ALESSANDRA FERNANDES SANTOS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM ADESIVO
ESTRUTURAL EPÓXI UTILIZADO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.**

**São Paulo
2005**

ALESSANDRA FERNANDES SANTOS

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE UM ADESIVO
ESTRUTURAL EPÓXI UTILIZADO NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Orientador:
Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo
2005

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Alessandra Fernandes

Avaliação do comportamento mecânico de um adesivo estrutural epóxi utilizado na indústria automobilística / A.F. Santos. -- São Paulo, 2005.

p.147

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais (Propriedades mecânicas) 2.Indústria automobilística I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Aos meus pais, fortes como uma
rocha, porém humanos como
poucos conseguem ser.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de coração aos grandes amores da minha vida, meus pais: Maria Helena e Osvaldo, por me amarem incondicionalmente e por tornarem possíveis meus sonhos, amor é pouco para descrever o que sinto por vocês.

A Milena e Viviane pela paciência e amizade sincera.

Ao meu amigo e orientador Prof. Cláudio Geraldo Schön, pela paciência, orientação ao longo do período da realização deste trabalho, pelas longas conversas e por ter me ensinado a ser uma pesquisadora.

Aos meus grandes amigos Prof. Roberto Martins de Souza e Prof. Helio Wiebec pelas longas conversas e discussões que foram muito importantes tanto para a realização deste trabalho quanto para minha vida acadêmica.

Aos amigos do PMT-USP, Sr. José Rubens B. de Carvalho (Oficina Mecânica), Sr. Antônio Lívio da Silva (Lab. de Junção e Soldagem), aos amigos do PME-USP , Leandro Geovânio de Oliveira (Lab. Fenômenos de superfície) pela amizade e disposição em ajudar.

Aos eternos amigos de pós-graduação: Marjorie Benegra, Doris Escriba, Joelmir Mariano, Marcio Cuppari, Alberto e Adolfo.

Ao engenheiro Glaiton Damoulis que tornou esse trabalho possível por fornecer o adesivo para a pesquisa.

A todos amigos que diretamente e indiretamente contribuíam para este trabalho.

Resumo

Na indústria automobilística há uma grande preocupação em relação ao custo e ao peso das peças utilizadas em projetos e os adesivos vem sendo utilizados para substituir a solda ponto com esta finalidade. Neste contexto o adesivo epóxi estrutural Betamate 1496 vem sendo empregado pela Volkswagen do Brasil S.A para substituição de solda a ponto na fabricação da porta dianteira do veículo Pólo Hatch. O adesivo Betamate 1496 é utilizado na fabricação da carroçaria do veículo Pólo Hatch da Volkswagen do Brasil SA com essa finalidade.

O objetivo do presente trabalho é propor e testar uma metodologia para avaliar o estado de cura do adesivo epóxi Betamate 1496 por meio da determinação do seu módulo de elasticidade e de sua dureza, quando este é empregado na fabricação das portas dianteiras do veículo Pólo Hatch. Estas propriedades foram determinadas pela medição das propriedades mecânicas do adesivo em amostras retiradas em seis posições da porta em duas fases de processamento: estado pré-curado, durante a montagem da porta e estado curado, após a cura final na estufa de pintura.

O estudo foi realizado através do ensaio de indentação instrumentada, utilizando os procedimentos experimentais propostos por Franco Jr. e colaboradores e Pintaúde e colaboradores na avaliação das propriedades do polímero. O estado de cura do polímero foi avaliado de modo qualitativo também pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (Differential Scanning Calormetry).

Os resultado obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores apresentaram grande dispersão de valores, provavelmente pelo fato do método propagar erros de arredondamento na aplicação do algoritmo.

Conforme observado nos resultados experimentais obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores, no estado pré-curado todas as amostras apresentam valores de módulo de elasticidade muito próximos, em torno de $1,0 \pm 0,1$ GPa, independentemente da posição na porta ou do tempo de descarregamento, já no estado curado observa-se uma diferença significativa dos valores de módulo de elasticidade, E, e dureza H dependendo da posição original da amostra na porta, com as amostras retiradas das posições inferiores apresentando $E=0,8 \pm 0,1$ GPa, enquanto que as demais apresentam $E=1,0 \pm 0,1$ GPa, os valores de dureza, H, para

todas as amostras curadas foi $H=0,03$ GPa. A análise qualitativa do ensaio térmico pelas as curvas obtidas no ensaio térmico de DSC mostra que as curvas da amostra no estado pré-curado e curado são idênticas, indicando o ciclo de cura do polímero já se completa na fase de montagem da porta, antes mesmo da cura final na estufa de pintura.

Abstract

Cost and weight reduction are major concerns of the automobilist industry, this leads to the increasing substitution of spot weld by adhesives in the assembling of automobile parts. In this context Volkswagen do Brazil S.A uses the Betamate 1496 structural epoxy adhesive in the manufacture of the chassis of the Polo v. Hatch. The aim of the present work is to suggest and to test a methodology to evaluate the state of cure of this adhesive by means of the determination of its hardness and elastic modulus when used in the manufacture of the front doors of the Polo v. Hatch vehicle. These properties have been determined by the measurement in six samples removed from different positions at the two phases of processing: after assembling of the chassis and cured state, after final cure at painting. The study was carried through instrumented indentation testing, which used the experimental procedures suggested by Franco Jr. and collaborators and Pintaúde and collaborators. The state of cure of polymer was evaluated also in qualitative way by Differential Scanning Calorimetry. The results obtained by the Franco Jr. methodology show great dispersion of values, probable due to the fact that the method propagates rounding errors in the application of the algorithm. The experimental results obtained by the Pintaúde methodology show that, in the state after assembling of the chassis all samples present elastic modulus, E , around $1,0 \pm 0,1$ GPa, independently of the position in the door. In the cured state is observed depending on the sample's position at the door: samples taken from the bottom of the door showed $E=0,8 \pm 0,1$ GPa, while the remaining showed $E= 1,0 \pm 0,8$ GPa. The hardness, H , of the adhesive is constant ($H=0,03$ GPa) for all samples. The comparison of DSC curves obtained from the incurred and cured samples, showed that they are very similar, suggesting that the cure cycle of the polymer is already completed at assembling stage of the door.

SUMÁRIO

1.0	Introdução	1
2.0	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Polímeros	3
2.1.1	Degradação de polímeros	6
2.2	Adesivos	6
2.2.1	Vantagens dos adesivos na construção automobilística	7
2.2.2	Desvantagens	8
2.3	Classificação do adesivo	9
2.4	Resina epóxi	11
2.4.1	Seleção de agentes de cura (Endurecedores)	12
2.5	Adesivo Betamate 1496	15
2.5.1	Aplicação do Adesivo	16
2.5.2	Processo de cura	16
2.6	Propriedades Viscoelásticas	17
2.7	Indentação instrumentada	22
2.8	Análise térmica	37
3.0	MATERIAIS E METODOS	38
3.1	Preparação do corpo de prova para ensaio de indentação instrumentada	38
3.2	Equipamento para ensaio de indentação	41
3.2.1	Procedimentos de ensaio de indentação	41
3.3	Metodologia do ensaio de indentação	42
3.3.1	Metodologia Franco Jr. e colaboradores	43
3.3.2	Metodologia Pintaúde e colaboradores	47
3.4	Preparação do corpo de prova para ensaio térmico de DSC	48
3.4.1	Equipamento para ensaio de DSC	49
3.4.2	Parâmetros utilizados para ensaio de DSC	49
4	Resultados Experimentais	51
4.1	Desenvolvimento do dispositivo de fixação da amostra	51
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	55

