina;
- Aminoetilpiperazina.

Além dos agentes de cura acima classificados como aminas alifáticas, eles podem pertencer também às classes das aminas aromáticas e aminas cicloalifáticas (AUGUSTSSON, 2004).

A Tabela 2.5, mostra alguns dos mais comuns agentes de curas utilizados.

Tabela 2. 5 - Tipos de agente de cura (Adaptação BRYDSON, 1995)

Agentes de Cura	
<i>Amina Alifáticas</i>	
Dietilenotriamina	$\text{NH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$
<i>Aminas Aromáticas</i>	
Fenilenodiamina	
<i>Aminas Cicloalifáticas.</i>	
Piperidina	

Devido ao baixo custo de fabricação, facilidade de processamento, baixa retração durante a cura e excelentes propriedades químicas, elétricas e mecânicas, as resinas epóxi são amplamente utilizados em muitas das aplicações industriais, tais como revestimento, adesivos, dispositivos eletrônicos, automóveis, embarcações marítimas e veículos espaciais (MEENAKSHI et al., 2012)

Juntamente com as excelentes propriedades da resina epóxi e a necessidade de se baixar os custos na produção de materiais poliméricos, a resina epóxi é uma das mais utilizadas como matriz em compósitos, de modo a se associar a resistências de suas cargas com as propriedades já apresentas pela matriz epóxida.

As resinas epoxídicas têm larga faixa de aplicação dada versatilidade de suas propriedades, tais como: alta resistência química, alta adesividade em vários substratos, elevada tenacidade, resistência elétrica, baixa contração após a cura, flexibilidade (DISTASIO, 1982; BILYEU et al., 2001). Estas propriedades tornam este material hábil ao

uso em várias aplicações tais como revestimentos de proteção (aplicação, *primer* automotivo, tubulação) (WUNDERLICH, 1990), material adesivo usado em materiais dentários, materiais compósitos em produtos industriais, na construção civil, revestimentos em geral (DISTASIO, 1982; BILYEU et al., 2001; WUNDERLICH, 1990).

O uso de resinas epoxidicas, como material para revestimento já vem sendo extensivamente pesquisado. A primeira aplicação industrial da resina epóxi como revestimento de superfície ocorreu em 1940, nos Estados Unidos. Revestimentos epóxi têm lugar de destaque no que tange a aplicação industrial devido à soma de boas propriedades para esta finalidade: resistência química e à corrosão, boas propriedades mecânicas, excelentes características adesivas nos mais diversos substratos, elevada resistência à tração compressão e estabilidade térmica (CHIN et al., 1995).

O epóxi, apesar de apresentar uma grande quantidade de motivações para aplicações, como citado anteriormente, têm em suas características alguns inconvenientes que limitam o seu uso. Algumas desvantagens que este material apresenta são baixa resistência à degradação (umidade), baixa estabilidade térmica que limita seu uso a temperaturas que variam de 170-230°C, baixa resistência ao desgaste (ALMEIDA et al., 2003).

As características limitantes do uso do epóxi, citadas anteriormente, em determinadas aplicações específicas podem ser burladas com o uso deste material em compósito, tornando seu uso viável em diversas aplicações. Neste sentido, vários trabalhos vêm sendo desenvolvido para estudo de novos compósitos que detenham características sob medida para várias aplicações específicas.

Para o desenvolvimento de revestimentos de compósito com base epóxi, algumas características são ajustadas para que o uso possa viabilizar determinadas aplicações. A adição de Zn em matriz epóxi foi efetiva no desenvolvimento de um produto resistente à corrosão (KUMAR et al., 2002). A adição de polianilina pigmentada no revestimento de epóxi tornou este produto adequado na proteção do aço contra agentes oxidantes inerentes ao concreto, na construção civil (SARAVANAM et al., 2007). Já em outros trabalhos, foi citada a adição de alguns termoplásticos como polisulfonas a polimetilmetacrilato com objetivo de melhorar a tenacidade do epoxi. Pós de CaCO_3 foram adicionados à resina epóxi para uso em revestimentos, gerando um produto mais resistente à corrosão, com maior resistência mecânica (YU et al., 2006). A adição de fluor-polímeros em matriz epoxídica gerou um produto com boas propriedades de superfície como baixa energia de superfície,

boas características tribológicas, resistência ao desgaste e hidrofobicidade (BROSTOW et al., 2003).

Para este trabalho, como já citado anteriormente, será utilizado reforço de pó metálico quasicristalino em matriz de epóxi com objetivo de desenvolver um revestimento com características mecânicas superiores (dureza, módulo de elasticidade), maior resistência à degradação, melhor resistência ao desgaste, bem como melhores características superficiais (menor molhabilidade à água), quando comparadas ao epóxi puro, mantendo, no entanto suas características percussoras.

A resina epóxi utilizada para fabricação do compósito é a resina comercial Epoxy Fiber MC 132® e o endurecedor FD 198®.

2.4 FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

2.4.1 Interface dos Compósitos

A interface é a região de ligação entre a matriz e o reforço e quanto mais definida for esta região melhor será a adesão entre os componentes do compósito, sendo assim aumentará sua eficiência quando exposto a esforços mecânicos.

A carga que atua sobre a matriz tem de ser transferida para o reforço através da interface. Assim reforços devem estar fortemente ligados a matriz para que o compósito obtenha elevada resistência. Uma interface fraca resulta em baixa rigidez e menor resistência. Outras propriedades, tais como, resistência à deformação, fadiga e degradação ambiental também são afetadas pelas características da interface (MATTHEWS e RAWLINGS, 1994).

A caracterização da interface permite a obtenção de informações relevantes sobre as interações reforço/matriz. As propriedades mecânicas dos compósitos são dependentes da estabilidade da região interfacial, sendo assim, a caracterização da interface é de grande importância. Os principais métodos disponíveis para o estudo interfacial são: Ensaio de Microindentação, Difração de Raio-X e Técnicas de Microscopia (Eletrônica, Transmissão e Força Atômica) (THOMAS S., et al 2012).

2.4.2 Tamanho de Partícula

Um dos fatores que mais influência nas propriedades dos compósitos é o tamanho de partícula. O tamanho de partícula tem ligação direta com a eficiência do reforço quando inserido na matriz, tendo em vista que ela é quem tem o ofício de suportar a carga exercida sobre o compósito.

As partículas podem ter uma grande variedade de geometrias, porém elas devem possuir aproximadamente as mesmas dimensões em todas as direções (eixos iguais). Para que corra um reforço eficaz, as partículas devem ser pequenas e devem estar distribuídas por igual ao longo de toda a matriz. Além do mais, a fração volumétrica das duas fases influencia o comportamento final do compósito (CALLISTER, 2002).

2.5 USO DOS QUASICRISTAIS EM COMPÓSITOS

Os quasicristais possuem propriedades mecânicas e ópticas incomuns, tais como alta dureza, baixo coeficiente de atrito e baixa energia superficial, apesar de apresentarem fragilidade. As aplicações dos quasicristais ocorrem principalmente em recobrimentos superficiais e em compósitos com matrizes dúcteis. Estas propriedades encorajaram a pesquisa, desenvolvimento e aplicação destes materiais como compósito de matriz polimérica.

Nos últimos 40 anos, tem havido um rápido aumento na produção de compósitos sintéticos, incorporando reforços em diversos materiais plásticos (polímeros) que dominam o mercado. Um dos principais fatores foi a obtenção de novos materiais que possuem excelente resistência mecânica em relação a resistência-peso e rigidez-peso. As previsões indicam que a demanda por materiais compósitos vai continuar a aumentar (MATTHEWS F.L. e RAWLINGS R.D., 1994).

Este trabalho tratará de um material compósito de matriz polimérica juntamente com o reforço particulado da liga quasicristalina. Atualmente, muito se tem estudado sobre esse material compósito que tem se mostrado muito promissor no âmbito das aplicações industriais. No caso particular do compósito Epóxi/QC, BLOOM et al. (2003), mostram que o quasicristal aumentou a resistência ao desgaste da resina epóxi quando comparado com a epóxi pura e a outros elementos, como Alumínio, Cobre e Ferro. A diminuição da

resistência ao desgaste em combinação com sua baixa abrasividade é atribuída as propriedades da liga quasicristalina AlCuFe.

ALTIDIS et al, (2011), avaliaram o efeito da adesão em compósitos quasicristalinos com a matriz de epóxi. Os resultados mostraram que apesar da melhora na adesão não ter acontecido de forma linear, amostras com 25% de QC apresentaram melhora significativa na adesão. Devido à baixa molhabilidade e natureza frágil, seria de se esperar uma diminuição na aderência com a adição de quasicristal, porém os resultados indicaram que é possível a produção de compósitos com boa adesão em conjunto as propriedades superficiais dos quasicristais.

Além de excelente resistência ao desgaste e melhora nas propriedades adesivas do compósito Epóxi/QC, SAKLY A. et al, (2013), também revela que é possível fabricar peças deste material através da técnica de Estereolitografia a Laser (SL), pois o quasicristal otimiza a polimerização do composto, preservando ainda assim as propriedades reológicas do polímero, tornando assim este novo material bastante competitivo no mercado, uma vez que essa nova resina composta para fabricação via SL pode ser útil para várias aplicações industriais requerendo boas propriedades mecânicas. Ainda na técnica de Estereolitografia a Laser (SL), KENZARI et al. (2011), afirma que Nylon reforçado com quasicristal foi adaptado para aplicações de sinterização seletiva a laser. Este novo composto é compatível com o processo SL e possui uma promissora aplicação em peças com elevada precisão dimensional, elevada resistência ao desgaste e reduzido coeficiente de atrito. Além disso, a baixa porosidade permite o uso direto em aplicações de vedação.

Juntamente com o avanço no estudo desta nova classe materiais, os quasicristalinos, e o aumento na aplicação dos polímeros termorrígidos, em particular, o epóxi, se faz necessário o estudo deste novo compósito uma vez que é de suma importância conhecer as propriedades adquiridas pelo sistema Epóxi/QC de modo a estabelecer seu potencial de aplicação.

2.6 MOLHABILIDADE

A molhabilidade pode ser entendida como a facilidade de um sólido estar em contato com um fluido. Esta facilidade ou dificuldade de molhamento é determinada pelo equilíbrio da superfície bem como pelas forças interfaciais.

Segundo (ANDERSON, 1986), a molhabilidade é definida como a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida, em outras palavras a molhabilidade é o processo pelo qual um líquido se espalha ou molha um substrato sólido ou superfície.

Dependendo da natureza das forças de ligação entre as interfaces sólido/líquido, o molhamento pode ser dividido em duas classes: Molhamento físico e Molhamento químico (A. P. Luz et al, 2008).

No molhamento físico, a molhabilidade é determinada através do ângulo de contato formado através do líquido no sólido. A equação (Eq. 2.1) que descreve o equilíbrio de energia que controla o ângulo de contato do líquido sobre uma superfície é denominada Equação de Young (YOUNG T., 1805).

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (2.1)$$

Equação 2. 1 - Equação de Young

Onde, γ é denominado a energia livre de superfície e “S” e “L” subscritos representam sólido e líquido respectivamente.

A Figura 2.6 representa um diagrama esquemático que mostra o ângulo de contato (θ) feito por uma gota de um líquido sobre uma superfície plana e lisa.

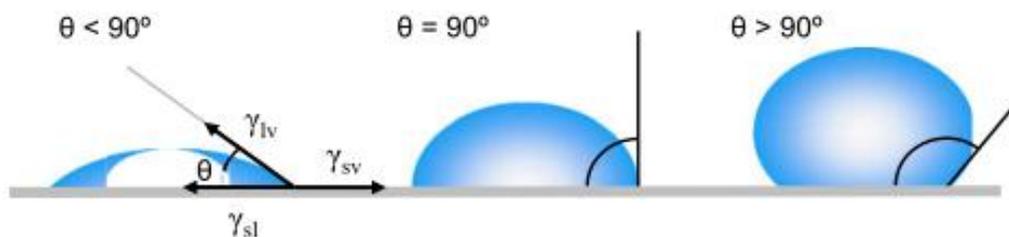


Figura 2. 6 - Ilustração dos ângulos de contato formada por um líquida em uma superfície sólida homogenia e lisa (Y. Yuan, et al, 2013)

Os estudos de molhabilidade envolvem geralmente a medição dos ângulos de contato que indicam o grau de umedecimento na interação entre um sólido e um líquido. Ângulos de contato pequenos ($< 90^\circ$) correspondem à alta molhabilidade, enquanto que ângulos de contato grandes ($> 90^\circ$) correspondem a baixa molhabilidade (Y. Yuan, et al, 2013). A Figura 2.7 mostra o fenômeno da hidrofobicidade da água da chuva em uma folha vegetal.



Figura 2. 7 - Fenômeno de hidrofobicidade da água da chuva em uma folha vegetal (Arquivo Pessoal).

A molhabilidade é favorecida quando a energia de superfície do substrato é alta e a tensão superficial do líquido é baixa, sendo assim os polímeros de baixa energia superficial são de difícil solubilidade (QUINI, 2011).

Alguns fatores podem afetar o comportamento da molhabilidade de um sólido por um líquido, entre eles são a rugosidade e heterogeneidade da superfície do material, reações entre líquido e sólido, a atmosfera do ensaio, o tempo e a temperatura (A. P. Luz et al, 2008).

2.7 RELAÇÃO ENTRE A RUGOSIDADE E A MOLHABILIDADE

A rugosidade é definida como o “conjunto de desvios microgeométricos, caracterizado por pequenas saliências e reentrâncias presentes em uma superfície”

(FILHO, 2011). A propriedade de molhabilidade estudada pela engenharia de superfície é utilizada em muitas aplicações industriais, tais como impressão, pintura, revestimento, adesivos e etc. Esta propriedade é fortemente afetada pela rugosidade quando expostas a molhabilidade estática ou dinâmica (GENNES, 1985).

A relação de molhabilidade e rugosidade devem ser estudadas porque no âmbito real de deposição de um líquido sobre uma superfície sólida tal superfície por mais bem preparada e polida não se encontrará perfeita, sendo assim, ainda haverá defeitos microscópicos que influenciará diretamente no resultado da molhabilidade. A Figura 2.8 expressa a diferença entre uma superfície sólida ideal e a real.

