

ESTUDOS DE ADESÃO METAL-POLÍMERO ATRAVÉS DE
TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES (AES E
XPS)

M.J.B. Cardoso, S.G.C. de Castro, D. Fernan
des*, T.A. Fazan e R.C.G. Vinhas

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP
C.P. 6165 - Campinas - SP

* Pirelli S/A

Através da espectroscopia de elétrons Auger (AES) e da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS ou ESCA) determinamos a composição elementar de superfície, o perfil de profundidade e os compostos químicos de um conjunto comercial de cabos de aço revestidos de latão, utilizados na fabricação de pneus radiais os quais apresentam coeficientes de adesão metal-polímero semelhantes. As ligações que se formam entre o metal e o polímero durante o processo de vulcanização e, portanto, o coeficiente de adesão, são fortemente dependentes da composição elementar da interface metal-polímero. Observamos perfis de profundidade e composições químicas diversas em cada amostra estudada. A ausência de correlação entre o estado da superfície e os resultados dos testes de adesão, sugere que se questione a confiabilidade destes.

ADESÃO METAL-POLÍMERO, PNEUS RADIAIS .

1. INTRODUÇÃO

O problema da adesão borracha-cordas de aço latonados tem sido assunto de vários artigos (ref. 1). Sua importância advém principalmente do uso destas cordas em pneus radiais.

Costuma-se atribuir a boa ou má aderência à borracha a alguns parâmetros indicativos do estado da superfície das cordas (ref. 2), tais como razão Cu/Zn, espessura da camada de óxido, etc.

Neste trabalho são analisadas por XPS e AES quatro cordas metálicas revestidas de latão, saídas da linha de produção.

De acordo com o teste de adesão usado na indústria, as cordas são idênticas. No entanto, as mesmas cordas diferem quanto ao estado da superfície, dando indícios de que as cordas apresentem comportamento diverso quando incorporados a pneus. Atualmente, pneus montados com estas cordas estão sendo envelhecidos, o que dará continuidade a este estudo.

2. EXPERIÊNCIA

As cordas metálicas de diâmetro = 0,60mm, são constituídas por quatro fios com 0,25mm de diâmetro. Os fios foram revestidos de latão por deposição eletroquímica e em seguida, trefilados. O teor de Cu em todas as cordas é 65%.

As análises de XPS foram feitas num espectrômetro ESCA-36 de Mcpherson Co., sendo usado AlK_{α} como excitação. A pressão dentro da câmara de análises esteve em torno de 10^{-7} Torr. As amostras foram montadas soldando-se quatro cordas de um mesmo tipo, lado a lado, sobre uma folha de tântalo. Foram medidas as linhas 2p e 3p (fig. 1 e 2) do Cu e Zn, bem como as Auger LMM (fig. 3 e 4), antes e após ataque das amostras por íons Ar^{+} acelerados a 10 KV.

Determinamos, através da espectroscopia de elétrons Auger (AES), a composição elementar da superfície e o per-

