1.º PRÉMIO 5.as JORNADAS EX-AEQUO

INFLUÊNCIA DO PASSO DE ACTIVAÇÃO DA DEPOSIÇÃO POR PLASMA NAS PROPRIEDADES BARREIRA DE *COIL COATING*

R. Serra[(1)(*)], K. A. Yasakau[(2)], M. F. Montemor[(2)] , M. L. Zheludkevich[(1)], A. G. Gusakov[(3)] e M. G. S. Ferreira[(1)]

Artigo submetido em Setembro de 2008 e aceite em Janeiro de 2009

RESUMO

Várias propriedades de superfície dos revestimentos orgânicos, como sejam a resistência ao risco e à abrasão, brilho, natureza superficial hidrofílica ou hidrófoba e facilidade de limpeza, entre outras, podem ser modificadas por deposição de filmes finos através da polimerização por plasma. Contudo, tais propriedades são conseguidas à custa da diminuição das propriedades de protecção do revestimento, pois este é degradado pelas condições de polimerização.

Estudos anteriores demonstraram que a degradação ocorre essencialmente durante o passo de activação da polimerização por plasma. Como este passo é responsável pela limpeza da superfície e pela melhoria da aderência entre as camadas, um ponto de compromisso deve ser encontrado, de modo a minimizar a sua influência negativa nas propriedades de protecção por barreira do revestimento, sem comprometer a sua utilização.

O presente trabalho procura clarificar o mecanismo de degradação ocorrido durante a etapa de activação. Assim, seguiu-se um procedimento onde vários reactores, gases de activação (árgon, ar e oxigénio) e duração da etapa, foram usados com o intuito de verificar a modificação da superfície de amostras de *coil coating* recorrendo para isso a testes de imersão, ensaios de impedância electroquímica e análise de superfície.

Verificou-se uma dependência clara entre as propriedades de protecção por barreira do *coil coating* com o tipo de reactor, gás usado e tempo de activação. Um dos gases que maior influência tem, é o oxigénio. O efeito pode ser explicado pela formação de oxigénio atómico durante o processo, que conduz à formação de ligações carbonilo, sendo a degradação maior quanto maior for o tempo de activação.

Palavras Chave: *Polimerização por Plasma, Activação por Plasma, EIS, XPS, AFM*

INFLUENCE OF PLASMA SURFACE TREATMENT ON THE BARRIER PROPERTIES OF COIL COATING

ABSTRACT

Surface properties of organic coatings, like scratch and abrasion resistance, gloss, hydrophilic and hydrophobic nature and easiness to clean, among others, can be modified by deposition of thin films using plasma polymerization processes. The properties are obtained with expense of the corrosion protection properties of the coating, since degradation is induced by the plasma polymerization conditions.

Previous studies showed that the degradation occurs mainly during the activation step of the plasma polymerization process. The activation step is used to clean the surface and to enhance the adhesion between the two layers so it is necessary to create a point of compromise where the minimal influence to the barrier properties is achieved without impairing the plasma polymer film long term resistance.

The present work aims the clarification of the degradation mechanism of the coil coating during the plasma activation processes. Different plasma reactors, working gases (argon, oxygen and air) and time of exposition activation step were studied. Samples degradation was monitored by electrochemical impedance spectroscopy and surface analysis.

Clear dependence between the activation gas used and time of activation with reduced barrier properties was encountered. One of the major influences is observed when oxygen is used. This is explained by the formation of atomic oxygen during the plasma treatment that leads to the formation of carbonyl groups, showing higher degradation for longer activation periods.