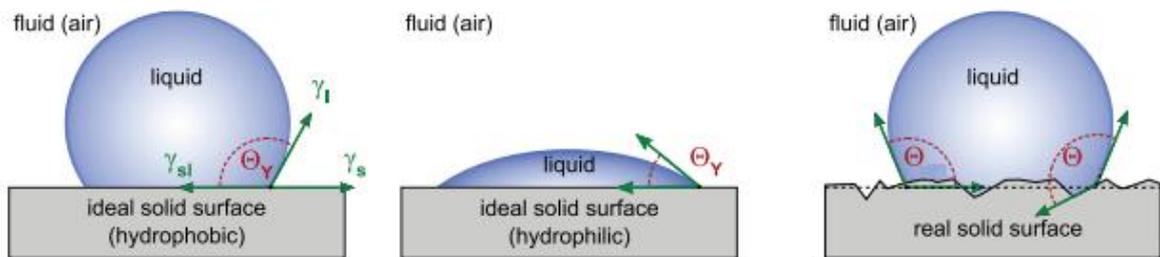


Figura 2. 8 - Relação entre o ângulo de contato formado pela deposição de um líquido e as superfícies ideais e real (CORIAND, 2013)

Esta relação foi definida em 1936 por Wenzel, que afirmou que a molhabilidade pode ser melhorada com adição da rugosidade na superfície. Esta situação é descrita através da equação abaixo.

$$\gamma_L \cos \theta_W = r(\gamma_L - \gamma_S) \quad (2.2)$$

Equação 2. 2 - Equação de Wenzel

Onde θ_w é o ângulo de Wenzel e r é o fator de rugosidade o qual está relacionado a área superficial real.

Entretanto, esta equação de Wenzel baseia-se no pressuposto de que o líquido penetra completamente nas ranhuras de rugosidade. Esta situação molhante em superfícies ásperas é denominada “Molhamento Homogêneo” e sob algumas condições de rugosidade, especialmente quando a rugosidade é alta, este caso não pode ser representado pela

equação, pois bolhas de ar podem ser presas nas ranhuras da rugosidade por baixo do líquido, gerando assim um molhamento heterogêneo.

No caso do molhamento homogêneo, quanto maior a rugosidade maior será a molhabilidade. Já como consequência do molhamento heterogêneo, a rugosidade ajuda a diminuir a molhabilidade, pois neste caso as imperfeições presentes na superfície do material atuam impedindo mecanicamente o espalhamento do líquido.

Dependendo do tipo de rugosidade presente em superfícies superhidrofóbicas, esta pode dificultar a molhabilidade devido ao ar concentrado nos espaços entre as microranhuras, fazendo com que a gota fique suspensa sobre essas estruturas como consequência do efeito de tensão superficial. No caso particular da água, esta pode apresentar ângulo de contato com o ar de 180° ou um ângulo superior a este quando exposta a irregularidades superficiais (BURKARTER, 2010).

NICOLAIEWSKY e FAIR (1999) estudaram a influência do tratamento da superfície em placas metálicas e cerâmicas lisas e rugosas. Eles observaram que para todos os líquidos utilizados quanto maior a rugosidade da superfície do material, menor o ângulo de contato e consequentemente maior molhabilidade. Entretanto MARTINEZ (2009) afirma que quanto maior a rugosidade superficial do material, maior o ângulo de contato e consequentemente mais hidrofóbico, porém ressalta que diferentes superfícies químicas também afetam o ângulo de contato entre a superfície e o líquido.

SOUZA (2011) afirma em seu trabalho que existem controvérsias ao se relacionar rugosidade com molhabilidade, pois enquanto alguns autores defendem existir relação entre tais propriedades, outros atribuem que o bom desempenho da molhabilidade não pode ser exclusivamente atribuído apenas à rugosidade superficial, mas também às características superficiais dos sólidos.

2.8 ENERGIA SUPERFICIAL

Energia de superfície pode ser denominada como a diferença entre as energias das espécies (sólido ou líquido) no interior do material. Por exemplo, os átomos e moléculas de um líquido quando sob a superfície de um material, tendem a se mover de modo a ocupar uma posição energética menor, enquanto que as partículas da superfície de um material exercem força apenas em direção ao líquido, fazendo assim com que as

superfícies se tornem sempre regiões de menor energia. (UNESP SOROCABA, *acesso em 24 de março de 2015*).

Através do princípio de menor energia, a natureza tende sempre a um estado de menor energia, sendo assim uma gota de água tende a adquirir formato esférico pois esta forma é a de mesmo volume com menor energia superficial. Desta maneira, pode-se concluir que a adesão (capacidade de um material se unir ao outro) será melhor quando a energia superficial for maior também (UNESP SOROCABA, *acesso em 24 de março de 2015*).

De acordo com NOSSA (2011), existem vários métodos para calcular a energia de superfície dos sólidos em função da equação de Young (Equação 2.1), sendo que um dos mais utilizados é a teoria de Owens-Wendt.

A partir deste método, as componentes polares (interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio) e apolares (forças dispersivas) para a energia de superfície são combinadas de acordo com a Equação 2.3.

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (2.3)$$

Equação 2. 3 - Equação para calculo de energia de superfície a partir da combinação de componentes polares e apolares.

Onde W_{SL} é o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido, γ_S^d e γ_S^p são as componentes dispersivas e polares da energia de superfície do sólido, enquanto que γ_L^d e γ_L^p são as componentes dispersivas e polares do líquido. Dividindo a Equação (2.3), por $2\sqrt{\gamma_L^d}$, iremos obter:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^d} + \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \sqrt{\gamma_S^p} \quad (2.3 A)$$

Através da Equação (2.3 A), se obtêm um gráfico de $\frac{\gamma_L (1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ versus $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$, onde o coeficiente linear da reta é dado por $\sqrt{\gamma_S^d}$ enquanto que o coeficiente angular será $\sqrt{\gamma_S^p}$. Sendo assim, os valores de energia superficial do material sólido podem ser encontrados.

A Tabela 2.6 mostra os valores das energias de superfície polares e dispersivas dos líquido utilizados neste trabalho.

Tabela 2. 6 - Energias de Superfície dos Líquidos

Líquido	Energia Superficial (mN/m)		
	γ^p	γ^d	γ_l
Água Salina ¹	54,7	22,1	76,8
Óleo Parafínico ^{2,3}	0,5	31	31,5

Fonte: ¹(ISAAC e WALKER, 2010) ²(MATTSSON, 2013), ³(NOWAK E. e PACEK A. W, 2014)

Desse modo, utilizando as equações supracitadas com os dados de energia de energia superficial da Tabela 2.6, pôde-se estimar as energias de superfície do compósito bem como a energia entre o sólido e o líquido.

2.9 TRABALHO DE ADESÃO, COESÃO E COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO

O trabalho de adesão entre um sólido e um líquido é definido como o trabalho necessário para separar uma unidade de área da interface sólido/líquido e em seguida formar uma interface sólido/ar e uma interface sólido/líquido. Esta situação é representada pela equação de Dupré (LAPORTE, 1997).

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad 2.4$$

Equação 2.4 – Equação do Trabalho de Adesão

Onde W_{sl} é o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido.

Já o trabalho de coesão para um líquido é igual ao trabalho requerido para separar uma unidade de área da secção transversal da coluna de um líquido e como consequência forma-se duas interfaces líquido/ar. Isto é expresso através da Equação 2.5 (LAPORTE, 1997).

$$W_C = 2\gamma_L \quad 2.5$$

Equação 2. 4 - Equação do Trabalho Coesivo

A partir dos trabalhos de adesão e coesão, pode-se definir o coeficiente de espalhamento, que é a diferença entre esses trabalhos (LAPORTE, 1997).

$$\Delta E = W_C - W_A$$

Equação 2. 5 - Equação do Coeficiente de Espalhamento 2.6

Sendo assim, quando o coeficiente de espalhamento (ΔE) for positivo ou igual a zero, o líquido irá espalhar-se espontaneamente sobre o sólido, entretanto quando o valor for negativo, o líquido permanecerá em forma de gota (LAPORTE, 1997).

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

A Figura 3.1 mostra um esquema das etapas deste trabalho.

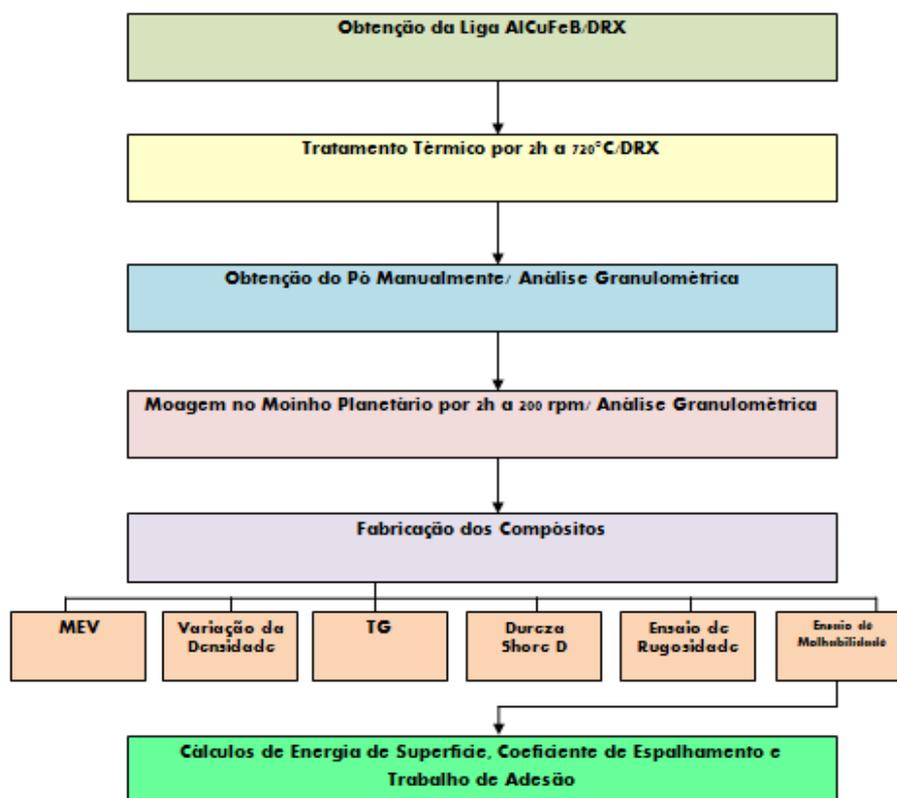


Figura 3. 1 - Esquema das etapas do trabalho

3.2 OBTENÇÃO DA LIGA

Os elementos constituintes da liga (Cu, Al, Fe, B) foram cedidos pelo Laboratório de Solidificação Rápida e detinham pureza superior a 99,9%. Os elementos foram devidamente pesados, utilizando-se uma balança SHIMADZU Modelo Ay 220, com precisão de ordem 10^{-4} g. A primeira etapa da fusão foi a elaboração da liga “mãe” FeB que foi produzida em um forno de indução sob atmosfera controlada, o que permite uma liga final com maior grau de pureza, pois problemas como oxidação durante a fusão são consideravelmente minimizados.

A segunda etapa da fusão foi a produção da segunda liga mãe contendo AlFe. Esta fusão ocorreu em outro forno de indução presente no Laboratório de Solidificação Rápida, o qual apresenta o mesmo princípio de funcionamento do anterior, porém sem controle de atmosfera. Este mesmo forno foi utilizado para realizar a etapa final da fusão, a qual resultou na liga final utilizada neste trabalho de composição atômica de $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}_3$. Tais componentes possuem grau de pureza superior a 99,97% e ambos foram pesados de tal maneira que a liga final totalizasse 500g.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

O processo de solidificação no forno de soleira fria gera uma liga heterogênea, ou seja, uma liga contendo as quasicristalina e cristalina, isto devido ao próprio processo de solidificação utilizado. Para aumentar a proporção da fase quasicristalina na liga, foram feitos tratamentos térmicos, cujo objetivo foi favorecer a transformação peritética das fases.

Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno radiante de marca ANALOGICA e modelo NA 8000, onde se manteve cada amostra por 12h à temperatura de 720°C, esta temperatura foi determinada por LIMA (2011). O aquecimento do forno, juntamente com as amostras foi realizado com uma taxa de aquecimento de 30°C/mn. Para diminuir a oxidação durante o tratamento, realizaram-se lavagens no forno com argônio antes do tratamento. O argônio também foi deixado no forno durante o tratamento, sendo assim, o processo ocorreu em atmosfera inerte.

Após esta etapa, parte da liga foi quebrada de maneira manual e peneirada em uma peneira granulométrica de 325 μ m para posterior análise no DRX.

3.4 PRODUÇÃO DO PÓ E DIMINUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Após o tratamento térmico a liga foi quebrada com a finalidade de transformá-la em pó. Em seguida, o pó passou por uma peneira de *mesh* 150. De acordo com (CAVALCANTE, 2009), os pós quasicristalinos que são quebrados de maneira manual apresentam morfologia facetada, porém com a moagem de alta energia por 2h, o pó quasicristalino além de ter seu tamanho de partícula substancialmente menor, ele tende a apresentar partículas mais arredondadas sem que percam a estabilidade da fase quasicristalina. Para a fabricação do compósito proposto neste trabalho determinou-se que seria necessário que o pó apresentasse partículas menos facetadas, evitando assim possíveis concentrações de tensões.

Após a fabricação de maneira manual do pó quasicristalino, utilizou-se o Moinho Planetário de marca *Fritsch Pulverisette P5*. No moinho planetário *Fritsch*, o disco sobre o qual o recipiente é montado gira no sentido oposto a este, fornecendo a necessária força centrífuga às esferas (Watanabe et al., 1995). Em outras palavras, no moinho planetário ocorre o movimento rotacional e translacional.

As moagens foram realizadas em jarras de aço inoxidável e o processo foi conduzido seguindo condições mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 - Parâmetros utilizados na Moagem

<i>Moinho</i>	<i>Tamanhos das esferas (mm)</i>	<i>Velocidade (rpm/min)</i>	<i>Relação bolas/pó</i>	<i>Massa do pó (g)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Atmosfera</i>
Planetário (Fritsch Pulverisette)	(20,15 e 10)	200	5:1	25	2	Ambiente

O processo era suspenso a cada 60 minutos, com intervalos de 10 min. Este procedimento é tomado para evitar o aquecimento excessivo das jarras e a conseqüente reação dos componentes.

3.5 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A resina utilizada neste trabalho foi a Epoxy Fiber MC 138. Trata-se de uma resina produzida pela reação química da epícloridrina com o bisfenol A. Suas principais aplicações são na indústria de ferramentaria, adesivos, tubulações e laminados reforçados com fibra de vidro. Tais aplicações se tornam possíveis devido a seu conjunto de propriedades, tais como resistência física, dureza, excelente adesão, flexibilidade, resistência química e baixa contração (BOLETIM TÉCNICO EPOXY FIBER RESINA MC 132).