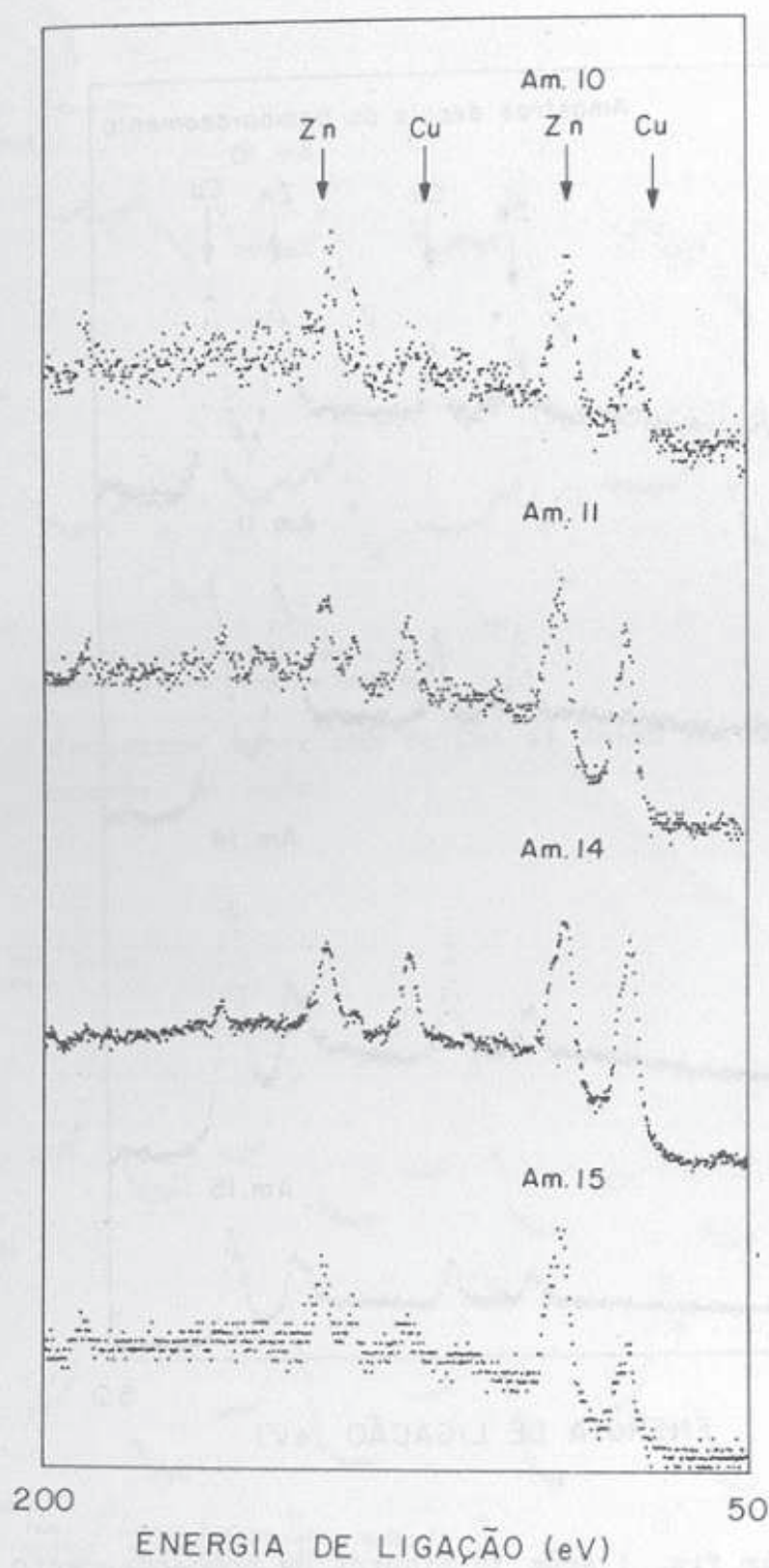


Fig. 1 - Espectros XPS das amostras na faixa de energia de ligação de 200 a 50 eV, mostrando a relação Cu/Zn antes do ataque iônico.