4.3	Efeito do tempo de armazenamento do adesivo Betamate 1496	58
4.4	Método para obtenção dos resultados do ensaio de indentação instrumentada	60
4.4.1	Resultados obtidos segundo a metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores com tempo de fluência de 20 segundos.	61
4.4.2	Resultados obtidos segundo a metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores	63
4.4.3	Resultados obtidos para o ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 40 e 60 segundos.	66
4.4.4	Análise Térmica: Ensaio de DSC	71
5.0	Discussão	72
5.1	Preparação do corpo de prova	72
5.2	Tempo de armazenamento	73
5.3	Dispositivo	75
5.4	Ensaio	75
5.4.1	Procedimentos para ensaio de indentação instrumentada	76
5.4.2	Metodologia Franco Jr.e colaboradores	76
5.4.3	Metodologia Pintaúde e colaboradores	77
5.4.4	Fluência de 40 e 60 segundos	78
5.5	Ensaio térmico de DSC	81
5.5.1	Síntese dos resultados de indentação instrumentada e de DSC	81
6.0	Conclusões	82
	Anexo A	84
	Anexo B	86
	Anexo C	90
	Anexo D	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Comparação entre adesivos quanto á temperatura	10
Figura 2.2	Formula geral do anel de epóxi	11
Figura 2.3	Geral reação química para epóxi	11
Figura 2.4	Porta com a localização dos indutores	16
Figura 2.5	Modelo de Maxwell com os elementos em série e sua resposta (ε vs t) a uma solicitação do tipo tensão com onda quadrada (σ vs t)	19
Figura 2.6	Resposta viscoelásticas do material com tempo atrasado entre tensão e deformação.	20
Figura 2.7	Representação esquemática da curva Px h de ensaio de dureza instrumentada.	22
Figura 2.8	Figura da morfologia da indentação para a) resina acrílica e a figura b) para a resina epóxi	23
Figura 2.9	Variação do valor de dureza em função do tempo decorrido após o ensaio de indentação instrumentada de para (a) material polimérico semi-cristalino: acrílico, (b) material polimérico amorfo: Epóxi	24
Figura 2.10	Esquema representativo do processo de indentação antes, durante e após a indentação	26
Figura 2.11	Parâmetros de análise dos dados de descarregamento x profundidade de indentação	27
Figura 2.12	Ensaio de indentação do Alumínio mostrando o descarregamento linear.	29
Figura 2.13	Vista expandida da porção descarregamento e recarregamento da curva P -h do Alumínio	30
Figura 2.14	Curvas de descarregamento P-h de seis materiais plotados em uma única origem	31
Figura 2.15	Os dados da figura 2.13 .plotados em um eixo logaritimio	31
Figura 2.16	a) fenômeno “pile-up” b) fenômeno “sink in”	34
Figura 3.0	Regiões em que foram retirados os corpos de prova	38

Figura 3.1	Amostra embutida com Durepox no anel de PVC	40
Figura 3.2	Equipamento para ensaio de indentação.	41
Figura 3.3	Curvas de carregamento (curva verde) e curva de descarregamento (curva vermelha) da amostra 4 no seu estado pré-curado com tempo de descarregamento de 1,0 segundo.	43
Figura 3.4	Ajuste da curva de descarregamento pelo Método Oliver – Pharr, o traço em azul é a linha de tendência potencial ajustada, e a linha vermelha é 52% da curva inicial de descarregamento.	44
Figura 3.5	Equipamento DSC-50 SHIMADZU Diferencial Scanning Calorimeter	49
Figura 3.6	direita cadinho com adesivo Betamate 1496 e a esquerda cadinho de referência vazio.	50
Figura 4.1	Dispositivo de fixação da amostra com garras	52
Figura 4.2	Dispositivo de fixação a base de resina de cura a frio	53
Figura 4.3	Dispositivo de fixação de base quadrada	54
Figura 4.4	Curvas de descarregamento incoerentes por causa da falta de paralelismo das amostra devido a escolha errada de porta-amostra.	54
Figura 4.5	Vista geral da seção da amostra cinco no estado pré-curado	55
Figura 4.6	Amostra cinco no estado pré-curado submetida ao nitrogênio, detalhe da região caracterizada pela falta de adesivo.	56
Figura 4.7	Amostra cinco no estado pré-curado resfriada bruscamente no nitrogênio líquido, poros sobre a superfície	57
Figura 4.8	Amostra quatro no estado pré-curado, caracterizando poros sobre a superfície após o corte, sem lixamento.	58
Figura 4.9	Curvas do ensaio de indentação instrumentada para diferentes meses	59
Figura 4.10	Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado	60
Figura 4.11	Valores de módulo de elasticidade das seis amostras no estado	61

pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores.

Figura 4.12	Curva de ensaio de indentação com uma amostra exposta a água	61
Figura 4.13	Valores de modulo de elasticidade das seis amostras no estado curado, obtidas pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores	62
Figura 4.14	Valores de dureza das seis amostras no estado curado, obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores	62
Figura 4.15	Resultados de modulo de elasticidade obtidos para amostras 4 e 5 no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores.	64
Figura 4.16	Resultados de modulo de elasticidade obtidos para amostras 4 e 5 no curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores.	64
Figura 4.17	Resultados de dureza obtidos para amostras 4 e 5 no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores	65
Figura 4.18	Resultados de dureza obtidos para amostras 4 e 5 no estado curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores.	65
Figura 4.19	Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.	67
Figura 4.20	Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado	67
Figura 4.21	Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e	68

	colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado	
Figura 4.22	Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado	68
Figura 4.23	Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado	69
Figura 4.24	Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaude e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.	69
Figura 4.25	Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaude . e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.	70
Figura 4.26	Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaude . e colaboradores para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.	70
Figura 4.27	Curvas obtidas no ensaio de DSC para amostra 4 no estado curado, no estado pré-curado e no estado pré-curado sem armazenamento.	71
Figura 5.1	Curva de ensaio de indentação instrumentada para a amostra 4 com tempo de descarregamento de dois segundos, determinada logo após a exposição à água durante o lixamento.	72
Figura 5.2	Curva da amostra 4 com tempo de descarregamento um segundo no estado curado, exposta a secagem por 10 dias	73

Figura 5.3	Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado com tempo de descarregamento 2 segundos.	77
Figura 5.4	Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Parâmetros dos ensaios de indentação instrumentada: Carga máxima ($P_{\max}$), numero de pontos na fase de carregamento (n_c), intervalo de tempo entre pontos na fase de carregamento (Δt_c), número de pontos na fase de ensaio de fluência (carregamento, fluência de 20 segundos e descarregamento (n_f), tempo da fase do ensaio de fluência (Δt_f), número de pontos na fase de descarregamento (n_d) e intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d). Os ensaios foram realizados nas amostras nos estados pré-curado com os mesmos parâmetros.	42
Tabela 2	Valores obtidos através da média de três curvas pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores.	60
Tabela 3	Valores de profundidade final e profundidade máxima segundo metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores.	74
Tabela 4	Valores obtidos para amostra 5 com tempo de descarregamento de 2 segundos no estado curado segundo metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores.	78
Tabela 5	Médias obtidas através das curvas do ensaio de indentação instrumentada.	79
Tabela 6	Valor de dureza Martens calculada para o ensaio de indentação instrumentada para tempo de fluência de 20,40 e 60 segundos.	80
Tabela 7	Informações técnicas do adesivo Betamate 1496	84
Tabela 8	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado pré-curado.	116
Tabela 9	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado curado.	117
Tabela 10	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado pré-curado.	118
Tabela 11	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada	119