Keywords: *Plasma Polymerization, Plasma Activation, EIS, XPS, AFM*

1. INTRODUÇÃO

A protecção de superfícies metálicas usando revestimentos orgânicos é uma estratégia comum nos nossos dias. Estes processos têm a vantagem de serem rápidos, baratos, demonstrando ter boas propriedades de protecção. Um dos processos industriais mais avançados para aplicação de revestimentos orgânicos é o processo de *coil coating* que

(1) Dep. Eng.ª Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
(2) Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal
(3) Departamento de Química, Belarusian State University
(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: rserra@cv.ua.pt

em português é conhecido também como banda pré-revestida. O material pré-revestido por este processo apresenta qualidade consistente, excelentes propriedades de conformação, durabilidade e resistência à intempérie. Um dos problemas nestes produtos é a falta de controlo das propriedades de superfície, tais como: facilidade de limpeza, superfícies anti-risco, natureza da superfície, propriedades ópticas controladas [1-17].

A utilização dum processo de polimerização por plasma usando precursores organosilanos em diferentes substratos demonstrou ser um método eficaz e efectivo para modificar as propriedades de superfície [18,19,20]. A capacidade de produzir polímeros compósitos na forma de filmes finos capazes de combinar propriedades físicas e químicas distintas variando o carácter orgânico-inorgânico e o grau de interligações do filme são algumas das vantagens oferecidas pelo processo, possíveis não apenas para o processo de *coil coating*, mas também para diversos campos de indústria onde propriedades finais especificas são necessárias – propriedades electrónicas, ópticas, térmicas e mecânicas [21-30].

A aplicação de um filme fino de polímero por um processo de polimerização por plasma nos sistemas *coil coating*, de modo a modificar as propriedades de superfície, foi já demonstrada ser uma forma promissora de adicionar funcionalidades específicas aos sistemas finais aumentando as suas possíveis áreas de utilização [18,19,20]. Os estudos efectuados demonstraram que ocorreu alguma degradação das propriedades barreira do *coil coating* após serem submetidas ao processo de polimerização por plasma. Nos mesmos trabalhos ficou também demonstrado que o controlo correcto do processo e optimização das várias etapas permite obter sistemas finais sem a referida degradação onde as propriedades de protecção contra a corrosão são mantidas adicionando a funcionalidade requerida.

Estes estudos indicaram que a maior interacção do processo de polimerização por plasma com o *coil coating* ocorre durante a fase de activação/limpeza da superfície, etapa realizada antes da verdadeira deposição. Esta etapa tem como objectivo eliminar impurezas da superfície e promover a adesão entre as duas camadas aumentando a sua resistência final. Este processo foi já usado para enriquecer a superfície de sistemas *coil coating* com oxigénio, nitrogénio e outros grupos funcionais mais complexos [31,32]. Informação mais pormenorizada sobre o real impacto do passo de activação no sistema *coil coating* poderá dar respostas sobre como manter as propriedades barreira do sistema adicionando as propriedades de superfície desejadas.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho foi usado um revestimento preparado pelo processo de *coil coating* (CC) para utilização na indústria automóvel aplicado em aço electrogalvanizado. O revestimento aplicado possui 4 camadas: primário à base de poliuretano (13-15 μm); camada de poliuretano (15 μm); camada transparente de poliuretano (15-18 μm); e camada transparente poliuretano/polímero de flúor (15-16 μm).

O CC foi por sua vez submetido ao processo de activação por plasma, primeira etapa do processo de polimerização por plasma. Para isso foram usados 2 tipos de reactor: energia microondas (MW) e rádio frequência (RF). No primeiro caso a activação foi realizada com oxigénio durante 5, 70 e 140 segundos e com árgon durante 140 segundos. No caso do reactor RF foi usado apenas oxigénio durante 140 segundos, embora o substrato fosse colocado em 2 zonas distintas no reactor: ligado à terra ou ligado à fonte de corrente.

A avaliação da composição da superfície e respectiva evolução durante imersão numa solução de NaCl 0,5 M foram realizadas num sistema Hitachi S-4100 utilizando um feixe com uma potência de 25 keV, recorrendo à Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Espectroscopia de Foto-electrão de raio-X (XPS) foi também usada no modo CAE (30 eV), utilizando um ânodo de alumínio (não cromado) com uma voltagem de aceleração de 15 kV.