Já o endurecedor utilizado ou agente de cura foi o Epoxy Fiber FD 128, o qual é um composto formado pela amina modificada de modo que a cura da resina seja efetuada a temperatura ambiente. Este agente possui excelentes propriedades que propiciam à aplicação na área náutica, construção civil, adesivo, etc. A cura da resina MC 132 acontece em uma proporção de 100/100 por 48h a temperatura ambiente (BOLETIM TÉCNICO EPOXY FIBER ENDURECEDOR FD 198).



Figura 3. 2 - Resina Epoxy Fiber MC 132 e Endurecedor FD 128.

Para produção dos compósitos foram adicionados, em proporções volumétricas, 0, 1, 10, 20 e 30% do pó quasicristalino. Esta proporção volumétrica foi calculada a partir das densidades da resina epóxi e do quasicristal. A pesagem dos componentes foi realizada em uma balança SHIMADZU Modelo Ay 220, com precisão de ordem 10^{-4} g.

Inicialmente pesou-se a resina para posteriormente adicionar o pó de quasicristal, o qual foi misturado por cerca de 10 minutos de tal modo que se aproximasse a homogeneidade do sistema além de tentar prevenir a aglomeração do pó fino. Em seguida adicionou-se o endurecedor, a mistura foi realizada por mais 5 minutos. Por fim, o material foi vazado em um molde de PVC contendo dimensões de 40 mm de diâmetro e 15 mm de altura sobre uma placa de teflon, material que facilita descolamento da resina epóxi. A cura ocorreu a temperatura ambiente por 48h. A Figura 3.3 mostra a resina vazada no molde de PVC durante o processo de cura.



Figura 3. 3 - Compósito vazado no molde de PVC sobre uma placa de TEFLON.

Após a cura, os compósitos passaram pelo processo de usinagem de modo que suas dimensões finais fossem 35 mm de diâmetro e 7 mm de altura. Essas dimensões foram estabelecidas para facilitar posteriormente o ensaio de molhabilidade. Vale ressaltar que a superfície inferior a qual se encontrava em contato com o TEFLON permaneceu intacta.

O resultado final do compósito encontra-se na Figura 3.4.

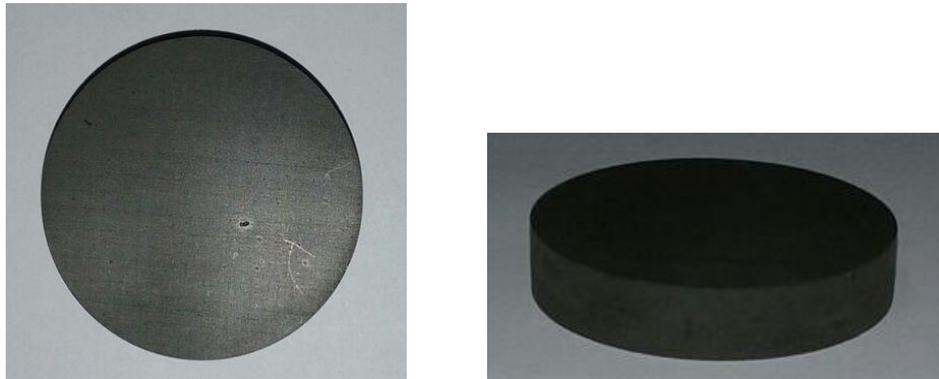


Figura 3. 4 - Resultado final do compósito após a usinagem.

O quasicristal puro foi cedido pelo Laboratório de Solidificação Rápida. O mesmo foi fabricado via atomização e sinterização (Figura 3.5) (CAVALCANTE, 2009).



Figura 3. 5 - Amostra da liga quasicristalina AlCuFeB prensada e sinterizada (CAVALCANTE, 2009).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO

3.6.1 DRX

A difração de Raios X (DRX) foi utilizada para acompanhar a evolução das fases quasicristalinas, para isso ele foi realizado nas amostras moídas manualmente antes e depois do tratamento térmico.

Utilizou-se, para tanto, o difratômetro de Raios-X-SIEMENS D5000 (Figura 2.7), sendo empregada a radiação $\text{CuK}\alpha$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. Os ensaios foram realizados à temperatura de 298K (ambiente), com tensão de 40KV, corrente de 30mA, passo de 0.01° , tempo por passo de 3s e o ângulo 2θ variando de 20 à 60 graus.

3.6.2 Análise Granulométrica

A análise da distribuição granulométrica foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFPB. O equipamento utilizado foi o CILAS DB1. Esta análise foi realizada no pó fabricado manualmente e após a moagem de alta energia, de modo a avaliar a redução do tamanho das partículas.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS QC/EPÓXI

3.7.1 Variação da Densidade

O acompanhamento da evolução da densidade a partir da variação da proporção volumétrica do quasicristal foi realizado utilizando uma balança da SHIMADZU Modelo Ay 220 com precisão na ordem de quatro casas decimais juntamente com o auxílio de um paquímetro. Os corpos de provas obtidos após a usinagem foram medidos com um paquímetro e em seguida pesados. Cada amostra foi pesada e medida cinco vezes e sua densidade foi calculada a partir da média obtida por este procedimento. A densidade real

foi comparada com a densidade teórica dos corpos de prova contendo mesmo volume com as amostras reais calculadas e com os dados da literatura.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para fazer análise da superfície da amostra. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB.

As imagens foram obtidas utilizando-se uma distância focal (WD) entre 12 e 16mm, uma tensão entre 5 e 20kV e o spot size que variou entre 100 e 350. Para isso, as amostras foram submersas em nitrogênio líquido por 1 minuto e em seguida quebradas de modo que não se induzisse fratura dúctil. Em seguida as amostras foram metalizadas com ouro no equipamento EMITECH K550X.

Outro dispositivo importante é o back-scattered (QBSD), com ele conseguiu-se detectar os elétrons retro-espalhados que foram arrancados das camadas de átomos da amostra. Nesse processo, utilizou-se uma tensão entre 15 e 20kV, distância focal (WD) entre 10 e 16mm, spot size entre 200 e 350.

A microscopia eletrônica de varredura além de ter sido importante para o estudo da morfologia do pó do quasicristal ela também foi uma ferramenta fundamental para o acompanhamento da distribuição das partículas ao longo da matriz.

3.7.3 Análise Termogravimétrica (Tg)

Utilizou-se o equipamento modelo SDT2960 da T.A. do Laboratório de Termoquímica da UFPB. Colocou-se a amostra numa panela de alumina com fluxo de nitrogênio de 50ml/min, a fim de evitar a oxidação. As amostras dos compósitos foram aquecidas a uma taxa 10°C/min entre os valores de 26°C até 500°C.

3.7.4 Dureza Shore D

O ensaio de dureza foi realizado em um durômetro portátil de marca Kori com escala de 0 a 100 Shore D. Em cada amostra foram realizadas sete indentações de modo a se extrair a média aritmética. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Tribologia da UFRN.

3.7.5 Rugosidade

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tribologia da UFRN utilizando um rugosímetro de marca Taylor Robson Precision, modelo Surtronic. As superfícies foram analisadas sem que passassem por nenhum tipo de tratamento superficial. O parâmetro de rugosidade obtido foi o “Ra”, ou seja, a rugosidade média.

3.7.6 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado no Laboratório de Tribologia da UFRN. O equipamento utilizado é composto por uma pipeta de volume regulável, luz fixa e um aparato para a amostra. Foram realizadas 2 medidas em cada corpo de prova. Os líquidos utilizados foram a Água Salina e o Óleo Parafínico. Estes líquidos foram escolhidos devido ao caráter polar da água salina e apolar do óleo parafínico.

A gota utilizada foi de aproximadamente 3 ml e os pesos médios são de 0,024 g para a água salina e 0,017 g para o óleo parafínico. Após ser depositada na superfície dos corpos de prova, aguardou-se um tempo de 5 segundos para a estabilização da gota na superfície e em seguida a imagem foi registrada com a utilização da câmera fotográfica Sony Hx300 Full Hd Zoom 50x 20.4 MP.

As imagens foram analisadas para medição dos ângulos de contatos no software SurfTens versão 4.5. A medida do ângulo de contato foi dada através de medidas de diâmetro da base da gota e da altura da mesma, onde cada gota foi medida sete vezes.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ QUASICRISTALINO

4.1.1 Difratomogramas de Raio-X da liga Quasicristalina

A Figura 4.1 mostra o difratograma de Raios-X da liga $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}_3$ no estado bruto de fusão. Como pode ser observado, a microestrutura é formada pela presença de três fases (i) fase monoclinica Al_3Fe_4 -(λ), (ii) fase cúbica $\text{Al}(\text{Fe,Cu})$ -(β) e (iii) fase quasicristalina-(ψ).

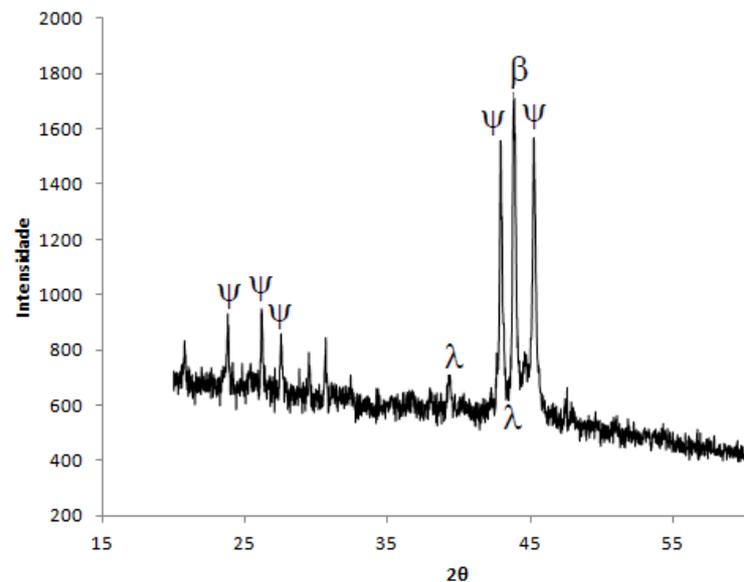


Figura 4. 1 - Difrátograma de Raios-X da liga $\text{Al}_{59,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}\text{B}_3$ sem tratamento térmico.

A fase β se trata de uma solução sólida de composição $Al_{50-x}(Cu,Fe)_{50+x}$. A estrutura da fase β pertence a um grupo espacial Pm_3m (estrutura tipo CsCl) e seu parâmetro de rede é de aproximadamente $2,9\text{\AA}$. Esta fase β coexiste com a fase quasicristalina, quando o processo de obtenção não fornece condições termodinâmicas suficientes para a liga tornar-se completamente quasicristalina (BONHOMME et al., 2005).

A Figura 4.2 mostra o difratograma de Raios-X das amostras tratadas termicamente.

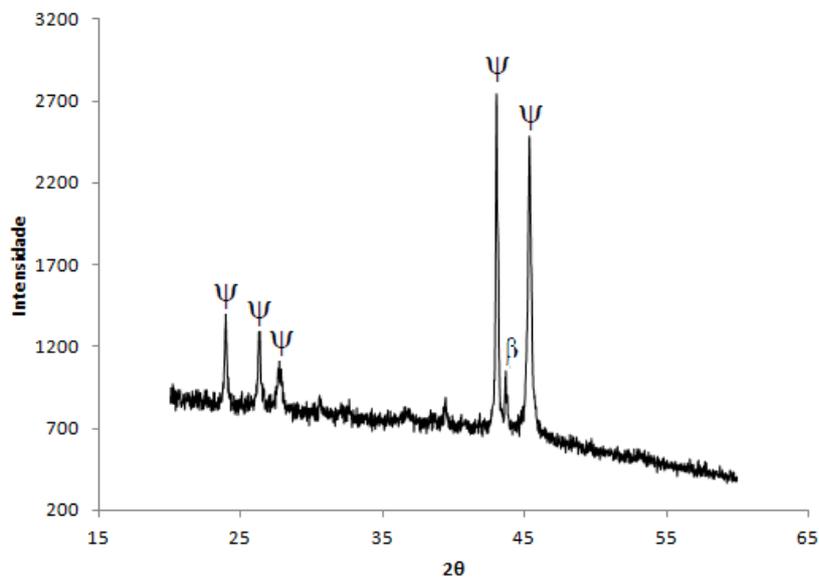


Figura 4. 2 - Difratograma de Raios-X da liga $Al_{59,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}B_3$ tratada termicamente.

Através da Figura 4.2, pode-se perceber que após o tratamento térmico a 720°C por 12h, a fase quasicristalina- (ψ) tornou-se predominante, porém a fase $Al(Fe,Cu)-(\beta)$ ainda coexiste. Segundo DUBOIS (1998), a fase cristalina β e a quasicristalina ψ são fases próximas e quando esta se encontra em pequena quantidade, menos de 1%, de modo geral não interfere nas propriedades quasicristalinas da liga.

4.1.2 Análise Granulométrica

A Figura 4.3 mostra o histograma de distribuição granulométrica.

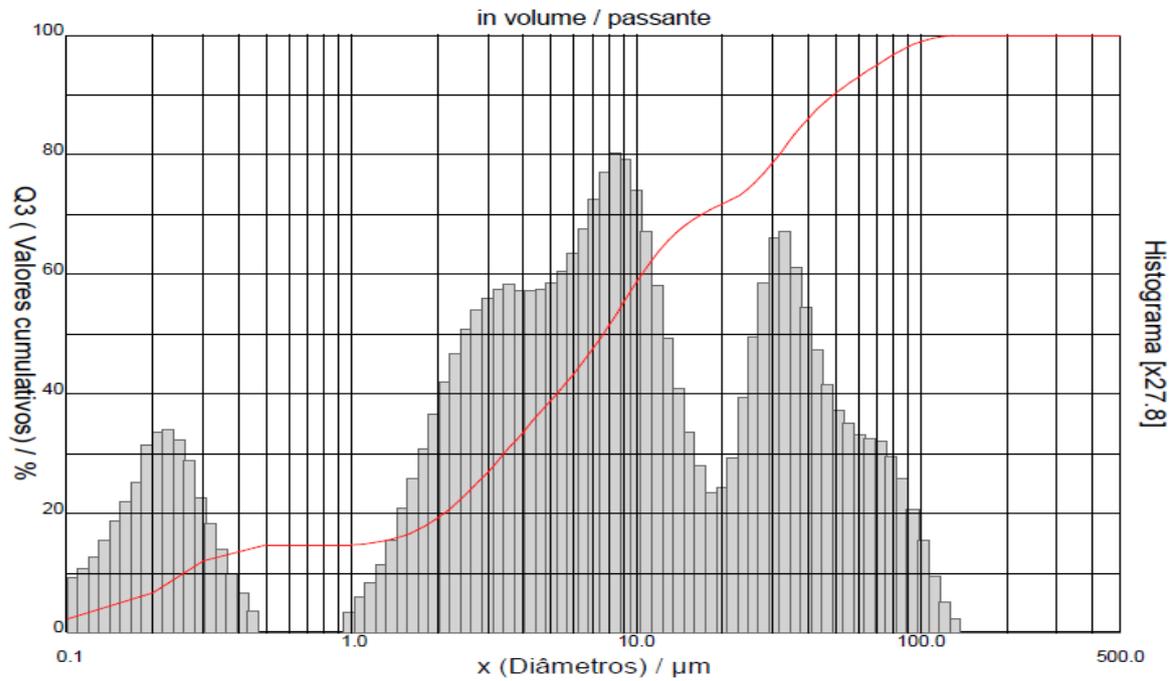


Figura 4. 3 - Gráfico da distribuição granulométrica do pó de quasicristal antes da moagem.