	para amostra 3 no estado pré-curado	
Tabela 12	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado curado	119
Tabela 13	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado	120
Tabela 14	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado.	121
Tabela 15	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado pré-curado.	121
Tabela 16	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado	122
Tabela 17	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado pré-curado	123
Tabela 18	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado curado	123
Tabela 19	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado pré-curado	125
Tabela 20	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado curado	126
Tabela 21	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado pré-curado	126
Tabela 22	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado curado	127
Tabela 23	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado pré-curado	128
Tabela 24	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado curado	129
Tabela 25	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado	129
Tabela 26	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado	130
Tabela 27	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada	131

	para amostra 5 no estado pré-curado	
Tabela 28	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado	131
Tabela 29	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado pré-curado	132
Tabela 30	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado curado	133
Tabela 31	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.	134
Tabela 32	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 40 segundos.	135
Tabela 33	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no pré-curado com tempo de fluência de 60 segundos.	135
Tabela 34	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no curado com tempo de fluência de 60 segundos	136
Tabela 35	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.	137
Tabela 36	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 40 segundos.	137
Tabela 37	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 60 segundos.	138
Tabela 38	Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 60 segundos.	139

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Modulo de armazenamento ou modulo de Young (modulo de Elasticidade)
E''	Módulo de perda
σ	<i>tensão</i>
ε	<i>deformação</i>
η	Viscosidade do fluido dentro do pistão
$\frac{d\varepsilon}{dt}$	taxa ou velocidade de deformação do pistão
δ	fase defasada entre tensão e deformação
ω	freqüência
$tg\delta$	Tangente delta
S	Modulo de dureza (rigidez de contato)
a	o raio do cilindro
G	modulo de cisalhamento
ν	coeficiente de Poisson
A_c	área de contato projetada na superfície pelo penetrador
P	Carga aplicada
E_i	modulo de elasticidade do penetrador
ν_i	coeficiente de Poisson do penetrador
E_r	Modulo de elasticidade do conjunto amostra/indentador
E_r^*	Modulo de elasticidade do conjunto amostra/indentador proposto por Giannakopoulos e Suresh
β	fator de correção
h_{max}	profundidade máxima de indentação
a	semi – diagonal residual projetada na superfície
h_s	profundidade de deflexão da superfície ao redor do perímetro de contato penetrador/ superfície da amostra

h_c	profundidade de contato
h_f	profundidade residual
(OP)	Procedimento proposto por Oliver e Pharr
(DN)	Procedimento proposto por Doener e Nix
κ	Fator de correção da geometria do indentador
A	constante empírica obtida após ajustes dos dados de descarregamento
m	constante empírica obtida após ajustes dos dados de descarregamento
h	profundidade elástica
H	dureza
A_1	área que suporta a pressão
$A_{Vickers}$	área de contato projetada na superfície pelo penetrador Vickers
A_{max}	área de contato
c^*	Constante para penetradores que leva em consideração a quantidade de deformação elastoplástica do material
C	inverso da rigidez de contato total
C_s	inverso da rigidez de contato da amostra
C_f	inverso da rigidez de contato da carga
T_A	Temperatura da amostra
T_R	Temperatura da referência
ΔT	Diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura da referência

1.0 Introdução

Na engenharia moderna há uma grande preocupação em relação ao custo e ao peso das peças utilizadas em projetos automobilísticos. Os adesivos poliméricos vêm sendo empregados na indústria aeronáutica e automobilística com êxito a fim de minimizar gastos para essa finalidade.¹

O impulso para usar adesivo para colagem de metal surgiu na década de quarenta quando adesivos sintéticos de alta resistência tornaram-se viáveis comercialmente. Deste modo engenheiros e projetistas começaram a usá-los com sucesso no lugar de outros métodos de junção como soldagem e rebiteagem.^{2,3,4} Grandes investimentos em produção permitiram que em 2001 fossem consumidos 45200 toneladas de adesivos para junção de metais.^{1,5}

Em 1984, por exemplo, a Volvo anunciou o uso do epóxi para substituir alguns pontos de solda feitos com solda a ponto, reduzindo o número convencional de solda ponto de 4000 pontos para 500 pontos de solda na construção de chassis.⁶

O adesivo Betamate 1496 é utilizado na fabricação da carroçaria do veículo Pólo v.Hatch da Volkswagen do Brasil S.A com essa finalidade.

As informações estruturais sobre o adesivo Betamate 1496 são limitadas. O catálogo (“datasheet”)⁷ do produto (anexo A), descreve-o com um “adesivo epóxi modificado para impacto”. A divisão Dow Automotiva da Dow Petrochemicals, que distribui o adesivo, não fornece outras informações sobre o mesmo.

Apesar do sucesso do uso de adesivos na construção automobilística, estes apresentam problemas, geralmente associados à cura deficiente do mesmo⁸.

O adesivo não curado apresenta aspecto “emborrachado” e isto ocorre quando a temperatura e o tempo não foram suficientes para atingir a cura total.

O adesivo pode apresentar também aspecto muito escuro e quebradiço quando temperaturas excessivas de cura são empregadas. Estes defeitos de cura do adesivo são atualmente identificados por inspeção visual, introduzindo uma componente subjetiva no controle do processo de fabricação de carroceria. Do ponto de vista do controle de qualidade seria, portanto, desejável o desenvolvimento de um critério quantitativo para avaliar a cura do polímero.

O objetivo do presente trabalho é propor uma metodologia para avaliar o estado de cura do adesivo epóxi Betamate 1496 por meio da determinação do seu módulo de elasticidade e de sua dureza quando empregado na fabricação das portas dianteiras do veículo Pólo v. Hatch. Estas propriedades serão determinadas pela medição das propriedades mecânicas do adesivo em amostras retiradas de diferentes posições da porta em duas fases de processamento: após a aplicação e pré-cura do adesivo (estado “pré-curado”) e após a cura final na estufa de pintura (estado “curado”), para verificar se as condições de processamento da mesma estão esta interferindo na cura do polímero. Este estudo será feito através do ensaio instrumentado de dureza ou ainda “indentação instrumentada”, que utilizará os procedimentos experimentais propostos por Franco Jr. e colaboradores⁹ e Pintaúde e colaboradores¹⁰. O estado de cura do polímero será avaliado independentemente pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (Differential Scanning Calormetry).³³

2.0 Revisão Bibliográfica

2.1 Polímeros

Polímeros são definidos como macromoléculas formadas pela união de moléculas mais simples chamadas monômeros¹¹. Monômero é uma pequena molécula contendo uma unidade de repetição denominada “mero”. Dependendo da estrutura química do mero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação entre as cadeias, pode-se dividir os polímeros em 2 grandes grupos:

-Termoplásticos: plásticos com capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e/ou pressão. Quando é retirado desse processo, o polímero se consolida em um produto com forma definida. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Essa alteração é uma transformação física reversível. Ex Polietileno (PE), Poliestireno (PS) e Poliamida (Nylon)¹².

-Termofixos ou Termorrígidos: plásticos que durante o processamento amolecem uma vez, sofrendo o processo de cura (transformação química irreversível) e tornando-se rígidos. Aquecimentos posteriores não alteram mais seu estado físico (não se observa amolecimento posterior) e após a cura o polímero é “infusível” e insolúvel. Ex: baquelite, resina epóxi¹².