A técnica de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS) foi utilizada para verificar as propriedades electroquímicas do sistema. Para isso usou-se um sistema FAS2 femtostat da Gamry com uma placa controladora PCI-4. A gama de frequência usada foi de 100 kHz a 10 mHz, com 7 pontos por década, usando uma perturbação sinusoidal de 10 mV. As medidas foram efectuadas num arranjo de 3 eléctrodos: referência (eléctrodo saturado de calomelano), contra eléctrodo de platina e amostra como eléctrodo de trabalho. Todas as medidas foram efectuadas à temperatura ambiente numa gaiola de Faraday de modo a minimizar a influência externa.

A Microscopia de Força Atómica (AFM) foi usada para estudar a morfologia da superfície dos revestimentos após o processo de activação. As imagens foram obtidas num AFM Pico LE da Scientec equipado com um controlador CA. A rugosidade foi obtida usando o software fornecido com o aparelho. Todas as imagens foram obtidas ao ar.

3. RESULTADOS

Trabalhos anteriores demonstraram que a influência do processo de polimerização por plasma aplicado como tratamento final em sistemas CC ocorre maioritariamente durante a etapa de activação/limpeza antes do verdadeiro processo de deposição. A influência reflecte-se em poros e defeitos que se formam na superfície do sistema de CC, que serão depois cobertos e fechados durante a deposição do polímero de plasma. A necessidade de conhecer o real efeito da etapa de activação no substrato CC levou a um estudo mais aprofundado dessa etapa. O objectivo foi verificar a modificação provocada na superfície e respectiva influência nas propriedades barreira do revestimento CC.

3.1 Resultados electroquímicos

Os testes foram realizados em imersão em solução de NaCl 5 M. Medidas iniciais mostram um comportamento capacitivo com um valor de impedância muito elevado ao longo de toda a gama de frequência analisada. Os valores são idênticos entre os sistemas submetidos aos vários tipos de activação e o sistema CC sem qualquer tratamento. Estes

valores são característicos de revestimentos que exibem excelentes propriedades barreira sem qualquer defeito na superfície. Durante a imersão ocorrem vários processos característicos dos revestimentos orgânicos: aumento da capacidade devido à absorção de água, formação de poros e diminuição da resistência, todos eles detectáveis por EIS. Variação da resposta electroquímica foi detectada após diferentes tempos de imersão para as diferentes activações efectuadas. Na Fig. 1 estão representados os gráficos de Bode e Nyquist para as várias amostras.