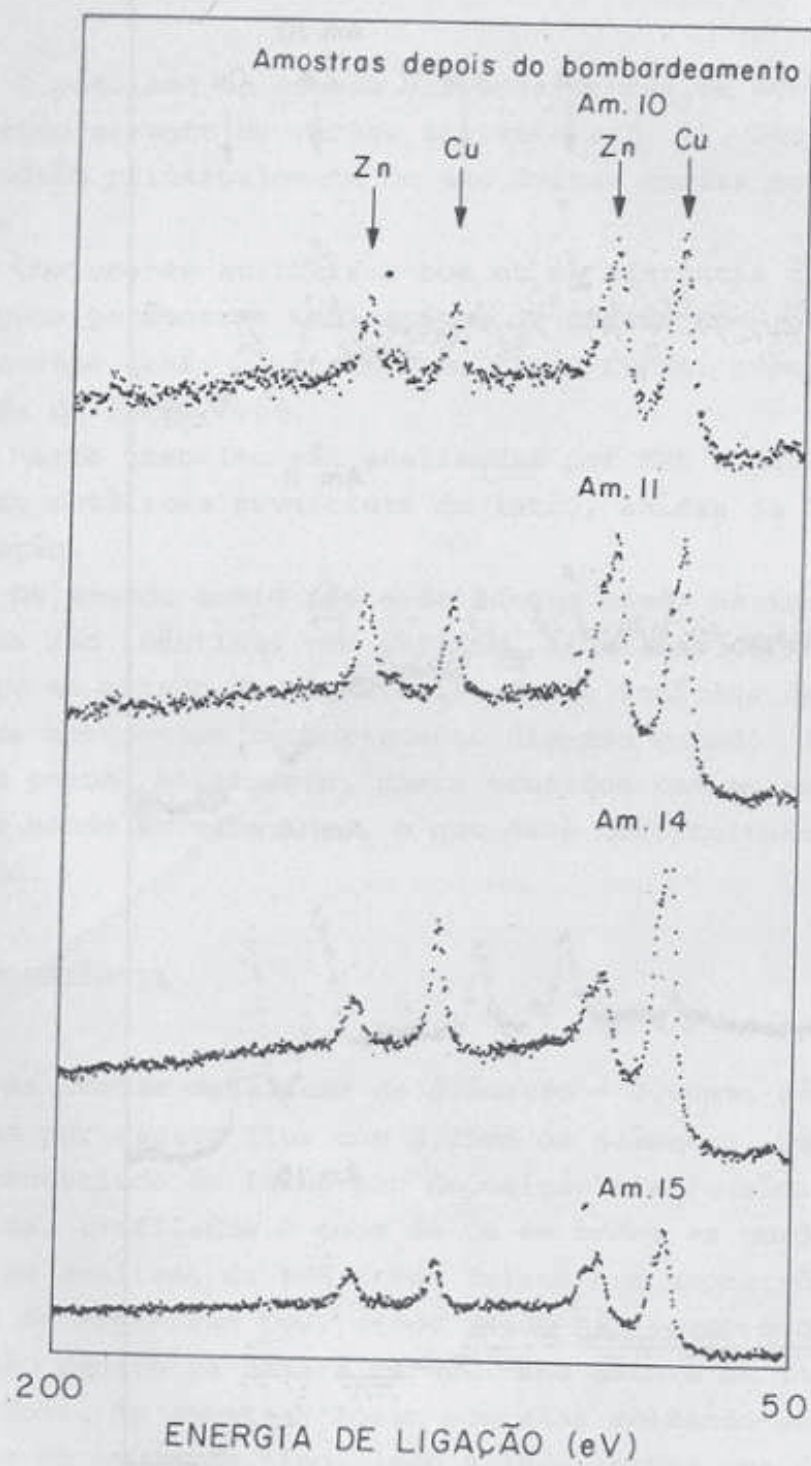


Fig. 2 - Idem fig. 1 após 30 minutos de bombardeamento por Ar^+ .

XPS Cu LMM
FIG. 3

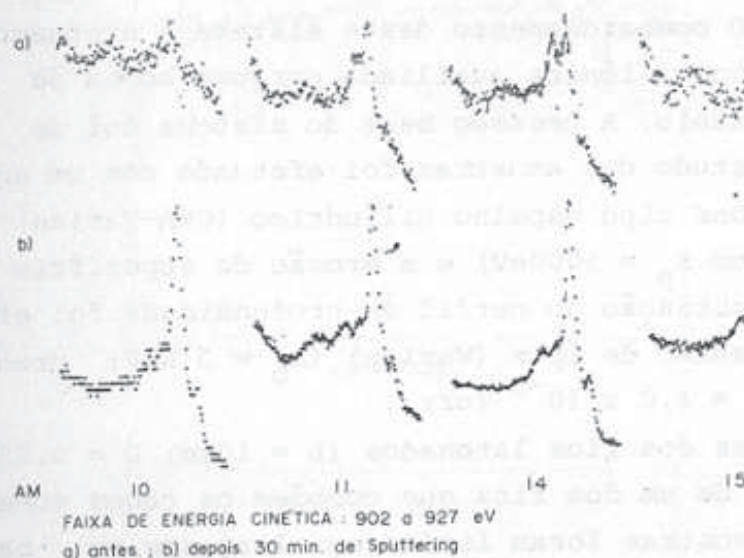


Fig. 3 - Espectros Auger LMM do Cu: a) antes do bombardeamento; b) após.