Através do gráfico (Figura 4.3) pode-se perceber que o pó moído manualmente apresentou três faixas de distribuição granulométrica com partículas variando entre 0,1 e 100 μm . Entretanto, o diâmetro médio da partícula foi de 17,43 μm .

A Figura 4.4 expressa o histograma de distribuição granulométrica do pó de quasicristal após a Moagem de Alta Energia.

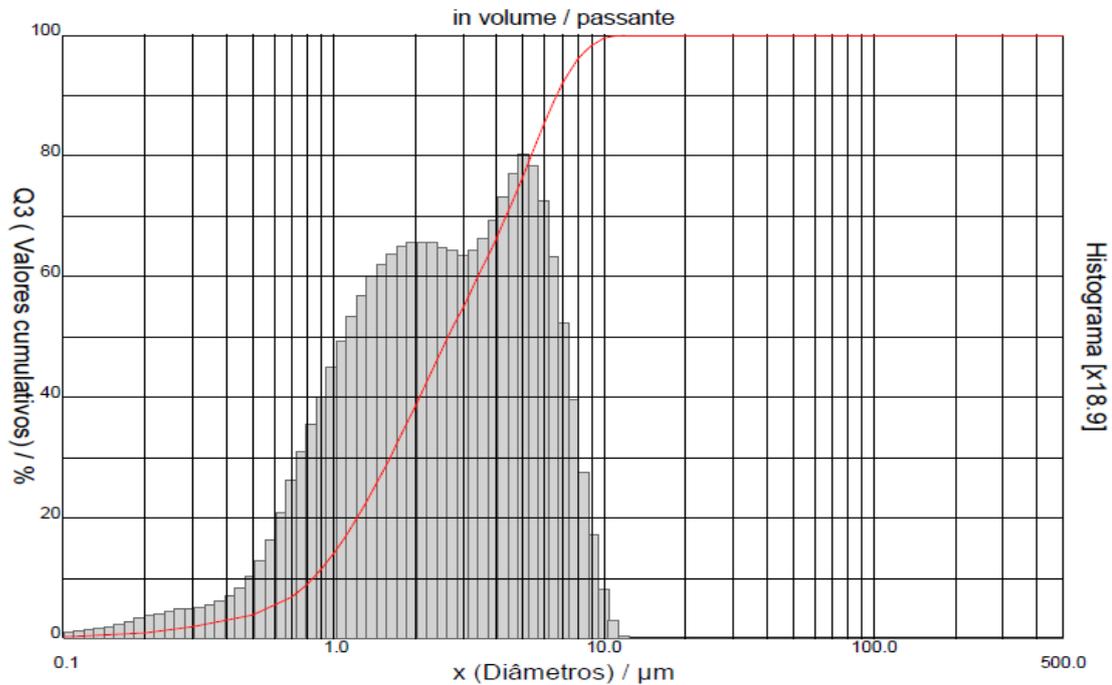


Figura 4. 4 - Gráfico da distribuição granulométrica do pó de quasicristal após a moagem.

O gráfico (Figura 4.4) demonstra que a moagem foi eficiente, tendo em vista que as partículas passaram a possuir seus tamanhos variando entre 0,1 e 10 μm . Além disso, a faixa de distribuição granulométrica tornou-se mais homogênea, ou seja, as partículas adquiriram variação de granulometria próximas uma das outras. O tamanho médio das partículas foi de 3,24 μm , o que constata que após 2h de moagem a uma rotação de 200 rpm, é possível reduzir o tamanho médio das partículas de quasicristal em aproximadamente 80% em relação ao tamanho inicial.

4.1.3 Morfologia do Pó de Quasicristal

A moagem de alta energia tem por finalidade, neste trabalho, não apenas a diminuição no tamanho de partícula para posterior adição no compósito, mas também a mudança em sua forma de maneira que se pudesse obter não apenas um pó de baixa granulometria, mas também um pó com partículas arredondadas.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram o antes e depois da moagem.

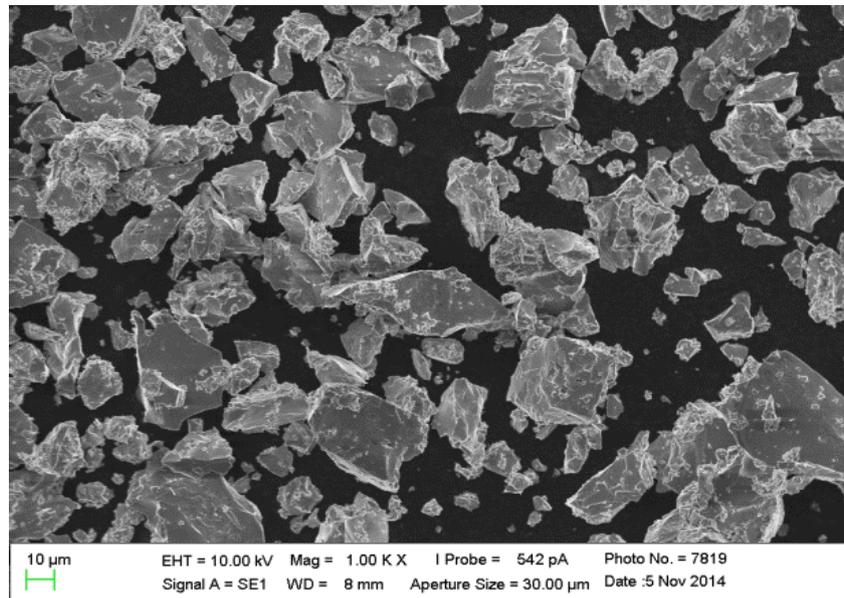


Figura 4. 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o pó de quasicristal antes a moagem por 2h no moinho planetário.

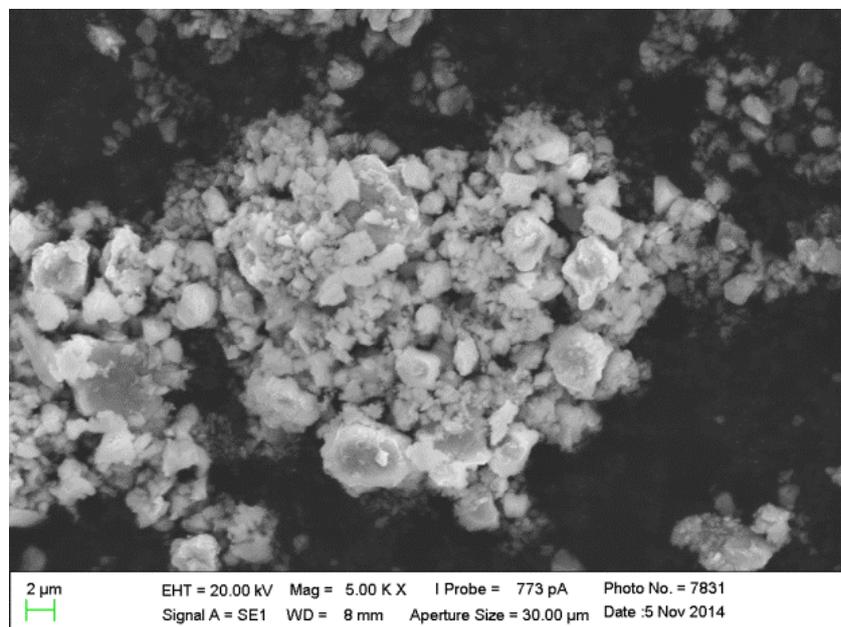


Figura 4. 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o pó de quasicristal após da moagem por 2h no moinho planetário.

Através das Figuras 4.5 e 4.6 é possível perceber que os pós diminuíram visivelmente o tamanho de suas partículas bem como sua forma deixou de ser facetada e passou a ter tendência arredondada, o que facilita na distribuição de tensões internas quando inseridos na matriz polimérica. É possível observar também a presença de aglomeração resultante do aumento da área superficial das partículas acarretando em uma maior área de contato gerando uma forte tendência aglomeração entre as partículas.

Os resultados obtidos através da moagem neste trabalho condizem com TORRES e SCHAEFFER (2010), que concluíram em sua pesquisa que a moagem de alta energia produz uma redução no tamanho de partículas seguida de formação de aglomerados. Além disso, o tempo de moagem tem grande efeito na forma das partículas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO QC/EPÓXI

4.2.1 Variação da Densidade

O acompanhamento da variação da densidade foi de suma importância para se determinar possíveis problemas com a presença de poros e bolhas. Quanto mais próximo da densidade teórica, menor a evidencia de tais problemas.

Tabela 4. 1 - Comparação entre as densidades reais e teóricas dos compósitos.

Amostra	Massa Teórica (g)	Massa Real (g)	Volume (cm³)	Densidade Teórica(g/cm³)	Densidade Real(g/cm³)
0% QC	7,6035	7,6412	6,7348	1,13 (Literatura)	1,1345
1% QC	71,8100	7,7955	6,7348	1,1610	1,1574
10% QC	9,7041	9,8040	6,7348	1,4409	1,4557
20% QC	11,7899	11,7400	6,7348	1,7506	1,7431
30% QC	13,8932	14,0664	6,7348	2,0629	2,0797
100% QC	–	–	–	4,24 (Literatura)	–

Através da Tabela 4.1, pode-se determinar que tanto as densidades teóricas quanto as reais dos compósitos apresentaram valores muito próximos. Pôde-se concluir que a presença de poros e bolhas internas e externas na amostra ocorreu de maneira inexpressiva. Os compósitos que apresentaram densidade real maior que a teórica foram aqueles que tiveram uma pequena aglomeração no fundo do molde resultante da decantação das partículas, tendo em vista que a parte de cima foi removida via usinagem e não foi contabilizada propositalmente de modo a se avaliar este possível problema. Sendo assim, deve-se ressaltar que este problema ocorreu de maneira mínima tendo em vista que a ordem de variação média da densidade de aproximadamente $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$. A Figura 4.7 mostra a comparação entre as densidades real e teórica bem como seu comportamento de crescimento.

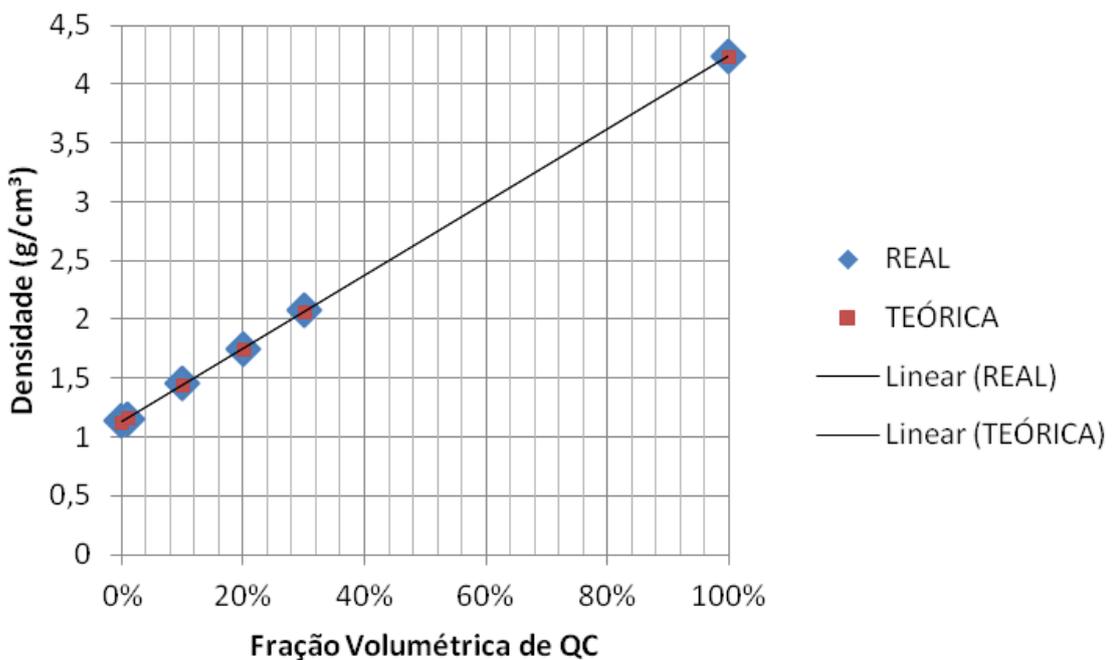


Figura 4. 7 - Gráfico comparativo entre as densidades teórica e real.

O comportamento da curva foi linear, ou seja, à medida que se adiciona o reforço no compósito ele tende a se aproximar linearmente do valor da densidade do quasicristal. Analogamente, quanto mais resina no compósito mais perto ele estará do valor da densidade da resina pura. Em relação ao quasicristal, o compósito com 30% em volume

apresentou uma redução de 51% da densidade. Já em relação à resina, o mesmo compósito apresentou um ganho de 84% em seu peso, quase que dobrando o seu valor inicial.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura são mostradas nas Figuras 4.8 à 4.13.

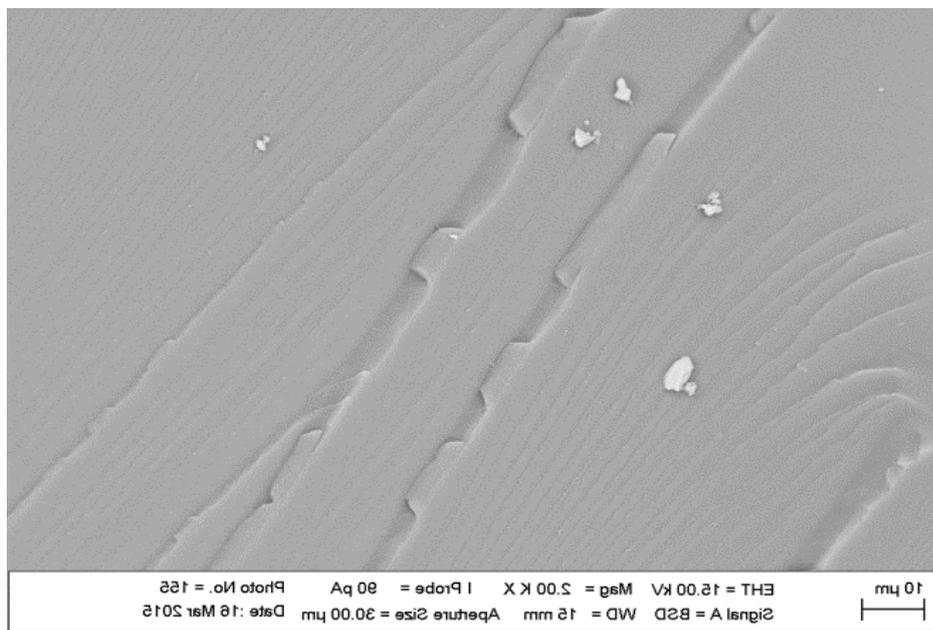


Figura 4. 8 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 0% em volume de QC.