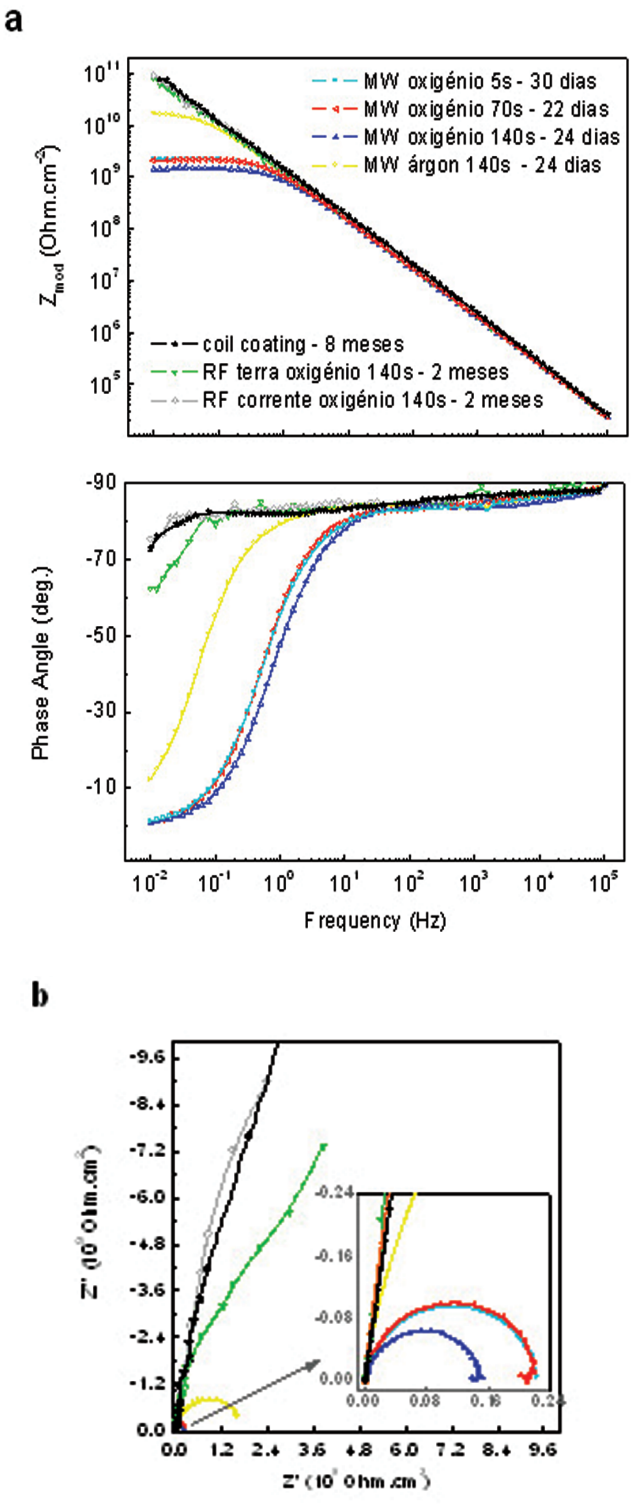


Fig. 1 – Gráficos de Bode – **a;** e Nyquist – **b**, para os sistemas CC submetidos ao processo de activação nos reactores de MW e RF após diferentes tempos de imersão.

O comportamento completamente capacitivo continua a ser encontrado para o sistema CC mesmo após 8 meses de testes acelerados. Os sistemas activados no reactor de RF apresentam também comportamento idêntico após 2 meses em teste.

Para os sistemas activados no reactor MW os resultados são diferentes; após algum tempo de imersão uma parte resistiva aparece a baixas frequências. Activação com oxigénio durante 5 ou 70 segundos tem praticamente o mesmo valor da resistência após 30 e 22 dias de teste, respectivamente. Activação com oxigénio durante 140 segundos apresenta também a parte resistiva, mas com valor ainda mais baixo após 24 dias de teste. A utilização de árgon para a activação reduz a influência deste tratamento, mas a resposta resistiva continua presente. O gráfico de Nyquist mostra um semi-círculo perfeito para as amostras activadas no reactor de plasma de MW que é sinal da degradação dos sistemas.

Assim sendo, os resultados demonstram claramente que existe uma influência do processo de activação no CC. Esta influência é "maior" quando realizada no reactor de MW. O tempo de activação e o gás usado parecem ter também influência no comportamento.

Os espectros de EIS podem ser ajustados a circuitos equivalentes de modo a ser possível estimar outros parâmetros. Para estas amostras o circuito utilizado está representado na Fig. 2, onde R_{sol} representa a resistência da solução, R_{por} a resistência dos poros do revestimento e C_{coat} a capacidade do revestimento.

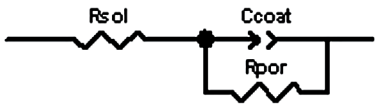


Fig. 2 – Circuito equivalente usado para ajuste dos espectros de EIS obtidos para os diferentes revestimentos.

Os valores de R_{por} são uma característica directa da porosidade da superfície que representa o grau de degradação da amostra. Os valores estimados usado o circuito equivalente para as diferentes activações estão representados na Fig. 3.