XPS Zn LMM
FIG. 4

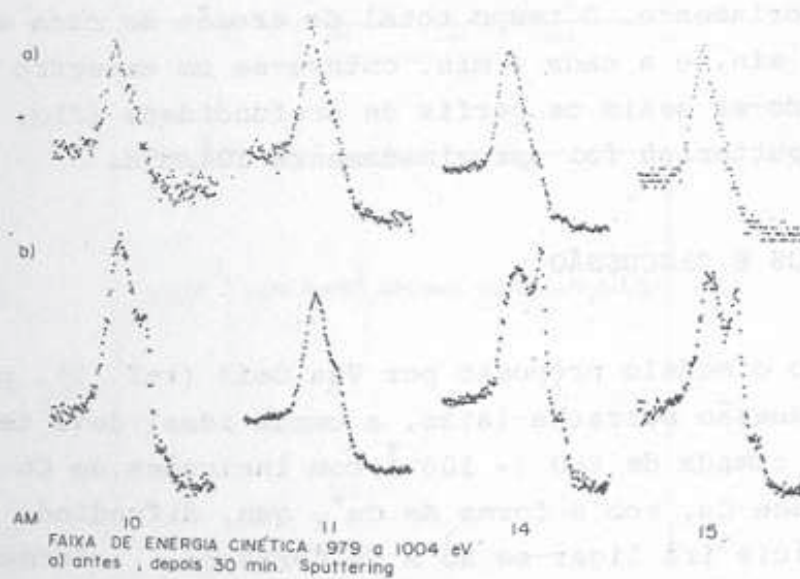


Fig. 4 - Idem fig. 3, Zn LMM.

fil de profundidade das amostras estudadas. Os experimentos foram efetuados em ultra-alto vácuo, dentro de uma câmara de inox dotada de janelas para a montagem de diversos dispositivos. O bombardeamento deste sistema é efetuado através de uma bomba iônica auxiliada por uma bomba de sublimação de titânio. A pressão base do sistema foi de 5×10^{-9} Torr. O estudo das amostras foi efetuado com um analisador de elétrons tipo espelho cilíndrico (CMA-Varian) (de 40 a 2040 eV com $E_p = 5000$ eV) e a erosão da superfície das amostras para obtenção do perfil de profundidade foi efetuada com um canhão de íons (Varian) ($E_D = 3$ KeV; pressão parcial de $Ar^+ = 4,0 \times 10^{-5}$ Torr).

As amostras dos fios latonados ($L = 10$ mm; $D = 0.25$ mm) foram cortadas de um dos fios que compõem os cabos comerciais. Estas amostras foram limpas em ultra-som em banho de acetona e álcool metílico. Após a limpeza, quatro amostras de cada cabo estudado foram soldadas sobre uma folha de tântalo e montadas na câmara de UHV em um porta-amostras com manipulador de precisão.

Inicialmente, foram analisadas diversas posições da superfície da amostra (fig. 5). Em seguida foi efetuada a erosão iônica (sputtering) em uma posição da amostra escolhida aleatoriamente. O tempo total de erosão de cada amostra foi 100 min. e a cada 4 min. obteve-se um espectro Auger, compondo-se assim os perfis de profundidade (fig. 7). A taxa de sputtering foi aproximadamente 10 Å/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo o modelo proposto por Van Ooij (ref. 1), para explicar a adesão borracha-latão, a corda ideal deve terminar com uma camada de ZnO ($\sim 100 \text{ Å}$) com inclusões de Cu metálico. É esse Cu, sob a forma de Cu^+ , que, difundindo para a superfície irá ligar-se ao S da borracha, formando Cu_xS . O filme de sulfeto é poroso, havendo entrelaçamento com moléculas de borracha e assim ocorrendo a adesão. São, portanto, críticos:

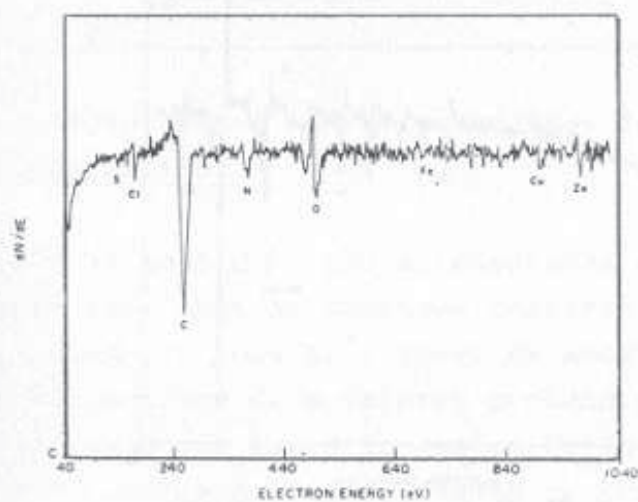
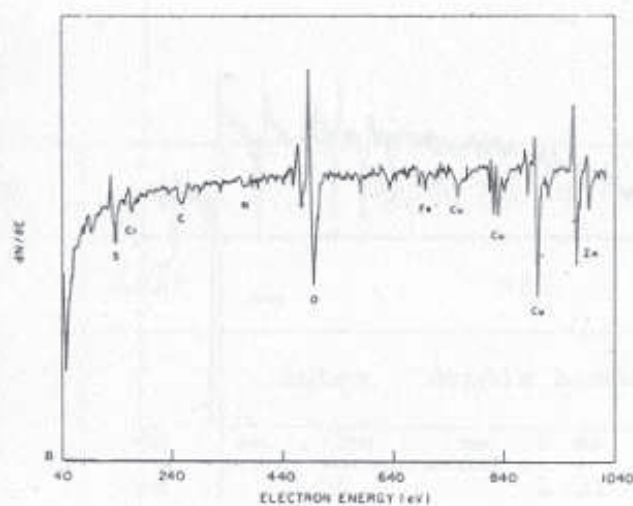
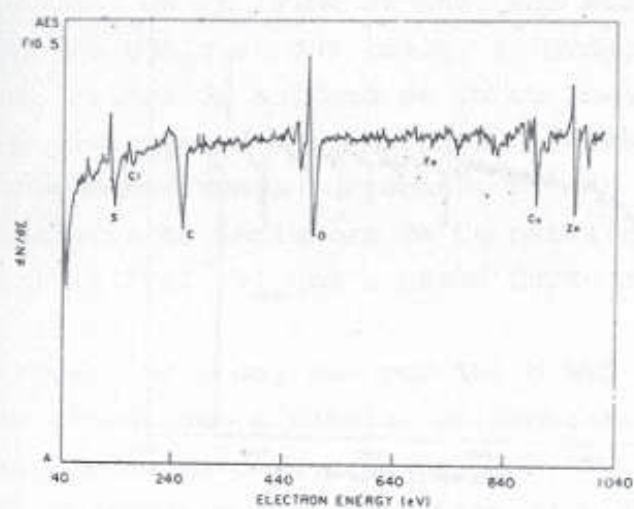


Fig. 5 - Espectros AES da superfície das amostras: a) 11; b) 14; c) 15.