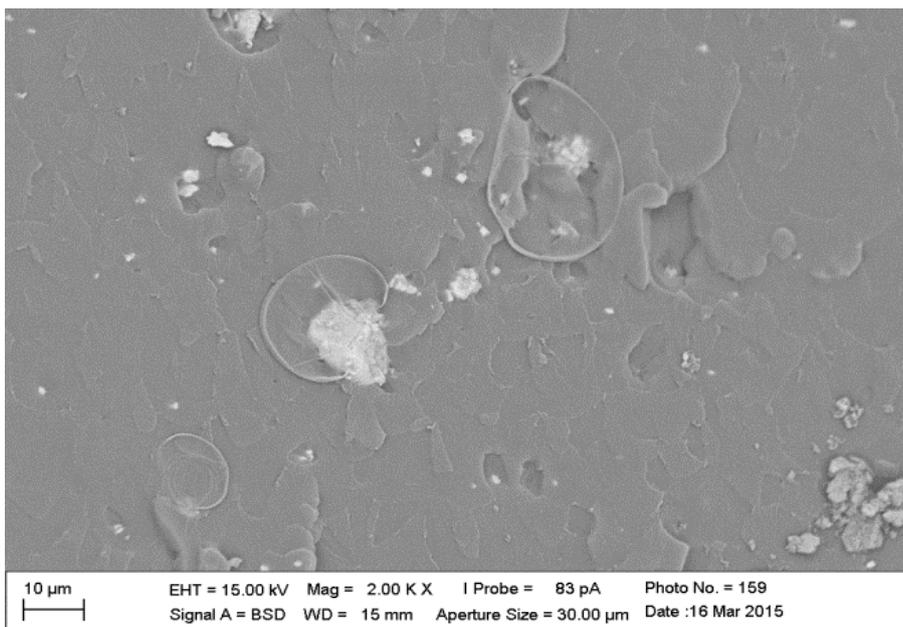


Figura 4. 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 1% em volume de QC.

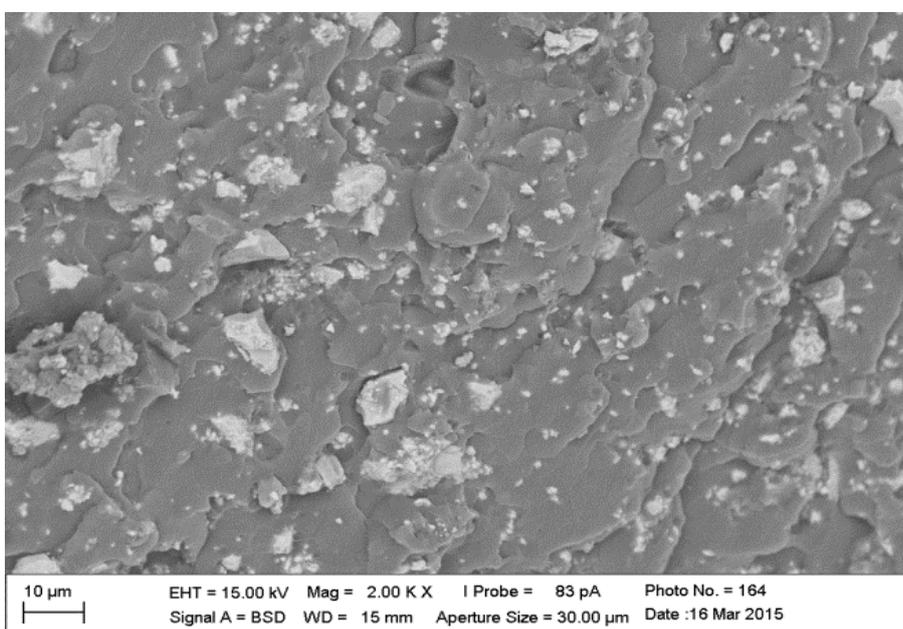


Figura 4. 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 10% em volume de QC.

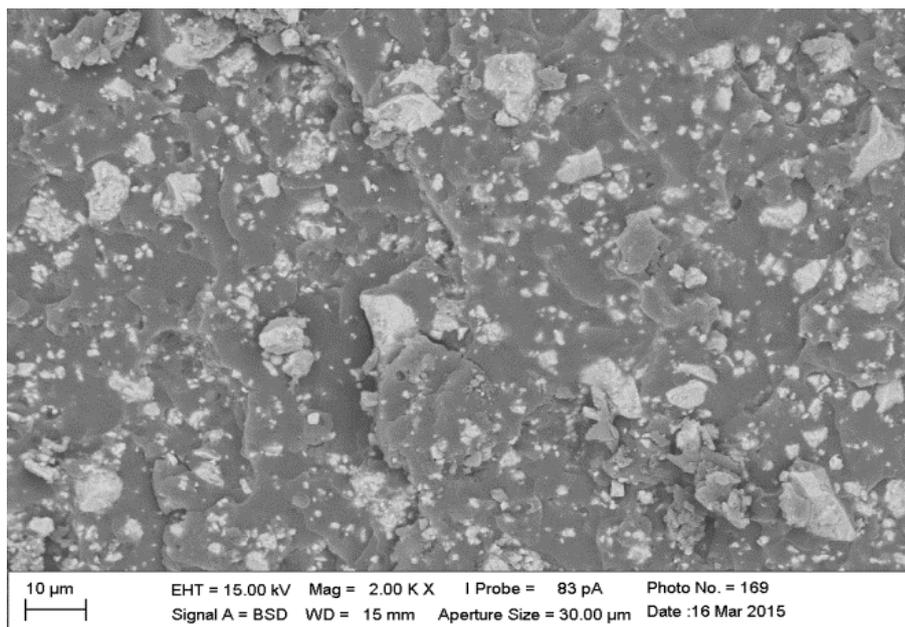


Figura 4. 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 20% em volume de QC.

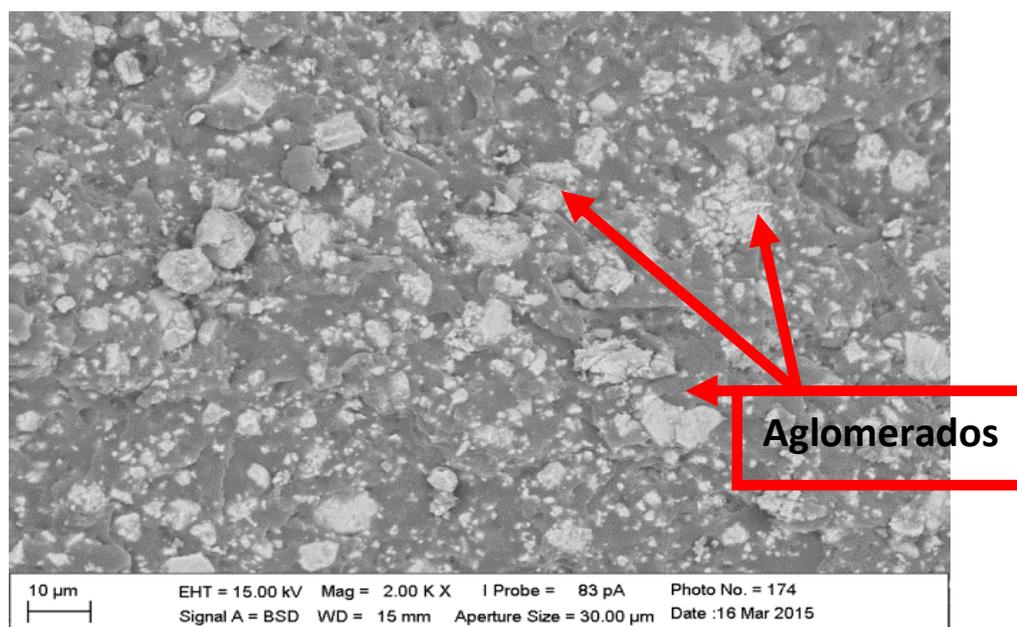


Figura 4. 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC, mostrando a presença de aglomerados.

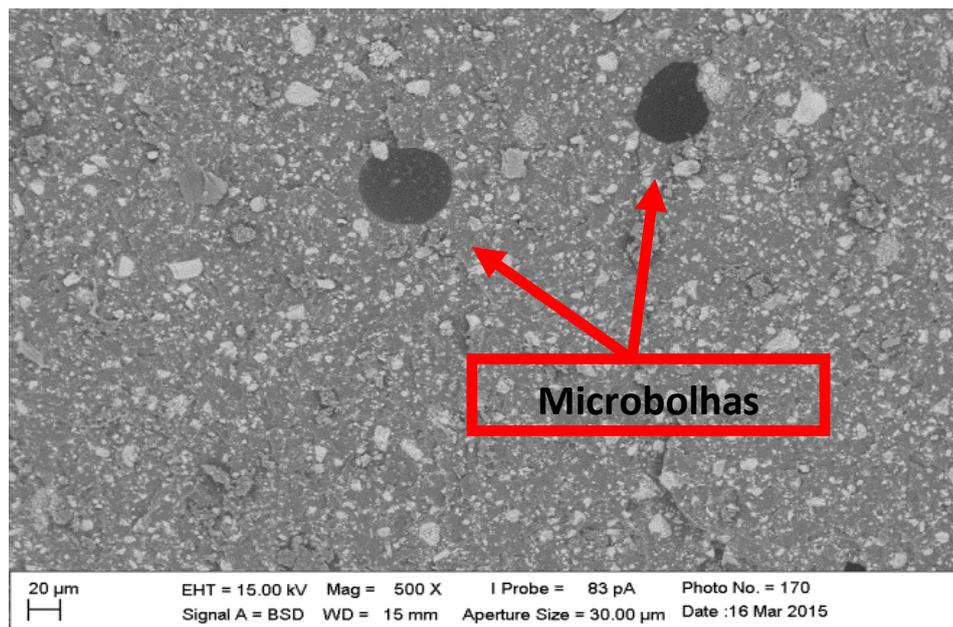


Figura 4. 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC, mostrando a presença de microbolhas.

Através das Figuras 4.8 a 4.11 foi possível observar o aumento da quantidade volumétrica do reforço na matriz. O reforço mostrou-se bem distribuído ao longo da matriz muito embora a presença de alguns aglomerados (Figura 4.12) se evidencie. Isto ocorreu devido à baixa granulometria das partículas que facilita a aglomeração. Outro fator que colaborou para a presença de aglomerados foi o aumento da fração volumétrica do quasicristal, resultando também no crescimento da viscosidade do sistema o que ocasionou uma maior dificuldade para se misturar o quasicristal com a matriz. Além dos aglomerados, microbolhas (Figura 4.13) foram detectadas ao longo do compósito. Essas bolhas são oriundas de gases que não conseguiram sair para superfície, pois o processo de cura aumenta de maneira abrupta a viscosidade da resina dificultando ou inviabilizando o seu deslocamento.

Outro fator a se observar via MEV foi o molhamento da resina nas partículas de quasicristal. Muito embora misturar materiais de natureza distinta resulte em uma interface fraca ou até mesmo inexistente, as partículas de quasicristais se apresentaram envolvidas de maneira contínua pela matriz polimérica.

A Figura 4.14 mostra a boa molhabilidade entre a matriz e o reforço quasicristalino.

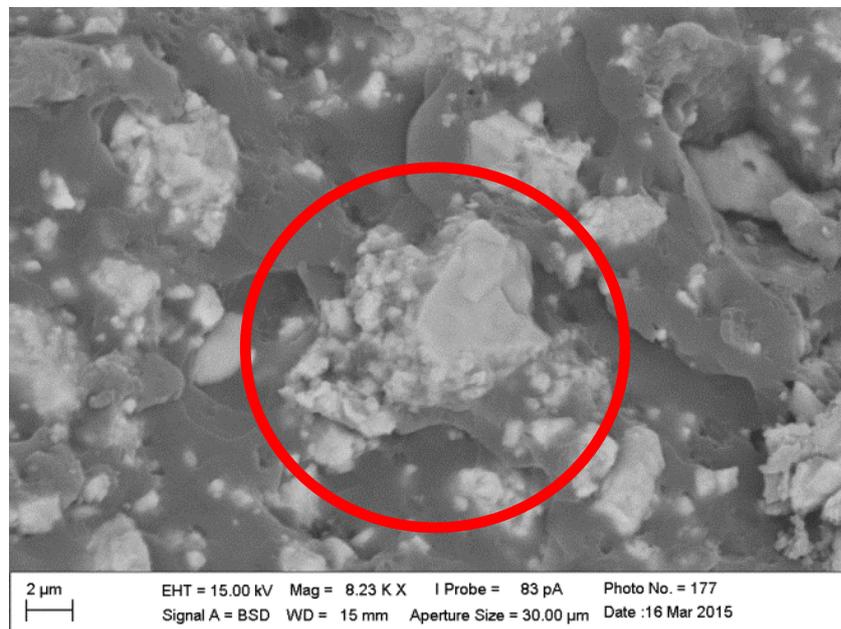


Figura 4. 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura do compósito contendo 30% em volume de QC mostrando um bom molhamento entre o polímero e o metal.

Esse bom molhamento entre a matriz e o reforço é um requisito inicial para que se alcance uma boa interface e conseqüentemente uma excelente transmissão de esforços entre as partículas e a matriz.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Na análise térmica termogravimétrica observa-se a variação de massa em relação à temperatura. Esta variação pode ser relacionada às reações químicas de perda ou ganho de massa ao expor o material a determinadas temperaturas.

A Figura 4.15 mostra as curvas obtidas pela técnica de termogravimetria.