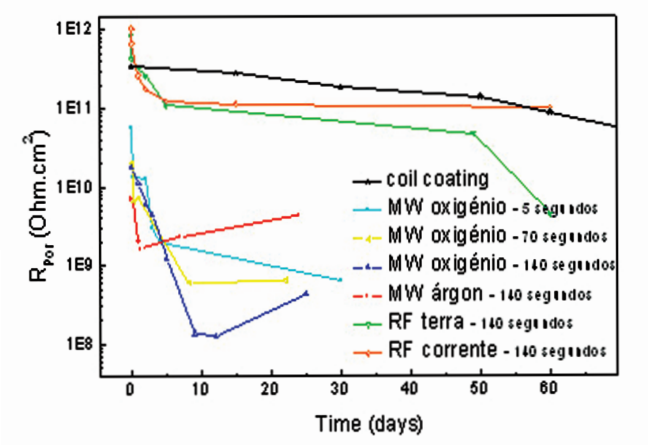


Fig. 3 – Evolução de R_{por} com os testes de imersão para os vários sistemas em estudo.

A análise dos resultados confirma que o processo de activação tem um forte efeito nas propriedades de superfície dos revestimentos. O sistema CC não submetido ao processo de activação mostra novamente valores de R_{por} que são característicos dum sistema sem qualquer defeito. Neste gráfico já é possível verificar que de facto alguma degradação das propriedades barreira dos sistemas activados no reactor de RF ocorreu, sendo que o sistema activado no eléctrodo terra apresenta um valor ligeiramente mais baixo.

O processo de activação por plasma do CC no reactor MW apresenta valores de R_{por} significativamente mais baixos após alguns dias de imersão, confirmando a formação de defeitos e introdução de agentes agressivos nos revestimentos. Uma diminuição directa dos valores de R_{por} é verificada com o aumento do tempo de activação com oxigénio. Após um mês de imersão, contudo o comportamento tende para valores idênticos de R_{por} nestas 3 amostras. Activação com árgon neste reactor demonstra valores de R_{por} um pouco mais alto o que representa menor degradação.

3.2 Análise da superfície

O estudo das propriedades electroquímicas dos sistemas submetidos ao processo de activação por plasma demonstrou que ocorreu alguma interferência na superfície do CC. A maior variação verificou-se ocorrer quando oxigénio é usado e especialmente para o reactor de plasma MW. Essa influência pode ser verificada também pela respectiva análise da superfície. A composição dos sistemas e a quantificação do elemento cloreto com a respectiva evolução com a imersão, obtida por EDS é apresentada na Fig. 4.

Proporção de Cloreto / (atom %)	antes de imersão	após imersão
CC	2,9	2,9
MW árgon 140''	4,7	2,7
MW oxigénio 140''	5,0	2,7
MW oxigénio 70''	5,0	3,0
MW oxigénio 5''	4,9	2,8
RF corrente oxigénio	2,7	2,9
RF terra oxigénio	2,7	3,3

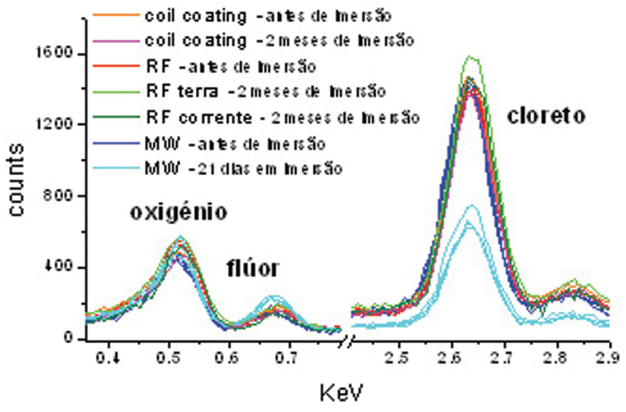


Fig. 4 – Evolução da composição durante imersão para os sistemas de CC submetidos ao processo de activação nos reactores de plasma MW e RF.

O CC volta a ter um comportamento estável durante imersão não apresentando praticamente qualquer variação. A composição apresenta como elementos presentes no revestimento carbono, nitrogénio, oxigénio, flúor e cloreto.