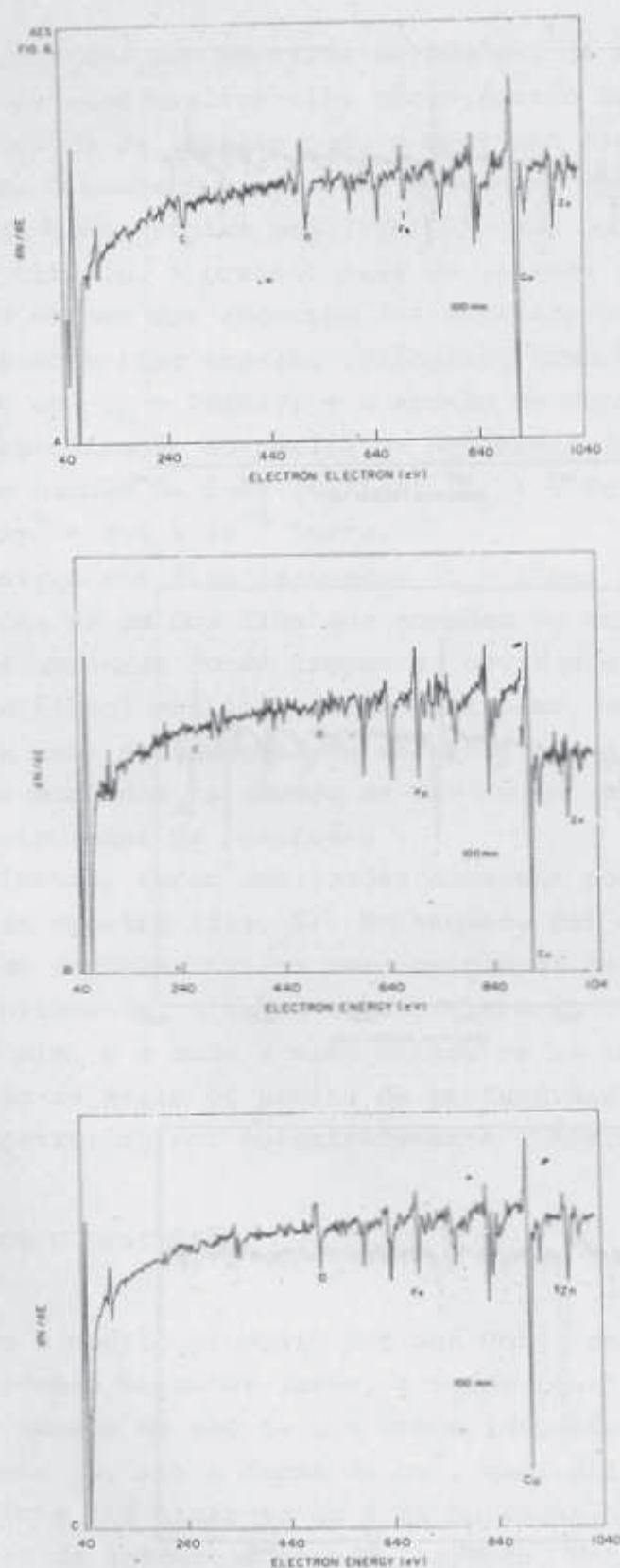


Fig. 6 - Espectros AES depois de 100 minutos de Sputtering das amostras: a) 11; b) 14; c) 15.

- i) - existência de um filme de ZnO, nem muito grosso, nem muito fino (em qualquer dos casos, a formação de ZnS será favorecida. Filmes de sulfeto de Zn ou Fe não são aderentes porque não possuem a porosidade necessária para permitir entrelaçamento com a borracha).
- ii) - existência de inclusões de Cu metálico no filme de ZnO. Estima-se (ref. 1) que a razão Cu/Zn deva ser da ordem de 1.

As razões Cu/Zn obtidas por XPS e AES aparecem na tabela 1. De acordo com a tabela, as amostras estão essencialmente divididas em dois grupos:

- a) - razão Cu/Zn mais alta: amostras 11 e 14;
b) - razão Cu/Zn mais baixa: amostras 10 e 15.

TABELA I

AMOSTRA	RAZÃO Cu/Zn		
	AES*	XPS	
		antes	depois bombardeamento
10	.43	.75	1.45
11	.68	1.00	1.23
14	.72	.95	2.85
15	.58	.41	1.50

* Valores médios entre as várias medidas feitas para um mesmo tipo de fio.