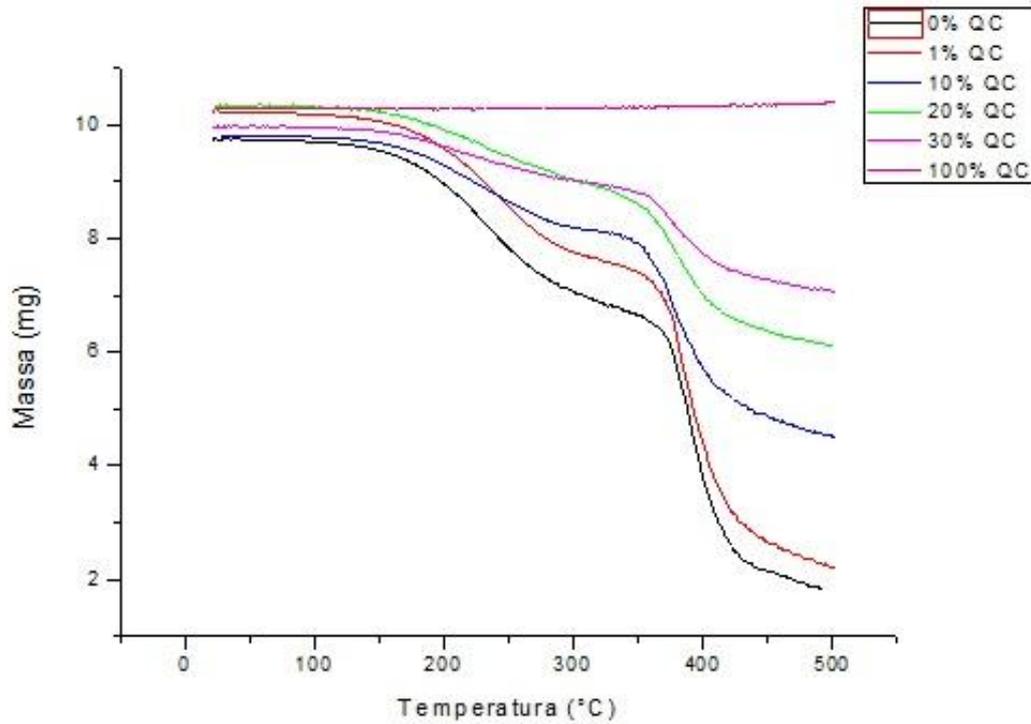


Figura 4. 15 - Análise termogravimétrica dos compósitos.

Observa-se que todos os compósitos perderam massa. Essa perda de massa está relacionada com a degradação da matriz polimérica, tendo em vista que o quasicristal puro não apresenta perda de massa significativa até a temperatura de 500°C. Além disso, os materiais poliméricos possuem através da natureza de suas ligações químicas uma maior sensibilidade térmica quando comparados aos materiais metálicos. Esta diminuição da massa do compósito foi resultante de reações de degradação térmica da resina epóxi e ocorre predominantemente em dois patamares. O primeiro em aproximadamente em 180°C e o segundo em cerca de 360°C, estes valores fixam a temperatura de uma possível aplicação em no máximo 180°C.

A perda de massa foi diminuindo de acordo com o aumento da fração volumétrica quasicristal no compósito, isto se deve ao fato de que a densidade do quasicristal é da ordem de aproximadamente quatro vezes o valor da densidade da resina, resultando em uma porcentagem em massa maior do que a volumétrica. Por exemplo, apesar de o compósito apresentar apenas 30% de volume de quasicristal, em porcentagem em massa ele possui cerca de 38% de resina e 62% de quasicristal, tornando assim o quasicristal em

percentual de massa, o elemento majoritário. Como a resina é mais sensível termicamente, os compósitos que apresentam maior percentual em massa de resina também apresentarão a maior perda de massa quando expostos a altas temperaturas, o que nos leva a concluir que quanto maior a quantidade de quasicristal, menor a perda de massa do compósito devido estabilidade térmica do QC se sobrepor a da resina epóxi.

4.2.4 Dureza Shore D

A Tabela 4.2, expressa os valores obtidos no ensaio de Dureza Shore D em relação a variação da fração volumétrica de quasicristal em cada compósito.

Tabela 4. 2 - Resultados obtidos através do Ensaio de Dureza Shore D

Fração Volumétrica de QC	Dureza Shore D	Desvio Padrão
0%	45,28	± 2,12
1%	51,57	± 0,54
10%	58,00	± 2,08
20%	66,42	± 0,78
30%	67,71	± 0,95

De modo a se obter uma melhor visualização dos dados presentes na Tabela 4.2, os valores obtidos no ensaio de Dureza Shore D encontram-se na Figura 4.16.

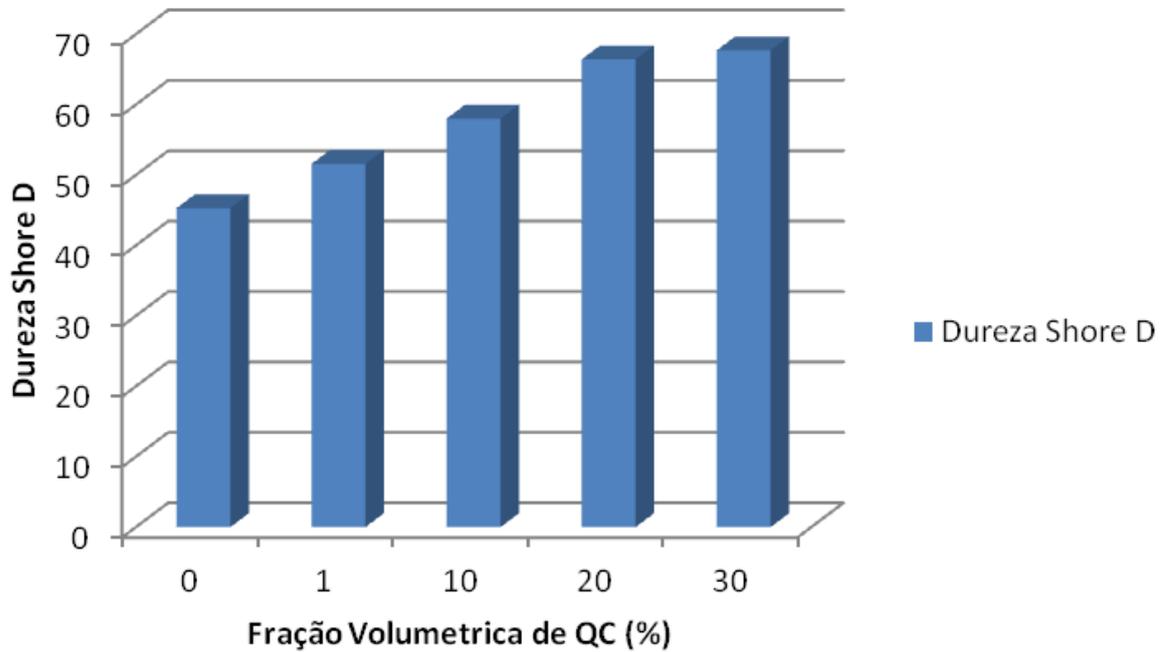


Figura 4. 16 - Dureza Shore D

Através dos dados acima se percebe que à medida que aumentou a quantidade de quasicristal na matriz polimérica houve o aumento na dureza. O ganho de dureza foi de aproximadamente 30% em relação à resina pura, ou seja, foi possível obter um compósito que apresentou maior resistência mecânica, maior rigidez.

4.2.5 Rugosidade

A Tabela 4.3 contém os resultados obtidos através do ensaio de rugosidade. É possível observar um aumento da Rugosidade (Ra) com o aumento da fração volumétrica de QC.

Tabela 4. 3 - Resultados obtidos no ensaio de rugosidade

Fração Volumétrica	Rugosidade (Ra)	Desvio Padrão
0%	0,2657	±0,0387
1%	0,2898	±0,0686
10%	0,3365	±0,0379
20%	0,3465	±0,0634
30%	0,3522	±0,1597

Analisando os dados apresentados na tabela acima é possível observar que houve um aumento da rugosidade de aproximadamente 30% quando adicionado à fração máxima volumétrica do pó quasicristalino, comparado a resina pura. Esse crescimento se deve ao fato de que à medida que se aumentou o teor de particulado na matriz produziu-se então um compósito com maior rugosidade média.

Na Figura 4.17 pode-se ver o gráfico da variação da rugosidade, onde é possível acompanhar sua evolução de rugosidade no compósito de acordo com a curva.

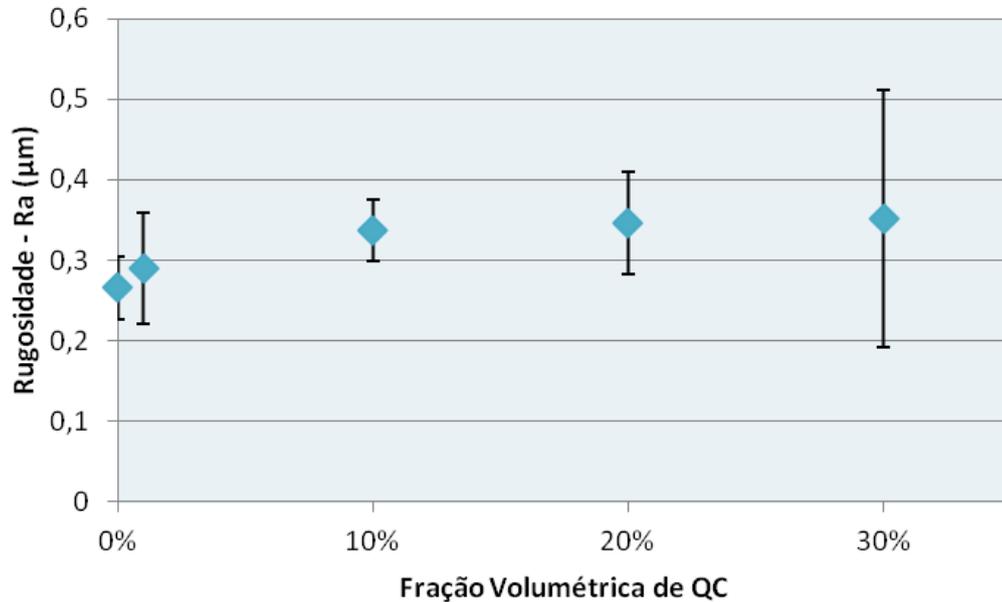


Figura 4. 17 - Resultado do ensaio de Rugosidade (Ra).

Através dos resultados apresentados na figura 4.17, pôde-se concluir que o maior ganho de rugosidade foi entre os compósitos com 1% de QC e o de 10%. O aumento da rugosidade entre eles foi de $0,0467\mu\text{m}$ o que representa aproximadamente 54% do ganho total. Conclui-se, desta maneira, que do aumento líquido total de 30% da rugosidade (entre resina pura e o compósito com máxima fração volumétrica), mais da metade das características de rugosidade adquiridas no produto ocorreu em até 10% (% Vol.) de adição da segunda fase, enquanto que o restante foi distribuído entre os demais compósitos. Em suma, presume-se que o aumento da rugosidade foi mais expressivo até 10% de QC, sequencialmente houve uma tendência à estabilidade do valor da rugosidade.

4.2.6 Ângulo de Contato e Molhabilidade

A Tabela 4.4 contém o ângulo de contato formado pelos líquidos, água salina e óleo parafínico.

Tabela 4. 4 - Ângulos de Contatos obtidos.

Fração Volumétrica de QC	Água Salina		Óleo Parafínico	
	Ângulo de Contato θ°	Desvio Padrão	Ângulo de Contato θ°	Desvio Padrão
0%	99,36	$\pm 3,8983$	63,77	$\pm 11,0332$
1%	101,00	$\pm 5,4561$	59,31	$\pm 1,7983$
10%	101,7	$\pm 2,3895$	58,31	$\pm 1,5086$
20%	102,26	$\pm 6,7855$	55,71	$\pm 2,2042$
30%	106,33	$\pm 2,9143$	48,67	$\pm 8,4224$
100%	78,245	$\pm 1,0394$	87,465	$\pm 4,3628$

Para uma melhor visualização dos ângulos de contato obtidos, os valores encontram-se representados no gráfico abaixo (Figura 4.18)

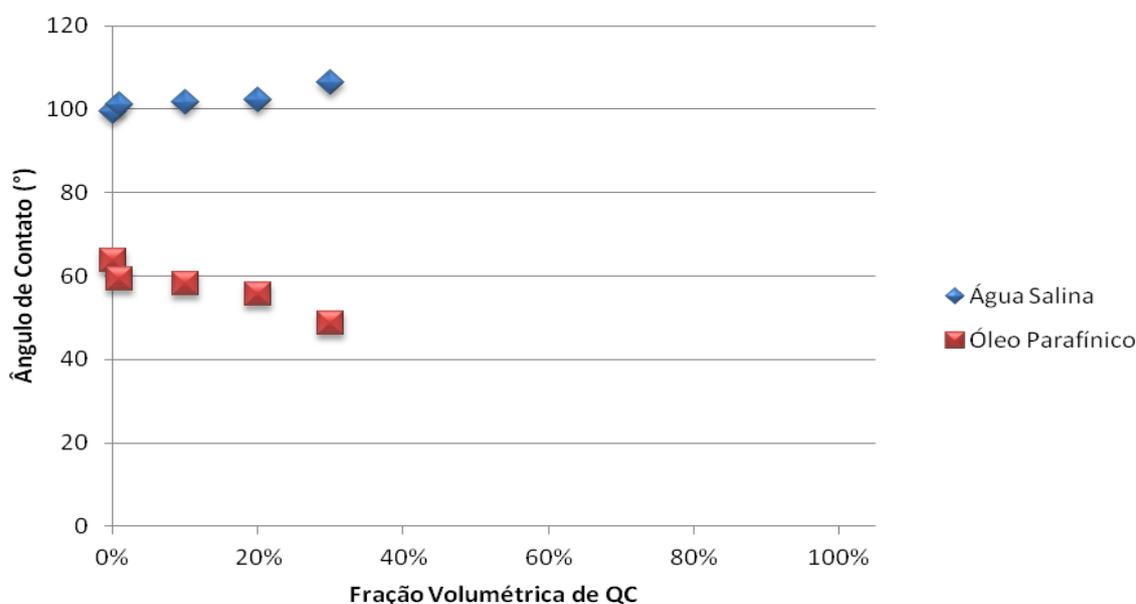


Figura 4. 18 - Resultado comparativo entre os ângulos de contato obtidos através do ensaio de molhabilidade.

Ao analisarmos o efeito do aumento da fração volumétrica de QC na resina epóxi, pôde-se perceber que à medida que aumentou a quantidade de quasicristal, o ângulo de contato formado entre o sólido e a água salina aumentou, tornando assim o material compósito mais hidrofóbico na presença deste fluido. O mesmo não aconteceu quando o compósito foi exposto ao óleo parafínico, ou seja, apresentou comportamento oposto, tornou-se mais oleofílico. Conseqüentemente a molhabilidade diminuiu na presença de água salina e aumentou para o óleo parafínico.