Os resultados demonstram novamente a fraca influência provocada pelo processo de activação no reactor RF. Após quantificação, usando o elemento cloreto, tanto os valores iniciais como a evolução apresentam-se muito idênticos, com ligeira diferença após imersão para activação no eléctrodo terra, verificada também no gráfico.

O estudo da composição para o processo de activação realizado no reactor de MW confirma a forte interferência no CC. A Fig. 4 mostra que ocorre uma forte diminuição do elemento cloreto após imersão, a variação é no entanto muito idêntica para os vários tempos de activação e para ambos os gases usados. Para obter informação acerca da variação da composição foram realizados estudos utilizando a técnica de XPS. Para isso o revestimento CC foi submetido ao processo de activação no reactor de MW durante um maior período de tempo, até 90 minutos, de modo a quantificar a variação. Neste caso foi utilizado oxigénio, árgon e ar como gases de activação. O gráfico com os resultados de XPS é apresentado na Fig. 5.

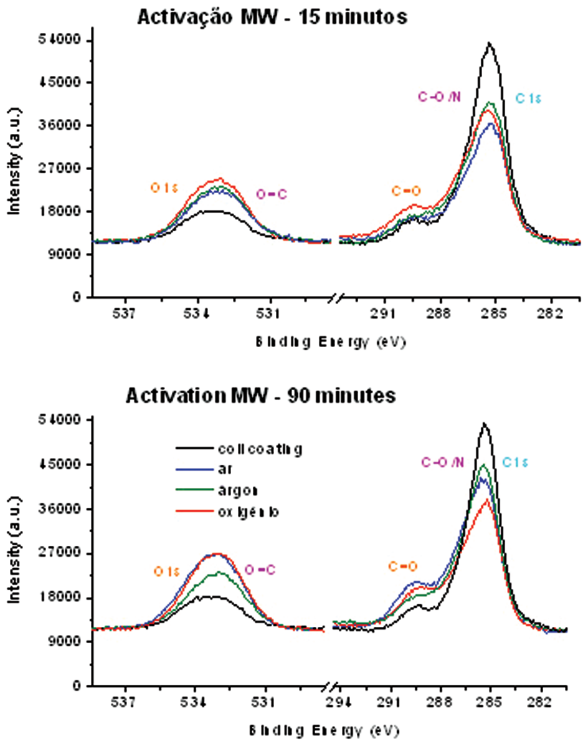


Fig. 5 – Energias das ligações O1s e C1s obtidas por XPS após 15 e 90 minutos de activação no reactor MW dos revestimentos CC.

Os resultados apresentam diversos picos atribuídos aos vários elementos constituintes do revestimento, no entanto para o presente trabalho apenas os picos atribuídos ao carbono, por volta dos 291 eV, e do oxigénio, por volta dos 532 eV, foram tomados em consideração.

Verifica-se que após 15 minutos de activação por plasma no reactor MW já ocorreu uma significativa variação das proporções das ligações comparando com o revestimento CC. Após 90 minutos é clara a diferença entre as energias de

ligação para os vários gases de activação. Verifica-se variação para todos os gases, contudo, em proporções diferentes para cada um. Activação com oxigénio puro é o que demonstra a maior influência, principalmente nos picos atribuídos às ligações C1s e O1s/C=O. Na Fig. 6 estão representadas as várias ligações para as percentagens atómicas apresentadas na Tabela 1, na forma dum gráfico de barras onde é fácil verificar as diferenças para cada gás.

Tabela 1

Percentagens atómicas obtidas para os revestimentos após serem submetidos ao processo de activação por plasma no reactor MW.