Ainda, na tabela I, são apresentadas as razões Cu/Zn, obtidas por XPS, após as amostras sofrerem 30 minutos de bombardeamento por íons Ar^+ . Todas as amostras apresentam um enriquecimento de Cu a maiores profundidades, o que também é confirmado por serem as razões Cu/Zn iniciais obtidas por AES menores que as derivadas de XPS (profundidade efetiva examinada é menor em AES). O maior acréscimo se dá

para a amostra 14, como também se observa nos perfis de profundidade da fig. 7.

Mas não só a razão Cu/Zn deve ser levada em conta: para a boa aderência são também relevantes os estados químicos dos elementos. Óxidos de Cu são indesejáveis pois desfavorecem a formação do sulfeto. Por outro lado, é crítica a existência de ZnO.

As linhas Cu2p e Zn2p não apresentam mudança significativa em energia de ligação entre óxido e metal. A distinção deve ser feita através das linhas Auger LMM (fig. 3 e 4).

Quanto ao estado do Cu, as amostras não apresentam grandes diferenças. Antes do bombardeamento, há mistura óxido + metal. Após o ataque por Ar^+ , o óxido é essencialmente reduzido.

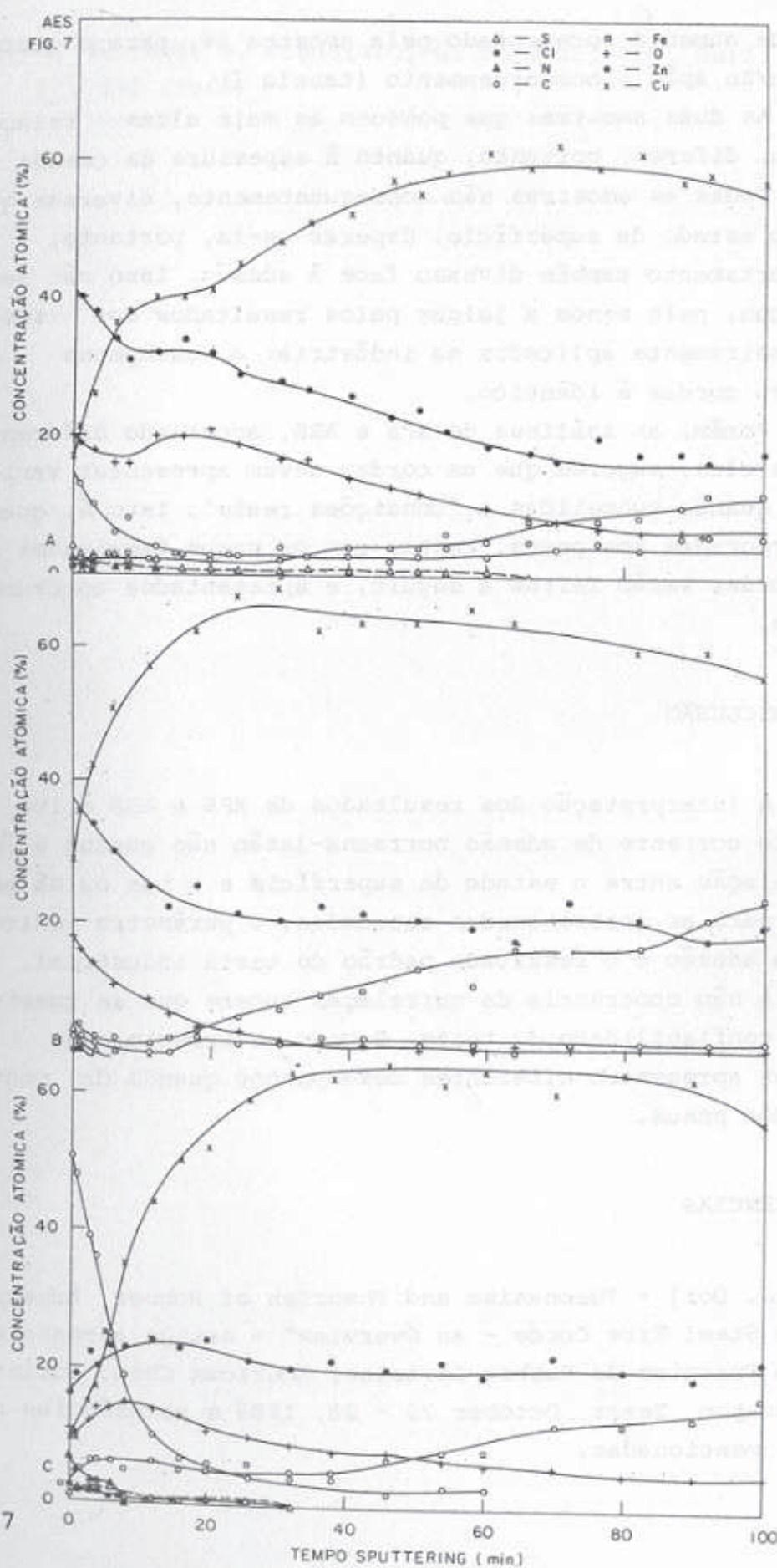
O Zn aparece, inicialmente, como ZnO em todas as amostras, sendo parcialmente reduzido por bombardeamento.