“Ligações cruzadas” é um termo que se refere a pequenos trechos de cadeias poliméricas que conectam duas cadeias principais. Por sua própria natureza as ligações secundárias intermoleculares são substituídas pelas ligações primárias características das ligações cruzadas, aumentando a rigidez e ponto de fusão dos polímeros.

Em ordem crescente de densidade de ligações cruzadas por unidade de volume tem-se para um mesmo polímero, que ele poderá se comportar como um termoplástico (pouca a nenhuma ligação cruzada), ou como um termorrígido (alta densidade de ligações cruzadas)^{13- 16}. Os elastômeros correspondem a uma classe intermediária na qual a densidade de ligações cruzadas não é tão alta a ponto de tornar o polímero completamente rígido. Convém ressaltar ainda que:

- Nem todo o polímero pode se comportar como um elastômero, para isso, além da média densidade de ligações cruzadas é necessário que a cadeia principal seja flexível, permitindo sua rotação em torno de um eixo¹⁶.
- O comportamento elastomérico (isto é, a observação de altas deformações reversíveis no material) é um estado dos elastômeros, que ocorre a temperaturas bem definidas (por volta e pouco acima da temperatura de transição vítrea, T_g), assim o mesmo polímero pode se comportar como um termorrígido ou como um elastômero, dependendo da temperatura de trabalho^{14,16}.

As distinções entre termoplásticos e termorrígidos não são importantes apenas do ponto de vista fundamental: elas condicionam também o processamento do polímero, que segue rotas diferentes para cada caso¹⁵.

As ligações cruzadas amarram uma cadeia às outras impedindo seu livre deslizamento. Nos polímeros com alta densidade de ligações cruzadas, as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições através de ligações covalentes. Diz-se que o polímero tem uma estrutura reticulada, o processo de formação das ligações cruzadas é atingido ou durante a síntese do polímero ou através de reação química irreversível que é realizada geralmente a uma temperatura elevada. Essas formações de ligações cruzadas são obtidas através de átomos ou de moléculas de aditivos que são inseridas nas cadeias¹⁶.

Termofixos são inicialmente líquidos que durante a formação das ligações cruzadas passam pelo “ponto gel”, caracterizado pela região onde o líquido se torna extremamente viscoso e gradativamente endurece até tornar-se um sólido rígido¹².

A ruptura das ligações cruzadas, assim como das ligações covalentes da cadeia principal, somente pode ser obtida aquecendo-se o polímero a temperaturas excessivas, o que caracteriza a sua degradação. Os polímeros termofixos são geralmente mais duros e mais resistentes do que os polímeros termoplásticos¹⁶.

Dá-se o nome de cura ao processo de formação de ligações cruzadas em um polímero termorrígido. Ele corresponde a uma mudança das propriedades físicas de uma resina polimérica por reação química, pela ação de um catalisador e/ou calor e de um agente de cura.

Do ponto de vista tecnológico os polímeros podem ainda ser agrupados em borrachas, plásticos, fibras e adesivos.

Borrachas: Polímeros que, à temperatura ambiente, podem ser deformados elasticamente para um comprimento muito maior que o original. Retira-se o esforço do polímero, este deve voltar rapidamente ao comprimento original, ou seja, a deformação é elástica¹².

Plásticos: materiais poliméricos de alta massa molecular, de aspecto sólido como produto acabado¹².

Fibras: termoplástico orientado com a direção principal das cadeias poliméricas posicionadas paralelas ao sentido longitudinal (eixo maior). Deve satisfazer a condição geométrica do comprimento ser, no mínimo, cem vezes maior que o diâmetro¹².

Adesivos: são substâncias capazes de unir a superfície de dois materiais (metal-metal, metal-plástico, metal-cerâmica), a fim de produzir uma junta forte e resistente. Os polímeros podem, a princípio, ter estrutura amorfa ou semicristalina. Quando a estrutura é amorfa as cadeias moleculares são arrançadas desorganizadamente, sem nenhuma regularidade aparente¹⁶. Polímeros termorrígidos como epóxi, resinas fenólicas e poliésteres insaturados, tem estrutura amorfa.¹²

Inúmeros fatores influenciam as características mecânicas dos materiais poliméricos, sendo o mais importante a temperatura. Levando-se em consideração que as propriedades mecânicas dos polímeros são altamente sensíveis à mudança de temperatura, podemos definir duas temperaturas características: temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão.

A temperatura de fusão ocorre apenas em polímeros semicristalinos (ou seja, apenas em alguns termoplásticos) e corresponde à transição entre um estado sólido, contendo uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, a um estado líquido viscoso, onde a estrutura é completamente aleatória.

A transição vítrea ocorre tanto em polímeros amorfos quanto em semi-cristalinos¹⁶. Na temperatura de transição vítrea, observa-se o “congelamento” dos graus de liberdade rotacionais e vibrações de cadeias poliméricas, isto é, a cadeia passa de flexível a rígida com o abaixamento da temperatura. A natureza da transição vítrea,

não somente em polímeros, ainda não é completamente conhecida e corresponde a uma importante linha de pesquisa contemporânea da física.^{17, 18,19}

A temperatura de transição vítrea define o limite de temperatura superior para uso de materiais plásticos termorrígidos²⁰.

Nos polímeros amorfos que possuem ligações cruzadas, estas restringem o movimento molecular, a ponto destes polímeros não experimentarem uma transição vítrea com o conseqüente amolecimento, mesmo em temperaturas elevadas¹⁶.

2.1.1 Degradação de polímeros

Quando o polímero fica exposto a líquidos as formas principais de degradação são o inchamento e a dissolução. Com o inchamento o líquido se difunde para o interior e é absorvido pelo polímero, as pequenas moléculas do líquido se alojam entre as macromoléculas, provocando um aumento de volume, assim o material se torna menos rígido. O líquido diminui a temperatura de transição vítrea, tornando-a em alguns casos menor que a temperatura ambiente, um material que antes era forte e resistente irá tornar-se fraco e com as características de uma borracha. A dissolução ocorre quando o polímero é completamente solúvel e pode ser considerada uma continuação do processo de inchamento.

Os polímeros podem também degradar por cisão, que consiste no rompimento das ligações principais da cadeia molecular. Este processo ocorre por meio de reações químicas ou pela exposição ao calor. Isso causa uma diminuição no peso molecular. As propriedades físicas e químicas dos polímeros em geral podem ser afetadas adversamente por essa forma de degradação¹⁶.