Já em relação ao quasicristal puro (Tabela 4.4), o efeito observado agiu de maneira inversa, ou seja, o óleo apresentou menor molhabilidade enquanto que a água salina apresentou maior molhabilidade. Isto ocorreu devido ao comportamento superficial do quasicristal, segundo DUBOIS (1998) sob condições atmosféricas, a superfície do quasicristal comporta-se mais como uma superfície covalente, por exemplo, como o Teflon do que propriamente como um metal, sendo assim a componente polar da energia de superfície é muito baixa, o que sugere baixa polaridade da superfície, ou seja, a formação de uma superfície apolar. Sendo assim, ao contrário do compósito que se comportou como superfície polar devido a polaridade da resina epóxi, o quasicristal se comporta de maneira apolar resultando na maior atração da água salina e maior repulsão do óleo parafínico.

Existem dois fenômenos que podem justificar o comportamento dos compósitos apresentados na curva (Figura 4.18), o primeiro deles é a influência da energia dos componentes. Dadas características distintas de cada líquido (Polar-Água Salina; Apolar-Óleo Parafínico), estes reagem de maneira distintas quando em contato com o sólido. Tendo em vista que a resina epóxi tem caráter altamente polar, sugere-se que suas características sobrepuseram-se às características superficiais do quasicristal, o que justifica a adesão do óleo e a repulsividade da água.

O segundo fenômeno que provavelmente ocorreu foi a influência da rugosidade com o aumento da segunda fase quasicristalina, conforme dados apresentados na Tabela 4.3. No caso do sólido exposto a água salina, o ângulo de contato aumentou e em relação ao óleo parafínico este ângulo diminuiu. Sabe-se que a rugosidade pode agir de duas formas, dependendo do tipo de molhamento que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Segundo BURKARTER (2010), no caso do molhamento homogêneo, quanto maior a rugosidade maior será a molhabilidade. Já como consequência do molhamento heterogêneo, a rugosidade ajuda a diminuir a molhabilidade, pois o líquido não penetra em toda a superfície. Esta teoria pode justificar o comportamento antagônico dos dois líquidos. No

caso da água salina, o comportamento apresentado foi o molhamento heterogêneo, ou seja, o líquido não conseguiu molhar toda superfície e expulsar o ar presente entre a rugosidade, sendo forçado para cima o que acarretou no maior ângulo de contato. Já em relação ao óleo parafínico, a situação ocorrida foi oposta à da água, ou seja, seu molhamento foi homogêneo, aumentando com o aumento da segunda fase no compósito, isso pode ter ocorrido devido a maior viscosidade do óleo o qual através da força gravitacional conseguiu superar a barreira formada pela rugosidade e molhar toda a superfície, sendo assim absorvido por inteiro. As Figuras 4.19 a 4.24 mostram as imagens dos ângulos de contados formados entres os sólidos e a água salina.

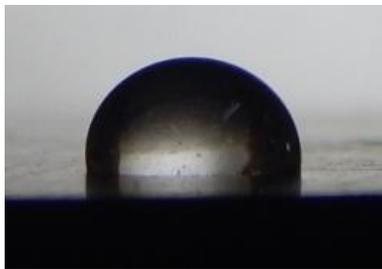


Figura 4. 19 - Gota formada entre a resina pura e a água salina.

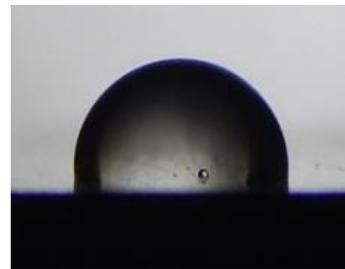


Figura 4. 20 - Gota formada entre o compósito com 1% de QC e a água salina.

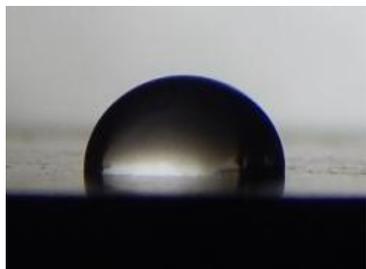


Figura 4. 21 - Gota formada entre o compósito com 10% de QC e a água salina.

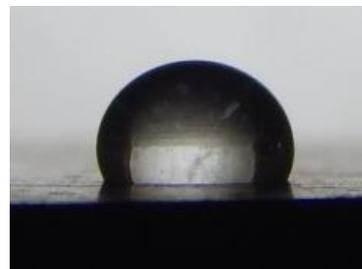


Figura 4. 22 - Gota formada entre o compósito com 20% de QC e a água salina.

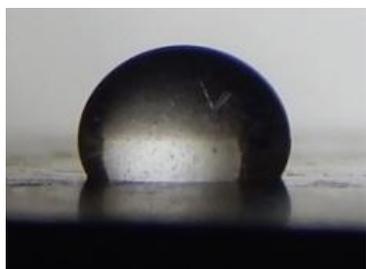


Figura 4. 23 - Gota formada entre o compósito com 30% de QC e a água salina.

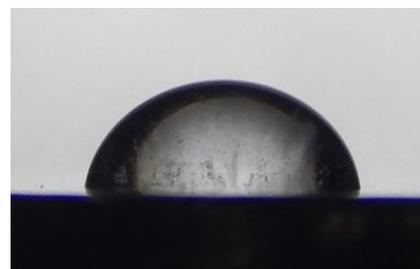


Figura 4. 24 - Gota formada entre o quasicristal puro e a água salina.

As Figuras 4.25 a 4.30 mostram as imagens dos ângulos de contados formados entres o sólido e o óleo parafínico.



Figura 4. 25 - Gota formada entre a resina pura e o óleo.

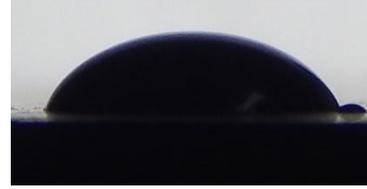


Figura 4. 26 - Gota formada entre o compósito contendo 1% de QC e o óleo.



Figura 4. 27 - Gota formada entre o compósito contendo 10% de QC e o óleo.



Figura 4. 28 - Gota formada entre o compósito contendo 20% de QC e o óleo.



Figura 4. 29 - Gota formada entre o compósito contendo 30% de QC e o óleo.



Figura 4. 30 - Gota formada entre o quasicristal puro e o óleo parafínico.

4.2.7 Energia de Superfície e Coeficiente de Molhamento

A Tabela 4.5 expõe os resultados estimados dos valores de Energia Superficial da resina pura e dos compósitos, obtidos através da equação (2.3) descrita anteriormente no tópico (2.8).

Tabela 4. 5 - Energia de Superfície dos Compósitos e do QC puro.

Fração Volumétrica de QC	Energia de Superfície do Compósito e QC puro (mN/m)		
	γ_s^p	γ_s^d	γ_s
0%	3,643	14,727	18,37
1%	2,612	16,546	19,158
10%	2,309	16,991	19,3
20%	1,936	18,959	19,959
30%	0,66	21,103	21,763
100%	20,9773	6,3695	27,34

A partir dos valores expressos na Tabela 4.5, observa-se que não houve alteração significativa das energias de superfície dos compósitos que justifique as alterações apresentadas nos valores dos ângulos de contato correspondente a cada composição. Este resultado sugere, desta maneira, que as mudanças que ocorreram no comportamento de molhabilidade estão associadas ao aumento da rugosidade e/ou microporosidade apresentada pelos compósitos conforme dados apresentados na Figura 4.17, e não pela alteração nas energias de superfície dos compósitos formados. Este resultado condiz com BURKARTER (2010), que sugere que dependendo do tipo de rugosidade presente em superfícies hidrofóbicas, esta pode dificultar a molhabilidade devido ao ar concentrado nos espaços entre as microranhuradas, fazendo com que a gota fique suspensa sobre essas estruturas como consequência do efeito de tensão superficial. No caso particular da água, esta pode apresentar ângulo de contato com o ar de 180° ou um ângulo superior a este quando exposta a irregularidades superficiais. O que explica o fato que mesmo o

compósito apresentando aumento em sua energia de superfície, conforme é adicionada uma segunda fase ele apresenta diminuição em sua molhabilidade.

Para os dados apresentados na Tabela 4.5, o resultado calculado da energia do quasicristal puro corrobora os dados apresentados na literatura. De acordo com DUBOIS et al., (1997), a liga icosaedral Al-Cu-Fe apresenta energia superficial sob ar atmosférico entre os valores de 24-25 mN/m.

A Tabela 4.6 apresenta uma comparação entre os resultados estimados de Energia Superficial dos compósitos e do QC puro em relação às energias obtidas através da Regra da Mistura quando aplicada a materiais compósitos que diz que o material final apresenta propriedades intermediárias entre os seus constituintes.

$$\gamma_c = v_R \gamma_R + v_{QC} \gamma_{QC}$$

Equação 4. 1 - Equação da Regra da Mistura para cálculo de Energia Superficial do Compósito. (4.1)

Onde γ_c , γ_R e γ_{QC} é a Energia Superficial dos Compósito, da Resina Epóxi e do Quasicristal, respectivamente. Já v_R e v_{QC} são os volumes da resina e do quasicristal, respectivamente.

Tabela 4. 6 - Comparação entre a Energia Superficial estimada e a obtida pela regra da mistura.

Fração Volumétrica de QC	Energia de Superfície (mN/m)	
	Estimada	Regra da Mistura
0%	18,37	---
1%	19,158	18,459
10%	19,3	19,268
20%	19,959	20,166
30%	21,763	21,064
100%	27,34	----

Os resultados obtidos tanto através da Equação (2.3) quanto através da Regra da Mistura (Equação 4.1) estão próximos, elucidando assim os resultados obtidos para cada compósito.

A Tabela 4.7 contém os resultados obtidos através da equação (2.3) para a energia superficial entre o líquido e o sólido.

Tabela 4. 7 - Energia Superficial entre o compósito e o líquido.

Fração Volumétrica de QC	Energia de Superfície entre o compósito e o líquido (mN/m)	
	SALINA	ÓLEO
0%	30,88	4,44
1%	33,82	3,37
10%	34,89	2,76
20%	36,24	2,22
30%	43,34	0,97
100%	12,75	24,284

Através dos dados acima, pode-se concluir que a energia entre o sólido e a água salina aumentou conforme adicionado uma maior fração de QC. Em relação ao óleo o efeito foi o inverso, isto sugere que quanto maior a energia entre a superfície e o líquido maior o ângulo de contato e quanto menor a energia menor será este ângulo. Esse resultado justifica a molhabilidade ser maior para o óleo parafínico e menor para água salina.

Já para o quasicristal puro, o efeito observado foi inverso devido ao ângulo de contato obtido através da água salina ter diminuído e o obtido a partir do óleo parafínico aumentado.

Através das Equações (2.4, 2.5 e 2.6) pode-se calcular o coeficiente de espalhamento dos líquidos utilizados neste trabalho em relação ao compósito.

A Tabela 4.8 contém os valores do coeficiente de espalhamento, tanto para os compósitos quanto para seus constituintes individuais.

Tabela 4. 8 - Resultado do Coeficiente de Espalhamento

Fração Volumétrica de QC	Coeficiente de Espalhamento - ΔE (mN/m)	
	SALINA	ÓLEO
0%	89,31	17,57
1%	91,46	15,71
10%	92,39	14,96
20%	93,08	13,76
30%	98,38	10,71
100%	62,21	28,66

Para uma melhor visualização do coeficiente de espalhamento, os valores contidos na Tabela 4.8 estão expressos no gráfico presente na Figura 4.31.

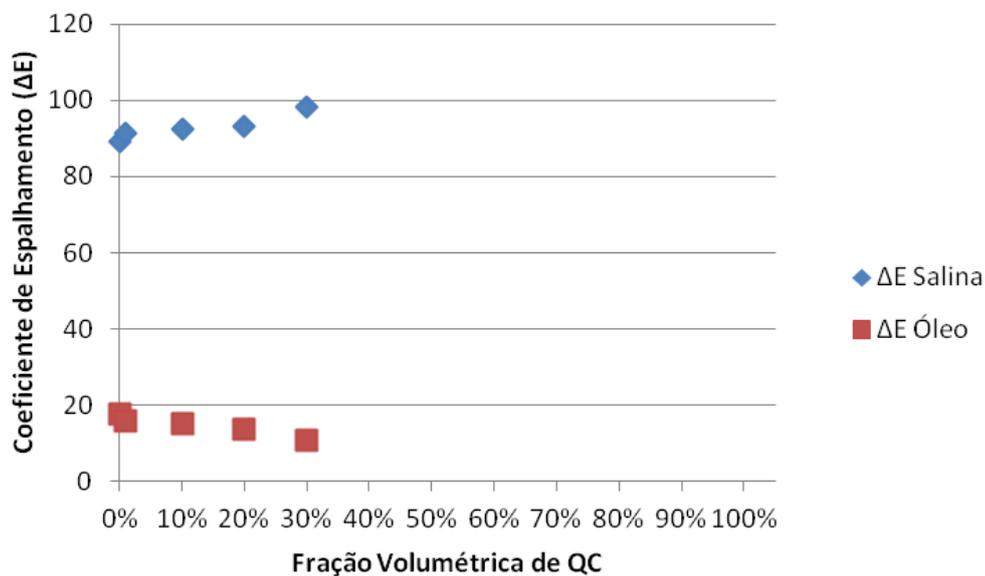


Figura 4. 31 - Gráfico do coeficiente de espalhamento em função da fração volumétrica de Quasicristal.

O gráfico revela que para ambos os fluidos o coeficiente de espalhamento foi positivo, ou seja, tanto a água quanto o óleo parafínico molharam o substrato de alguma maneira. De maneira mais específica para o compósito, em relação ao óleo, com o efeito da rugosidade o coeficiente de espalhamento está diminuindo, como observado na Figura 4.31, devido ao aumento das forças adesivas. Já em relação à água salina este efeito ocorreu de maneira contrária o que sugere que a rugosidade contribui para que este coeficiente de espalhamento esteja aumentando de mesmo modo que as forças adesivas estão diminuindo.

Em relação ao quasicristal puro (Tabela 4.8), o efeito ocorrido foi contrário devido a suas forças adesivas estarem aumentando em relação a água salina e diminuindo em relação ao óleo parafínico.

4.2.8 Trabalho de Adesão entre o Quasicristal e a Resina Epóxi

Utilizando os dados semi-empírico para análise da energia de superfície, é possível calcular a adesão entre a partícula de quasicristal e a matriz polimérica através da Equação 4.2 (MANGIPUDI e FALSAFI, 2002); (PACKHAM, 2002).

$$\omega_{ij} = \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (4.2)$$

Equação 4. 2 - Equação para cálculo da adesão entre a partícula de quasicristal e a matriz polimérica

Onde: A matriz encontra-se representada por (i) e a partícula por (j).