Os perfis de profundidade, obtidos por AES, para as amostras 11, 14 e 15 (fig. 7) corroboram estes resultados de XPS. Observa-se um comportamento semelhante para oxigênio e zinco sugerindo a associação entre ambos (ZnO). O fato da concentração atômica de oxigênio ser menor que a de Zn justifica-se lembrando que a linha Auger KLL está associada a um caminho livre médio menor, sendo mais sensível ao estado da superfície. Sofrerá, assim, maior atenuação por contaminantes que as linhas LMM de maior energia e, conseqüentemente, correspondentes a profundidade maiores. Ao longo do filme de ZnO, há ilhas de Cu, principalmente na forma metálica, como indica a baixa concentração do oxigênio.

Dos espectros 2 LMM da fig. 4 pode-se ordenar as amostras de acordo com a relação Zn_{ox}/Zn_{metal} :

14, 15, 10, 11

da menor para a maior razão, possuindo a amostra 11 a camada de óxido mais espessa e, 14, a mais fina. Isto também é sugerido nos perfis de profundidade (fig. 7). É na amostra 14 que se atinge mais rapidamente a inversão na razão Cu/Zn (passagem de menor a maior que um). Outra evidência é o



grande aumento apresentado pela amostra 14, para o quociente Cu/Zn após o bombardeamento (tabela I).

As duas amostras que possuem as mais altas relações Cu/Zn, diferem, portanto, quanto à espessura da camada de ZnO. Todas as amostras são, conseqüentemente, diversas quanto ao estado da superfície. Esperar-se-ia, portanto, um comportamento também diverso face à adesão. Isso não se verificou, pelo menos a julgar pelos resultados dos testes rotineiramente aplicados na indústria: o desempenho das quatro cordas é idêntico.

Porém, as análises de XPS e AES, apontando diferenças entre elas, sugerem que as cordas devam apresentar variações quando submetidas a "condições reais", isto é, quando incorporadas aos pneus. Testes com os pneus fabricados com as cordas serão feitos a seguir, e apresentados oportunamente.

4. CONCLUSÃO

A interpretação dos resultados de XPS e AES à luz do modelo corrente de adesão borracha-latão não conduz a uma correlação entre o estado de superfície e a boa ou má adesão, para as quatro cordas estudadas. O parâmetro indicativo da adesão é o resultado padrão do teste industrial.

A não ocorrência da correlação sugere que se questione a confiabilidade do teste. Sugere, outrossim, que as cordas apresentem diferentes desempenhos quando da montagem dos pneus.

REFERÊNCIAS

1. W.J. Ooij - "Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords - an Overview" - Artigo apresentado no Encontro da Rubber Division, American Chem. Society, Houston, Texas, October 25 - 28, 1983 e referências nele mencionadas.

2. G. Marleta, S. Pignataro, G. Sancisi, App. Surf. Sci.
17, 390 (1984)