2.2 Adesivos

Adesivo é definido pela norma ANSI / ASTM D907 como “uma substância capaz de unir materiais através da fixação de suas superfícies”²¹. Deste modo, a junção de materiais com adesivo é um processo de união em que materiais adesivos são colocados entre duas superfícies sobrepostas, que são aderidas pela ação do mesmo. Durante algum tempo o adesivo permanece fluido, para “molhar” as superfícies

sobrepostas, e posteriormente, devido a mudanças químicas e físicas, o adesivo se solidifica.^{21,22} O adesivo deve molhar a superfície do material a ser unido e aderir a ele, de forma a permitir transferência de cargas, apresentando adesão e coesão adequadas^{12,13}. A adesão é a força por unidade de área com a qual o adesivo se liga à superfície. Coesão é a força interna do adesivo, comparável à resistência interna dos plásticos não reforçados. Boa adesão e coesão são provenientes de processos físicos e reações químicas durante a cura do adesivo.²²

2.2.1 Vantagens dos adesivos na construção automobilística

A união através do adesivo viabiliza projetos de baixo peso com economia de material. Adesivos possibilitam ainda:

- Fixação Mecânica - é a mais importante função do adesivo, o adesivo pode transmitir carga continuamente de um membro da junta para o outro, permitindo uma distribuição mais uniforme de tensões do que a obtida pela fixação mecânica convencional. Os adesivos produzem estruturas mecanicamente equivalentes ou superiores às montagens convencionais (soldagem, plásticos, rebiteagem) e o processo tem custo menor^{21-23,24}
- Impermeabilização e Isolamento - para se obter uma boa impermeabilização é necessário que haja uma preparação adequada da superfície, sendo que no caso de alguns adesivos é necessário remover eventuais camadas de sujeira, graxa, óleo ou óxido existentes nas superfícies a serem unidas antes da colagem. Respeitando-se esses requisitos, os adesivos aderem completamente à superfície, formando uma barreira que impede o ataque dos fluidos ao material, protegendo-o da deterioração. Os adesivos podem também funcionar como isolantes térmicos e/ ou elétricos em uma junta²¹⁻²³.
- Amortecimento de vibração: adesivos agem como amortecedores de vibrações. Estas propriedades pode ser modificadas por alterações da composição, mas esta alteração também compromete o limite de resistência à tração, a resistência a corrosão, e o alongamento^{2,4}. Os adesivos são materiais dielétricos e minimizam a possibilidade de corrosão eletrolítica

quando diferentes metais são unidos, no caso da rebiteagem a corrosão eletrolítica ocorre.^{2-4,21,22}

- Resistência à Fadiga: a resistência à fadiga está relacionada com a habilidade do adesivo em amortecer vibrações, por isso é necessária uma seleção criteriosa do adesivo para que suporte esforços através de cargas cíclicas, sem a propagação da trinca que produz a fratura.^{2,4,21}
- Melhora de projeto: a questão estética também é um quesito muito importante. Neste sentido, os adesivos não danificam ou mudam o contorno do material a ser unido. Assim, os adesivos são usados nas indústrias automobilísticas e aéreas, permitindo a produção de aerofólios, estabilizadores e controlando a superfície das estruturas, que com a aplicação do adesivo ficam mais lisas do que estruturas soldadas ou rebiteadas, permitindo que estruturas possuam maior resistência à fadiga que as estruturas unidas convencionalmente.^{2-4, 25}

2.2.2 Desvantagens

Apesar das vantagens, os adesivos também possuem suas limitações. Quando utilizado para unir metal com metal não pode ser inspecionado visualmente, assim na impossibilidade de avaliação por um método confiável, recorre-se ao ensaio destrutivo no controle de qualidade.

Outra grande desvantagem é que os adesivos são materiais poliméricos que geralmente não resistem a temperaturas acima de 200 °C.

Há fatores que influenciam o bom desempenho dos adesivos. Fatores ambientais (temperatura, umidade, exposição a vapores e líquidos), propriedades do adesivo, preparação da superfície, e materiais a serem ligados. Se a camada superficial é frágil e suscetível a umidade, a junta será frágil. A umidade pode provocar microtrincas e induzir o descolamento.^{1,2,3,21}

2.3 Classificação do adesivo

Os adesivos são classificados em adesivos termofixos ou termorrígidos e adesivos termoplásticos.

Os adesivos termofixos são ativados pela aplicação de calor, catalisadores* ou combinação de ambos, ocorrendo a formação de ligações cruzadas por meio de calor, pressão, radiação ou outro tipo de energia. Estes adesivos termofixos apresentam um alto módulo de rigidez em relação aos adesivos termoplásticos e possuem um bom grau de resistência ao aquecimento e ao ataque químico.^{2,23}

Os polímeros mais usados em adesivos são baseados em resinas fenólicas e epóxi, que são polímeros termofixos.

A resina fenolformaldeído foi o primeiro adesivo sintético produzido e é obtido pela reação de condensação entre fenol e formadeído. Eles são resistentes e frágeis e possuem alta resistência ao calor. Deve-se aplicar pressão para minimizar formações de bolhas na área a ser unida.

Em comparação, no caso dos adesivos epóxi basta aplicar uma pressão moderada, para uma junção perfeita, melhorando assim o molhamento e a aderência. Assim como a resina fenolformaldeído, o epóxi, apesar de resistente e frágil, possui alta resistência ao calor, e quando combinados com elastômeros possui boa resistência à descolagem e tenacidade.²¹⁻²⁴

A combinação de epóxi com o fenol resulta em um adesivo com boa resistência ao cisalhamento, fluência e boa resistência ao aquecimento³. Os adesivos baseados em resinas epóxi e resinas fenólicas têm bom rendimento até 140 °C, mas acima de 200°C há uma degradação severa da resina fenólica presente no adesivo. A figura 2.1 mostra o comportamento de 5 adesivos usados industrialmente^{2,21,23}.

Adesivos podem ser classificados quanto às suas características de aplicação.

Os adesivos do tipo “solvente” são termoplásticos, mas para que ocorra a boa resistência de junta o solvente deve ser removido por evaporação.

---

* Catalisador ¹¹: substância que modifica a velocidade de uma reação química sem afetar o equilíbrio e sem ser consumida pelo mesmo .

Os “hot melts” são termoplásticos, não tem aplicação estrutural mecânica e são aplicados na forma líquida, sendo usados principalmente para vedação.^{2,21}

As resinas fenólicas têm aplicação estrutural quando misturadas a adesivos termofixos e elastômeros, como por exemplo, o adesivo epóxi.^{2,21,23}

Figura 2.1 Comparação do desempenho de diferentes adesivos quanto à temperatura².

Os adesivos anaeróbicos polimerizam na ausência de oxigênio e a cura ocorre à temperatura ambiente.

Os adesivos cianoacrilatos têm uma rápida cura a temperatura ambiente quando colocado em contato com a superfície, mas não resistem ao calor e nem a umidade.

Os adesivos acrílicos são curados por cadeias de radicais livres e o tempo de cura varia de minutos a algumas horas.²¹

Os poliuretanos necessitam de aplicação de uma substância nas superfícies para melhorar a adesão (“primer”). São adesivos muito flexíveis e muito eficazes em colagem de plásticos, poliésteres, poliamidas^{22,23}.

Nos adesivos sensíveis à pressão ou “fita adesiva”, a adesão é alcançada através da difusão das moléculas através da superfície.^{21,22,24}

2.4 Resina epóxi

As resinas epóxi são termofixos em forma de líquido viscoso ou sólidos quebradiços. A exploração comercial começou na década de 30, pela I.G Farbenindustrie²⁶.

O termo epóxi refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (vide figura 2.2).^{26,27,46}

Figura 2.2 Formula geral do anel de epóxi²⁸.

Na cura do epóxi, primeiramente ocorre um processo inicial termicamente ativado em que para iniciar a reação química de cura um catalisador reage com a resina a uma certa temperatura. A seguir, a resina reage com um endurecedor¹ para formar uma união química (vide figura 2.3)²⁸.

Figura 2.3 Reação química genérica para epóxi²⁸.

---

¹ Endurecedor ¹¹: substancia que favorece ou provoca o endurecimento

As resinas epóxi são apresentadas na forma líquida contendo anéis epóxi. Para o endurecimento da resina é necessário a adição de agentes de cura e para reduzir o tempo de gel é necessário adicionar aceleradores à resina^{8,29}.

Existem temperaturas e tempos envolvidos com o processo de cura das resinas epóxi e, subsequente, importantes para o adesivo.