O resultado do trabalho de adesão entre a partícula de QC e a resina epóxi foi calculado utilizando a Equação 4.1 foi de 30,20 mN/m, um valor muito próximo dos seus constituintes, ou seja, houve adesão entre a matriz e o reforço. O que corrobora os resultados obtidos através das análises das imagens do MEV (Figura 4.14) onde se pôde ver uma boa interface matriz/pó quasicristal.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

- ✓ Os compósitos apresentaram boa distribuição das partículas bem como a presença de microbolhas e aglomerados. A boa molhabilidade da matriz epoxídica nas partículas de quasicristal foi alcançada e pôde ser observada via MEV através da interface matriz/pó quasicristalino. Também com o cálculo do Trabalho de Adesão entre a partícula e o reforço, foi possível provar que houve adesão entre o QC e a resina Epóxi.
- ✓ Na medida em que se aumentou a quantidade de quasicristal na matriz, aumentou-se a dureza dos compósitos.
- ✓ Com o ensaio de molhabilidade foi possível analisar três características do compósito: o ângulo de contato, a energia superficial e o coeficiente de espalhamento. Com relação ao compósito e a resina pura, o ângulo de contato aumentou quando o líquido utilizado no ensaio foi a água salina e diminuiu quando exposto ao óleo salino. Pode-se concluir que, provavelmente, esta pequena variação dos ângulos de contato em relação ao aumento da composição ocorreu sob influência da rugosidade. Em relação à água salina, a rugosidade operou de modo a impedir o espalhamento do líquido sobre o compósito. Já em relação ao óleo parafínico, ela influenciou de maneira oposta, absorvendo o óleo e diminuindo o ângulo formado. Ao analisarmos o quasicristal puro, o efeito foi contrário ao do compósito, ou seja, quando o mesmo foi exposto a água salina o ângulo de contato diminuiu, já em relação ao óleo parafínico o ângulo resultante aumento. Este efeito está relacionado à baixa polaridade e/ou apolaridade do QC que quando exposto a um líquido apolar (óleo parafínico) tende a repelir, formando assim um maior ângulo de contato. Esta afirmação entra em harmonia com o coeficiente de espalhamento.

- ✓ Através do cálculo de energia superficial foi possível estimar os valores das energias superficiais. Conclui-se que, não houve alteração significativa das energias de superfície dos compósitos que justifique as alterações apresentadas nos valores dos ângulos de contato correspondente a cada composição. Este resultado sugere, desta maneira, que as mudanças que ocorreram no comportamento de molhabilidade estão associadas ao aumento da rugosidade e/ou microporosidade apresentada pelos compósitos. Com relação ao QC puro, o valor encontrado através da Equação da Energia Superficial foi condizente com o encontrado na literatura.
- ✓ De modo geral, a produção deste compósito é viável devido ao seu constituinte de reforço, o quasicristal, ser um material de baixo custo quando comparado a outros reforços já utilizados, como por exemplo, Alumina, SiC e Carbono, além da facilidade de sua obtenção. Somando a simplicidade de produção juntamente com o baixo custo, foi possível produzir um compósito com base epoxídica com maior resistência mecânica quando comparado a resina sem o reforço onde este ganho de resistência foi cerca de 30%, além disso, as características superficiais da resina foram mantidas.

CAPÍTULO VI

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a interface dos compósitos mediante Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- ✓ Estudar de forma mais aprofundada as propriedades mecânicas dos compósitos através de ensaio de tração e flexão.
- ✓ Estudar o desgaste através de pino-sobre-disco;
- ✓ Fabricar compósitos Epóxi/Quasicristal utilizando ligas distintas a esse trabalho.

CAPÍTULO VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. P. Luz et al. , “*Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*”, Cerâmica, Pág 174-183, (2008).

Al-Cu-Fe Quasicrystalline Composite Coatings”, Mater. Sci. Eng., A255 : 154.

ALTIDIS J. D. et al., “*Adhesion Tests Using Epoxy Quasicrystal Composites*, Journal of Adhesion Science and Technology”, Pág. 1443-1451, 2011.

ANDERSON, W.G.: “*Wettability Literature Survey – Part 2: Wettability Measurement*”, JPT (Nov.1986) 1246-1262.

AUGUSTSSON C., “*NM Epoxy Handbook*”, Nils Malmgren AB, Ytterby, Sweden, 2004.
B. Bilyeu, W. Brostow and K. P. Menard, *Polimery*, 46, 799, 2001.

BLOOM P.D. et al., “*Fabrication and wear resistance of Al/Cu/Fe quasicrystal-epoxy composite materials*”, Materials and Engineering A, Pág. 46 -57, 2003.

BROSTOW W., CASSIDY P. E., MACOSSAY J., PIETKIEWICZ D., VENUMBAKA S., “*Connection of surface tension with multiple tribological properties in epoxy + fluoropolymer systems*”, Polym. Int., 52, 1498, 2003.

BRYDSON, J. A. “*Plastics Materials*”. 6º Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1995.

BURKARTER, E., “*Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno*”, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil. 2010.

CALLISTER, W. D Jr., “*Materials science and engineering : an introduction*” / 7ª Edição, USA, 2007.

CALLISTER Jr., W.D. – “*Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*”, LTC Ed. 5ª Ed., Rio de Janeiro, 2002.

CANEVAROLO, S., “*Ciência dos Polímeros*”. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2006.

CARNEIRO L. A. V. e TEIXEIRA A. M. A. J., “*Propriedades e características dos materiais compósitos poliméricos aplicados na Engenharia de Construção*” - Revista Militar de Ciência e Tecnologia, 3º Quadrimestre, 2008.

CORIAND, L., “*Roughness, wetting and optical properties of functional surface*”. Tese (Doutorado), Friedrich-Schiller-Universität Jena, Alemanha, 2013.

DEBNATH, S., RANADE, R., WUNDER, S.L., McCool, J., BOBERICK, K., BARAN, G “*Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites*”. Dental Materials, 20, Pág. 677-686, 2004.

DUBOIS, J. M., et al, “*Introduction to the Science of Complex Metallic Alloys. Basic of Thermodynamics and Phase Transition in Complex Intermetallics*”, World Scientific, França, 2008. EDP Sciences.

FILHO, A. P. “*Rugosidade Superficial*”, 3º Seminário de Metrologia da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2011.

FRIEDRICH, L. A. “*Avaliação da tensão interfacial dinâmica em revestimentos epóxi do tipo DGEBA modificada com agentes de cura à base de amina*”. 2006. Dissertação (Mestrado). Univeridade Federal da Bahia, Bahia, Brasil.

GENNES, P.G., “*Wetting: statics and dynamics*,” Rev. Mod. Phys. 57 (3), 827, 1985.

ISAAC T. S. L., WALKER G. C., “*Interfacial Free Energy Governs Single Polystyrene Chain Collapse in Water and Aqueous Solutions*”, JACS ARTICLES, Pág, 6530–6540 2010.

J. I. Distasio, “*Epoxy Resin Technology: Development since 1979*”, Noyes Data Corp, New Jersey, 1982.

J. M. Dubois, In: A. I. Goldman, D. J. Sordelet and P. A. Thiel, Eds., “*Proceedings of the Conference New Horizons in Quasicrystals*”, World Scientific, Singapore City, Vol. 77, 1997, pp. 1928-1938.

J.M. Dubois, “*A survey of the potential applications of quasicrystals*,” in: A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel, J.M. Dubois (Eds.), *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, World Scientific, Singapore, 1997, p. 208.

J.M. Dubois, “*Bulk and surface properties of quasicrystalline materials and their potential applications*”, in: J.-B. Suck, M. Schreiber, P. H€ausler (Eds.), *Quasicrystals. An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications*, Vol. 55, Springer Verlag, Berlin, 2002, p. 507.

J.M. Dubois, P. Brunei, W. Costin, A. Merstallinger, J. Noncryst. Solids 334–335 (2004) 475; also J.M. Dubois, V. Fourn_ee, E. Belin-Ferr_e, “*Wetting and friction on quasicrystals and related compound*”s, in: E. Belin-Ferr_e, M. Feuerbacher, Y. Ishii, D.J. Sordelet (Eds.), *Quasicrystals 2003— Preparation, Properties and Applications*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 805, Materials Research Society, Warrendale, PA, 2004, p. 287.

J.M. Dubois, P. Plaindoux, E. Belin-Ferre, N. Tamura, D.J. Sordelet, “*Surface energy of icosahedral quasicristals*”, in: S. Takeuchi, T. Fujiwara (Eds.), *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6)*, World Scientific, Singapore, 1998, p. 733.

JANOT, C., DUBOIS, J., M., “*Les Quasicristaux Matière a Paradoxes*”, 1998, 1 Ed, France,

JAZBEC, S., “*The Properties and Applications of Quasicrystals*”, University of Ljubljana – Faculty of Mathematics and Physics, 2009.

K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. S. Azim and G. Venkatachari, *Progr. Org. Coat.*, 59, 160, 2007.

KENZARI S. – “*Quasicrystal-polymer composites for selective laser sintering technology*”, *Materials and Design*, Pág. 691–695, 2011.

LAPORTE, Richard J.. “*Hydrophilic Polymer Coatings for Medical Devices: Structure/Properties, Development, Manufacture and Applications*”. Boca Raton: CRC PRESS, 1997. 186 p.

LIMA, B. A. G. S., “*Propriedades Mecânicas da liga AlCuFeB com estrutura icosaedral através da técnica de indentação instrumentação*”, Dissertação de Mestrado – UFPB, João Pessoa, Brasil, 2011.

MANGIPUDI, V. S., FALSAFI, A., “*Adhesion Science end Engineering: Surfaces, Chemistry & Applications*”, Ed. A. V. Pocius, Elsevier, V. 2, Capitulo 2, 2002.

MARK V. BOWER, P. E. – “*Composites Materials*”, The University of Alabama in Huntsville, Alabama, 2000.

MARMUR, A., “*Soft contact: Measurement and interpretation of contact angles*”, *Soft Matter* 2, 2006.

MATTHEWS F.L. e RAWLINGS R.D. – “*Composite Materials: Engineering and Science*”, England, v.1, p 470, 1994.

MATTSSON E., “*Plasma Treated Water and Oil Repellent Textiles*”, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden 2013.

MEENAKSHI K. S. et al. – “*Analysis of sulphone based organic–inorganic hybrid epoxy nanocomposites for advanced engineering applications - Study of the mechanical, thermomechanical, XRD, EDS and physical properties*”, Materials Science and Engineering A, Pág. 152–158, 2012.

N. Rivier, “*Wetting on quasicrystals*”, in: A.I. Goldman, D.J. Sordelet, P.A. Thiel, J.M. Dubois (Eds.), *New Horizons in Quasicrystals: Research and Applications*, World Scientific, Singapore, 1997, p. 188

NICOLAIEWSKY, E.M.A. e FAIR, J. R., “*Liquid flow over textured surfaces. I. Contact Angles*”. IND ENG RES, 38(1), 1999, pág. 284-291.

NOWAK E. PACEK A. W., “*Method for the prediction of the particle attachment to the bubble in oil at elevated temperatures*”, Powder Technology Pág. 105–111, 2014.

PACKHAM, D. E., “*Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry & Applications*”, Ed. A. V. Pocius, Elsevier, V. 7, Capítulo 2, 2002.

PASSOS, T. A., 2006, “*Estudo da viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio-Quasicristal por Extrusão a Quente*”. Tese de D.S.c., João Pessoa, PB, Brasil.

QUINI, J. G., “*Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais*”. Dissertação (Mestrado). 2011. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil.

S. A. Kumar, M. Alagar and V. Mohan, J. Mater. Engng. Perform., 11, 123, 2002.

SAARIVIRTA, E. H., “*Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline AlCu-Fe alloys: a review*”, Journal of alloys Compounds, 2004.

SAKLY A. et al. – “*A novel quasicrystal-resin composite for stereolithography*”, Materials and Design, Pág. 280–285, 2013.

SCHECHTMAN, D., BLENCH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W., “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry”, *Physical Review Letters*, 1984.

SHACKELFORD, J. F., “*Introdução à Ciência dos Materiais para Engenheiros*” / 6ª Edição, 2008.

SHAO-YUN FU et al. – “*Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites*”, *Composites: Part B* 39 Pág. 933–961, 2008.

SHECHTMAN, D., “*The Discovery of Quasicrystals*”, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry, The Royal Swedish Academic of Sciences, Stocolmo-Suíça (2011).

SORDELET, D J., BESSER, M F., KOGSDON, J L., 1998, “*Abrasive Wear Behaviour of*

SOUZA, J. R., “*Avaliação do comportamento tribológico de compósitos poliéster/fibra de vidro utilizando resíduos de poliéster/fibra de vidro e carbonato de cálcio com carga*”. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.

STEBUT, J. V., BESSEN, J., “*New Horizons in Quasicrystals Ames*”, Singapore: New World, 1996.

THOMAS S., JOSEPH K., MALHOTRA S. K., GODA K. e SREEKALA M. S. (2012), “*Polymer Composites: Volume 1*”, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Thomas Young Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1805 95, 65-87, published 1 January 1805.

TORRES, C. S., SCHAEFFER, L.; “*Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni*” , *Revista Matéria*, v. 15, n. 1, pp. 087 – 094, 2010.

UNESP SOROCABA, [http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%](http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20), acesso em 25 de março de 2015.

W. Brostow, P. E. Cassidy, J. Macossay, D. Pietkiewicz and S. Venumbaka, *Polym. Int.*, 52, 1498 (2003).

W. K. Chin, M. D. Shau and W. C. Tsai, *J. Polym. Sci. Chem.*, 33, 373 (1995).

WATANABE, R.; HASHIMOTO, H.; LEE, G. G. “*Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (Overview)*”. *Materials Transactions*, v. 36, n. 2, p. 102.-9, 1995.

WEISBECKER, P., BONHOMME, G., BOTT, G., DUBOIS, J. M., 2005, “*The oxidation at 500 °C of AlCuFe quasicrystalline powders: A X-ray diffraction study*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, pp. 1630-1638.

WENZEL, R. N., “*Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Industrial and engineering chemistry*”, 28 (1936) 988.

Y. Yuan; T. R. Lee, “*Contact Angles and Wetting Properties*”, In *Surface Analytical Techniques*; Editors: G. Bracco and B. Holst; Springer Series in Surface Sciences 51, DOI 10.1007/978-3-642-34243-1_1; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2013.

Yu H. J., L. Wang, Q. Shi, G. H. Jiang, Z. R. Zhao and X. C. Dong, *Progr. Org. Coat.*, 55, 296, 2006.