Activação		C1s	C=O	C-N	O1s	O=C	N1s	F1s
gás usado	tempo de activação (minutos)							
CC	0	70,4	8,0	9,1	6,1	3,4	2,0	1,1
árgon	15	55,9	10,5	10,6	10,3	5,7	4,4	2,6
	90	57,7	8,1	12,8	9,4	5,6	5,8	1,7
ar	15	57,0	7,0	11,4	9,4	9,1	3,6	2,6
	90	41,8	13,9	16,2	6,8	11,0	4,8	5,4
oxigénio	15	50,5	14,8	10,5	10,8	8,3	3,6	1,6
	90	36,3	17,2	16,7	11,8	8,6	4,2	5,1

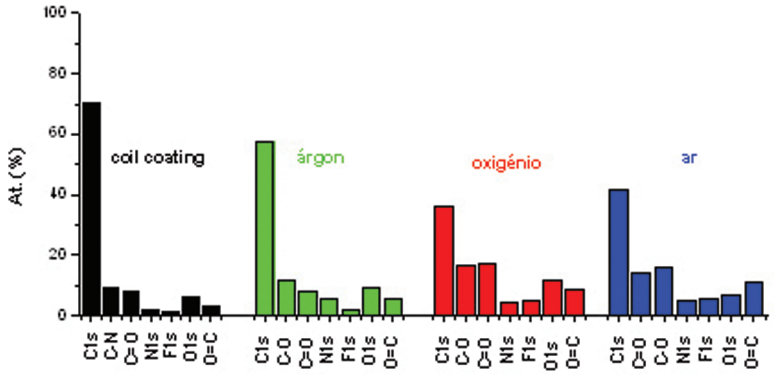


Fig. 6 – Proporção das energias de ligação após activação no reactor de MW.

Os valores apresentados confirmam maior influência quando a activação usa oxigénio. Utilizando ar verifica-se também o mesmo tipo de influência mas em menor proporção. Em ambos ocorre uma introdução de espécies de oxigénio na camada interfacial, formando-se grupos carbonilo. Este processo é acompanhado pela diminuição das ligações de carbono, devido à formação das novas ligações carbonilo. Activação com árgon traz também alguma variação mas bastante menor, ficando as proporções praticamente sem alteração em relação ao CC.

Verificação da influência na morfologia da superfície foi efectuada após os tratamentos mais prolongados, por análise da rugosidade das imagens de AFM. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

Valores da rugosidade da superfície após o processo de activação por plasma.

		Activação por Plasma no Reactor MW			
	CC	Tempo de activação / (min)	árgon	ar	oxigénio
Rugosidade / (nm)	3,2	15	3,9	3,0	1,7
		90	3,3	2,5	3,2

Os resultados são concordantes com os valores de XPS, mostram que a activação com árgon tem menor efeito na superfície do que os gases contendo oxigénio. Após activação durante 15 minutos árgon e ar mostram resultados muito semelhantes ao do CC, enquanto com oxigénio mostra já uma acentuada diferença. Aumento do tempo de activação apresenta fortes diferenças em todos os revestimentos activados, mas especialmente para oxigénio e ar. A formação das novas ligações carbonilo podem explicar estas diferenças [31].

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostram claramente que ocorre de facto influência nas propriedades dos revestimentos CC quando estes são submetidos ao processo de activação por plasma com os gases de transporte.

Mostram também que a influência proveniente do processo de activação realizado no reactor RF, mesmo sendo com oxigénio, é menor do que o mesmo procedimento no reactor MW. Existe ainda alguma diferença entre ter o substrato ligado à terra ou à fonte de energia tendo a última menor influência. É importante referir que embora a influência do passo de activação seja menor neste local, estudos anteriores [19] demonstraram que a deposição do filme por polimerização por plasma neste local apresenta piores propriedades. Refira-se, no entanto, que para um processo contínuo o local de ligação terá de ser a terra devido a constrições de projecto do reactor.