Tempo de uso é também conhecido como “pot life”. Este é o tempo decorrido desde o início da mistura até atingir um aumento de viscosidade considerável, a ponto de impossibilitar a aplicação no dispositivo. Quanto menor a reatividade do sistema, tanto maior será o tempo de uso.

Tempo de gelatinização, tempo gel ou “gel time” é o tempo decorrido a partir da mistura até que o sistema adquira consistência entre líquido altamente viscoso e um sólido. O “gel time” sempre será maior do que o “pot life”. Quanto maior a reatividade do sistema, mais curto será a faixa do “gel time”.

O ciclo completo de cura é o tempo total necessário para um sistema atingir as resistências mecânicas e térmicas exigidas, que pode ser dividido em dois tempos: endurecimento e cura total.

O endurecimento é o período necessário, a partir da aplicação, para que os sistemas envolvidos adquiram estabilidade, ou seja, propriedades mecânicas mínimas para suportar os esforços que sofrerão posteriormente durante as etapas de fabricação de estrutura.

O tempo de cura é o tempo decorrido a partir da aplicação, até que sejam atingidas as máximas resistências mecânicas e térmicas. É o tempo ideal que deve-se aguardar antes de submeter à junta adesivada às exigências de trabalho²⁹.

2.4.1 Seleção de agentes de cura (Endurecedores)

Para que ocorra a cura do epóxi (polimerização), é necessário adicionar agentes de cura. Para a seleção apropriada do agente de cura é necessário levar em consideração fatores importantes como o “pot life” requerido, técnicas de aplicação, condições de cura e propriedades físicas esperadas.²⁹

O agente de cura deve ser bem selecionado porque ele afeta a resistência química, as propriedades elétricas, propriedades físicas e a resistência térmica da formulação

curada, e principalmente afeta a viscosidade e a reatividade da formulação. O agente de cura determina o tipo de ligação química formada e o grau de ligações cruzadas, o calor necessário requerido durante o ciclo de cura e o tempo gel.

A cura do epóxi sempre ocorre por uma reação exotérmica (o calor é produzido na reação) e dependendo do agente de cura, a cura pode ocorrer mesmo à temperatura ambiente⁸

Existe uma variedade de agentes de cura sendo necessário selecionar o mais adequado de acordo com a aplicação do adesivo.

Os agentes de cura mais utilizados são:

- Polissulfetos: São produtos pouco usados, pois possuem alta toxicidade, difícil aquisição e alto custo. Suas principais características são flexibilidade, impermeabilidade e excelente adesão à fibra de vidro, todavia podem ser substituídas por outros endurecedores que conferem característica semelhante com menos toxicidade^{8, 28}.
- Aminas: a funcionalidade de uma amina é determinada pelo número de hidrogênios amínicos (ativos) presentes na molécula. Um grupo de amina primária (nitrogênio com dois hidrogênios unidos entre si) reagirá com dois grupos epóxi. Uma amina secundária, com apenas um hidrogênio, reagirá um grupo de epóxi. Uma amina terciária sem hidrogênio ligado a ela, não reagirá rapidamente com um grupo de epóxi, mas agirá como catalisador para acelerar as reações da resina epóxi²⁹. Amina primária pode ser usada efetivamente como agente de cura para o epóxi.⁸
- Aminas Alifáticas: proporcionam boas propriedades físicas à resina curada, incluindo excelente resistência química e a solventes, também apresentam, rápida cura a temperatura ambiente. Uma boa retenção de propriedades só é possível a temperatura em torno de 100°C. Mas é tolerado pequenas exposições a temperaturas mais elevadas.²⁹.
- Aminas Cicloalifáticas: as aminas cicloalifáticas em comparação com as poliamidas alifáticas apresentam melhor resistência térmica e dureza quando usadas na cura resinas epóxi. Em relação às poliamidas alifáticas, as aminas cicloalifáticas são menos reativas, resultando num maior tempo de manuseio (pot-life), além da possibilidade de se fundir massas maiores. Quanto à

temperatura, as temperaturas de transição vítreas se aproximam às das aminas aromáticas²⁹.

- Aminas aromáticas: apresentam pouca utilização devido ao elevado grau toxicidade e, possivelmente, por apresentar cor escura. Geralmente são aminas sólidas que necessitam ser fundidas e misturadas a quente com a resina e posteriormente curada a altas temperaturas. Neste processo ocorre a emissão de vapores amínicos corrosivos e tóxicos.²⁷ Para se obter ótimas propriedades é necessário que a cura seja realizada a temperaturas elevadas, que são mantidas até 150°C²⁹.
- Anidridos: O uso do anidrido vêm geralmente acompanhado de um acelerador (0,5 % a 3%), quase sempre uma amina terciária, isto porque a reação de alguns anidridos com a resina epóxi é lenta e esta adição acelera o tempo de gel e a cura. A quantidade deve ser exata, pois quantidades acima ou abaixo da indicada pelo fabricante, reduz o desempenho à alta temperatura²⁸. O grupo de anidridos não reagem diretamente com o grupo de epóxi, sendo que para a reação ocorrer é necessário que o anel de anidrido esteja aberto.⁸
- Poliamidas: as reações das poliamidas com o grupo de epóxi ocorrem através dos grupos funcionais de amina não reagidos na cadeia da poliamida. Apesar das poliamidas apresentarem melhor adesão, elas são mais escuras do que as poliaminas. As resinas epóxi curadas com poliamidas perdem a resistência estrutural rapidamente com o aumento de temperatura, isso limita o seu uso a temperaturas acima de 65°C²⁹.
- Co-agentes de cura: Polissulfetos são usados também como co-agentes de cura com aminas alifáticas. O sistema de co-agente de cura (polissulfeto/ amina alifática) proporcionam melhor desempenho inicial e isto ocorre a temperaturas elevadas . Quando o sistema epóxi/polissulfeto é acelerado com amina terciário, apresenta boa flexibilidade e resistência a tração, a temperatura ambiente²⁹.

2.5 Adesivo Betamate 1496

O material analisado no presente trabalho foi o adesivo Betamate 1496⁷. Um adesivo monocomponente de origem alemã fabricado por SCA SCHUCKER Gmbh & Co, representado no Brasil pela Dow Química, e desenvolvido especialmente para aplicações na indústria automobilística.

Apresenta bom desempenho reológico, sendo facilmente aplicável em elevadas temperaturas com excelente adesão em aço, incluindo aços recobertos e alumínio pré-tratado. Apresenta também boa resistência à degradação e resistência à corrosão no substrato em ambiente de cura, com compatibilidade com o processo de pintura em estado não curado. As propriedades químicas do adesivo Betamate 1496 são apresentadas no anexo A, que foi traduzido o “*datasheet*” do adesivo, divulgado pelo fabricante.

O adesivo epóxi Betamate 1469 é transportado por via marítima em tambores, e chega ao Brasil com um atraso de 50 dias. Após a fabricação este deve ser consumido em 3 meses após aberto e estocado por um mês em ambiente adequado. Desta forma a janela de uso na fábrica é consideravelmente curta.

O adesivo epóxi Betamate 1469 apresenta comportamento tixotrópico⁸. Um material tixotrópico apresenta maior viscosidade quando em repouso e menor viscosidade após ser movimentado. A tixotropia é caracterizada pela diminuição da viscosidade aparente do líquido com o tempo de aplicação de uma taxa de deformação. Este fenômeno reversível ocorre por causa da destruição gradual da estrutura construída pelas partículas da fase dispersa, na qual a força de ligação não resiste à ação do cisalhamento imposto. Após a retirada do esforço aplicado, as ligações quebradas são reconstruídas levando à reversibilidade do fenômeno. Esta reconstrução é lenta e necessita de um tempo maior de repouso para ocorrer³⁰.

A tixotropia confere boa consistência aos produtos, evitando escorrimento, enquanto promove bom alastramento do material e facilita aplicações da camada na superfície²⁹. Nesta etapa não há junção de peças, por isso a cura não se torna necessária. Esse comportamento tixotrópico permite que o adesivo seja aquecido até a temperatura de 60°C, sem que ocorra o processo de iniciação de cura, assim, o adesivo ao ser resfriado volta para suas propriedades originais.

2.5.1 Aplicação do Adesivo

O procedimento para aplicação do adesivo na porta do veículo é feito por meio de uma máquina robótica hidráulica e pneumática. Os detalhes do equipamento constam no Anexo B.

2.5.2 Processo de cura

O processo de pré-cura é realizado por indutores que circulam no perímetro da peça (vide, por exemplo, a figura 2.4) que trabalham gerando ondas eletromagnéticas numa determinada frequência. Essas ondas induzem correntes elétricas no metal, produzindo o aquecimento do aço que troca de calor com o adesivo epóxi e provoca a pré-cura do material a 180 C° em 40 segundos.

Entre a temperatura de 160C° a 180C°, mantém se a temperatura durante 8 segundos.

Figura 2.4 Porta do veículo com a localização dos indutores.

Depois que a porta é montada no carro esta prossegue para a cura final que é feita por indução na estufa de pintura sendo curada na temperatura entre 170C° a 175C° em 15 minutos.

O adesivo epóxi foi utilizado para eliminar solda a ponto no veículo em questão devido à distribuição uniforme de forças e alta adesão em flanges. Apresenta também vantagens de inibir a corrosão, minimizar a reparação de superfície e eliminar o problema de decomposição do cloro do plastisol soldado nas flanges. O equipamento para aplicar o adesivo é bem mais econômico do que o equipamento para soldar a ponto, eliminando ainda a corrosão eletrolítica e aceitando leve camada de óleo sem perdas significativas, são formulados compatíveis com normas antichama e não emite gases tóxicos durante a queima.

2.6 Propriedades viscoelásticas

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo com que estes respondem às solicitações mecânicas aplicadas (sob controle de tensão ou de deformação).

A estrutura molecular de alguns polímeros proporciona um comportamento viscoso, como o dos líquidos, superposto a um comportamento elástico, como o dos sólidos descritos pela lei de Hooke. Este fenômeno é chamado viscoelasticidade e ocorre nos materiais poliméricos.

Outro parâmetro a ser considerado é a escala de tempo na qual o polímero é solicitado. A importância do tempo de duração da solicitação está relacionada com o intervalo de tempo que o polímero precisa para responder a ela.¹²

A viscoelasticidade é um fenômeno de deformação dependente do tempo e só ocorre nos materiais poliméricos.³⁰

A fração elástica da deformação aparece devido a variação do ângulo e distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica (tanto da principal quanto de grupos laterais) e é caracterizado pelo módulo de elasticidade ou módulo de armazenamento (E'). A fração viscosa aparece devido ao atrito e escoamento entre as moléculas poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à

solicitação, gerando uma defasagem entre esta e a resposta. Esta última fração caracteriza-se pelo módulo de perda (E'').¹²

Desta forma conclui-se que as alterações estruturais do polímero durante a cura do adesivo devem-se refletir nas propriedades viscoelásticas do material.

Para representar fisicamente o comportamento viscoelástico de um polímero, foram desenvolvidos modelos simplificados que podem ser resolvidos analiticamente. A fração elástica de deformação é representada por uma mola ideal, que representa um comportamento dos sólidos descritos pela lei de Hooke, ou seja, a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada. O coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade E , ou módulo de Young. Definindo-se σ a tensão aplicada e ε a deformação temos:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1)$$

O módulo E está relacionado com a energia necessária para deformação dos ângulos e da distância de ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, maior será o módulo E .

A fração viscosa geralmente é representada por um amortecedor (um pistão atuando sobre um fluido viscoso contido num recipiente fechado) e serve para representar o caráter irreversível da deformação viscosa que segue um comportamento Newtoniano, ou seja, a tensão (resposta) é diretamente proporcional à taxa da deformação (solicitação). O coeficiente de proporcionalidade é definido como a viscosidade η , conforme mostrado na equação 2.

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2)$$

A viscosidade η está relacionada ao atrito observado durante o deslizamento relativo das cadeias poliméricas. Quanto maior a ocorrência de atrito, mais alto será o valor de η . O parâmetro $\frac{d\varepsilon}{dt}$, taxa de deformação, caracteriza a influência do tempo na resposta de um polímero a uma determinada solicitação mecânica.

Maxwell sugeriu que o comportamento viscoelástico do polímero poderia ser representado por uma associação em série de uma mola e um amortecedor.

O modelo de Maxwell para o ensaio de fluência prediz que a deformação aumenta linearmente com o tempo³¹. O modelo é simplificado, mas permite fazer uma previsão aproximada do comportamento mecânico do polímero conforme figura 2.5.

Figura 2.5 - Modelo de Maxwell com os elementos em série e sua resposta (ϵ vs t) a uma solicitação do tipo tensão com onda quadrada (σ vs t)¹².

Quando se aplica uma solicitação, por exemplo uma tensão (σ) constante durante um certo intervalo de tempo, obtém-se como resposta uma deformação (ϵ), que é dependente das propriedades físicas dos elementos (módulo E da mola e viscosidade η do amortecedor). A curva resposta da deformação com o tempo é a soma do comportamento individual de cada um desses componentes. A mola responde de forma instantânea e o amortecedor de forma linear com o tempo.

Cada porção da curva resposta (ϵ vs t) é a resposta de modo independente de cada elemento, podendo ser atribuída a:

- 1) Deformação elástica instantânea, referente à mola.
- 2) Deformação plástica dependente do tempo, referente ao amortecedor.
- 3) Recuperação elástica instantânea total, referente à mola.
- 4) Deformação plástica residual, referente ao amortecedor.

Alternativamente, algumas técnicas para caracterização do comportamento viscoelástico do material, envolvem deformar o polímero por uma onda senoidal³².

Neste caso para um material ideal elástico, a tensão e deformação estarão em fase, para um material viscoso ideal, a tensão e a deformação estão em fase 90° .

O comportamento viscoelástico ocorre para um valor de δ entre 0° e 90° . A figura 2.6 mostra a resposta viscoelástica de um material sujeito a uma deformação oscilatória com frequência ω .

Figura 2.6 Resposta viscoelástica do material com defasagem entre tensão e deformação.

Conforme a Figura 2.6, tensão e deformação podem ser expressas conforme a equação (3),(4)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Com o auxílio das equações (3) e (4) pode-se definir dois módulos elásticos, o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''), indicados respectivamente pelas equações (5) e (6).

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta \quad (5)$$

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \quad (6)$$

A razão entre módulo de armazenamento e módulo de perda é a tangente delta ($\tan \delta$), que é a tangente do ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação³¹.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

Estes três fatores E' , E'' e $\tan \delta$ são muito importantes nos ensaios que caracterizam as propriedades viscoelásticas do polímero, como no de análise Térmica Dinâmica-Mecânica, DTMA. O DTMA é uma técnica que fornece informações a respeito do módulo elástico, módulo de perda e do amortecimento mecânico ou atrito interno (tangente delta) de um material, quando sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir dessas informações, pode se obter dentre outras propriedades dados acerca do grau de cura, gerar a curva mestra do polímero, determinar temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos.³³

A viscoelasticidade, entretanto, pode ser caracterizada por outros dois outros tipos de ensaios mecânicos. Quando uma amostra polimérica é submetida a uma tensão constante ela se deforma continuamente com o tempo, esse fenômeno é denominado “fluência”. Alternativamente, quando um polímero é deformado rapidamente e mantido sob deformação constante a tensão varia com o tempo. O ensaio então é chamado de “relaxação de tensão”¹².