O processo de activação no reactor MW mostrou que o passo de activação com oxigénio tem um efeito bastante mais forte nas propriedades do revestimento CC do que usando árgon. O uso de oxigénio ou ar provoca um efeito semelhante no CC, sendo a diferença verificada explicada pela menor quantidade de oxigénio presente no ar. As medidas de XPS mostraram que ocorre de facto formação de grupos carbonilo que alteram as propriedades da interface. Processos de activação mais longos provocam, como esperado, maior influência nas propriedades finais do revestimento CC. Novamente, estudos anteriores [20] mostraram também que usando como gás de transporte o árgon no processo de polimerização por plasma se formam filmes com melhores propriedades.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da FCT (bolsas SFRH/BD/21541/2005 e SFRH/BD/25469/2005) e o apoio financeiro do “Research Found for Coal and Steel” (contract # 7210-PR/383). Agradecimentos também ao Dr. Guido Grundmeier pelo tratamento dos revestimentos pelo processo de polimerização por plasma.

REFERÊNCIAS

[1] C. TU *et al., Eur. Polym. J.*, 41, 2342 (2005).

[2] J. BARZ *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 200, 453 (2005).

[3] S. VASWANI, J. KOSKINEN and D. W. HESS, *Surf. Coat. Technol.,* 195, 121 (2005).

[4] W. L. E. MAGALHÃES and M. F. de SOUZA, *Surf. Coat. Technol.*, 155, 11 (2002).

[5] D. HEGEMANN, H. BRUNNER and C. OEHR, *Plasmas Polym.,* 6, 221 (2001).

[6] T. AUMANN, D. THEIRICH and J. ENGEMANN, *Surf. Coat. Technol.,* 142-144, 169 (2001).

[7] E. BRACA *et al*., *Thin Solid Films,* 394, 30 (2001).

[8] E. VASSALLO *et al*., *Surf. Coat. Technol., 200, 3035* (2006).

[9] Y. B. GUO and F.C. HONG, *Diamond Relat. Mater.*, 12, 946 (2003).

[10] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 208, 281 (2003).

[11] K. ORTNER *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 200, 976 *(*2005).

[12] O. TAKAI, V. ANITA, and N. SAITO, *Surf. Coat. Technol.,* 200, 1106 *(*2005).

[13] F. BENÍTEZ, E. MARTÍNEZ, and J. ESTEVE, *Thin Solid Films,* 109, 377 (2000).

[14] D. HEGEMANN *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 1033, 116 (1999).

[15] H. BIEDERMAN *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 27, 174 (2003).

[16] W. ALBRECHT *et al*., *J. Membr. Sci.,* 269, 49 (2006).

[17] M. STEFECKA *et al*., *Sci. Technol. Adv. Mat.,* 2, 587 (2001).

[18] M. L. ZHELUDKEVICH *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 200, 4040 (2006).

[19] R. SERRA, M. L. ZHELUDKEVICH and M. G. S. FERREIRA, *Prog. Org. Coat.,* 53, 225 (2005).

[20] R. SERRA, M. L. ZHELUDKEVICH and M. G. S. FERREIRA, *Plasma Process. Polym.,* 3, 618 (2006).

[21] R. PRIKRYL *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 1159, 174 (2003).

[22] R. BALKOVA *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 858, 173 *(*2003).

[23] X. FENG *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 171, 96 (2003).

[24] J. THOME *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 584, 174 (2003).

[25] P. K. CHU *et al*., J., *Mater. Sci. Eng.* R, 36, 143 (2002).

[26] P. FAVIA and R. D’AGOSTINO, *Surf. Coat. Technol.,* 98, 1102 (1998).

[27] E. M. JOHNSON *et al*., *Polymer,* 42, 7215 (2001).

[28] M. YANG *et al*., *Surf. Coat. Technol.,* 123, 204 (2000).

[29] A. RAFFAELE-ADDAMO *et al., Appl. Surf. Sci.*, 252, 2265 (2006).

[30] R. LI, L. YE and Y. MAI, *Composites Part A*, 28A, 73 (1997).

[31] D. J. WILSON, N. P. RHODES and R. L. WILLIAMS, *Biomaterials*, 24, 5069 (2003).

[32] YVES DESLANDES *et al., Polymer*, 39, 2361 (1998).