No ensaio de fluência, o polímero é submetido a uma carga constante e a deformação é registrada com o tempo. Como resposta à carga aplicada, as moléculas escoam umas com relação as outras devido à sua mobilidade natural, resultando em um aumento contínuo da deformação em função do tempo.

No caso do ensaio de relaxação de tensão, o polímero sofre uma deformação, que é mantida constante. O polímero responde com uma carga aplicada que é registrada em função do tempo. Por causa do escoamento das moléculas, a carga aplicada para manter a deformação constante diminui com o tempo.

2.7 Indentação instrumentada

A indentação instrumentada é uma técnica capaz de determinar propriedades mecânicas de pequenas regiões em uma microestrutura³⁴. Além da dureza e módulo de elasticidade³⁵, esta técnica pode ser empregada para caracterizar o nível de tensão residual³⁶, o limite de escoamento e o coeficiente de encruamento do material¹⁰.

A técnica de indentação não se limita apenas a materiais cerâmicos e metálicos³⁷, sendo utilizada com êxito também para caracterização de materiais poliméricos³⁸.

Neste ensaio aplica-se uma carga determinada (P) a um penetrador de geometria conhecida contra a superfície do material. A profundidade de penetração (h) é registrada “in situ”. A curva P - h resultante é utilizada na avaliação das propriedades mecânicas do material, sendo possível analisar os parâmetros de descarregamento (vide figura 2.7) e determinar o módulo de elasticidade E , e a rigidez de contato S . O módulo de elasticidade determina o grau de recuperação do material após a remoção da carga.³⁹

Figura 2.7 Representação esquemática da curva P - h de ensaio de dureza instrumentada.³⁹

Landdingham et al.³⁸ ressaltaram que ensaios de carregamento e descarregamento cíclico devem ser empregados na avaliação de todas as propriedades do polímero.

É possível fazer ensaio de indentação em polímeros viscoelásticos. Low et al.⁴⁰ investigaram o comportamento de polímeros viscoelásticos termofixos mediante ensaio de dureza. A resina epóxi Kit 36 e uma resina acrílica (conforme figura 2.8), foram submetidas à indentação Vickers. Estes autores investigaram o que acontece com as diagonais de impressão após o ensaio de indentação.⁴⁰ Este trabalho mediu a

variação da dureza em função do tempo após o ensaio de indentação instrumentada para ambos materiais poliméricos viscoelásticos. Após 72 horas de realização do ensaio de indentação instrumentada, conforme mostra a figura 2.9, os valores de dureza não mudaram indicando que há ausência de recuperação elástica ao longo da diagonal, mostrando uma deformação plástica permanente por causa da intensa concentração de tensão. Durante o descarregamento observa-se uma recuperação elástica e a permanência de uma indentação deformada de profundidade residual h_f .

Como durante o descarregamento o material se comporta elasticamente, as equações da Mecânica do Contato (teoria do punção elástico), podem ser usados para determinar o módulo elástico E .⁴¹

(a)

(b)

Figura 2.8 Figura da morfologia da indentação para as resinas :a) acrílico b) epóxi⁴⁰

Figura 2.9 Variação do valor de dureza em função do tempo decorrido após o ensaio de indentação instrumentada de para (a) material polimérico semi-cristalino: acrílico, (b) material polimérico amorfo: Epóxi⁴⁰.

Durante o descarregamento inicial (no início da retirada do indentador da amostra) a área de contato entre o penetrador e a amostra (área de contato projetada) permanece constante, assim as soluções das equações de Sneddon para o caso da indentação feitas em um semi-espaco elástico por um punção cilíndrico se aproximam do comportamento elástico⁴¹.

A solução de Sneddon apresenta uma relação da carga P com a profundidade da penetração elástica h do tipo:

$$P = \frac{4Ga_c}{1-\nu} h \quad (8)$$

onde :

a_c = o raio do punção cilíndrico (μm^2);

G = o módulo de cisalhamento (GPa)

ν = o coeficiente de Poisson.

A área de contato projetada na superfície pelo penetrador A_c é:

$$A_c = \pi a_c^2 \quad (9)$$

O módulo de cisalhamento se relaciona com o módulo de elasticidade segundo a equação:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (10)$$

Substituindo a equação 9 e 10 na equação 8 e derivando P em relação a h temos:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\pi} \sqrt{A_c} \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (11)$$

Com a equação 11, determina-se o módulo de elasticidade E diretamente da tangente de descarregamento inicial $dP/dh = S$ rigidez de contato, quando conhecido o coeficiente de Poisson e a área de contato A_c na qual se mede em função da profundidade de contato h_c (a profundidade h_c pode ser visualizada nas figuras 2.10 e 2.11) .

A equação (11) foi deduzida para o caso de um indentador idealmente rígido, mas na realidade as constantes elásticas do penetrador E_i e ν_i são finitas. Assim, a equação 11 deve ser escrita em termos de módulo de elasticidade do conjunto amostra / indentador (E_r), de acordo com a equação de Hertz:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (12)$$

Sendo E_i módulo de elasticidade e ν_i coeficiente de Poisson do material do indentador.

Assim, para o caso da indentação de um plano por punção cilíndrico a equação 11, pode ser expressa como:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \quad (13)$$

De fato a equação 13 é perfeitamente válida para qualquer indentador cuja geometria possa ser descrita como sólidos de revolução (cone, esfera, parabolóide de revolução, elipsóide de revolução, etc)³⁵.

Penetradores Vickers e Berkovich que são normalmente usados em ensaio de indentação instrumentada, não podem ser descritos como sólidos de revolução, portanto, a equação 13 não necessariamente vale⁴¹.

A relação que existe entre rigidez de contato S e a área de contato A_c no início do descarregamento para penetradores de simetria axial, não depende da geometria do penetrador. Conforme Brotzen et al⁴¹, a determinação do módulo elástico a partir da rigidez inicial do descarregamento não se limita à geometria do punção cilíndrico. Por meio de simulações de elementos finitos, usando penetradores de simetria não axial, King (1987) apud Brotzen et al⁴¹ introduziu um fator de correção β na solução de Sneddon⁴¹, assim a equação 13 pode ser escrita :

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (14)$$

Os valores de β para os penetradores Vickers, Berkovich e de base circular, são respectivamente 1,0124;1,03;1,00.

O fato da equação (13) ser independente da geometria do indentador significa que o método para determinação da área de contato e módulo elástico através do início da curva de descarregamento pode ser utilizado mesmo quando a área de contato entre o penetrador e a amostra muda continuamente quando o indentador é retirado e o indentador não se comporta como um punção cilíndrico.⁴¹

O ensaio de indentação instrumentada envolve movimentar o indentador para a superfície do material, aplicar uma carga P e medir as forças e o deslocamento associado com o processo de indentação conforme figuras 2.10 e 2.11.³⁹

Figura 2.10 Esquema representativo do processo de indentação antes, durante e após a indentação.³⁹

Figura 2.11 Parâmetros de análise dos dados de descarregamento x profundidade de indentação.³⁹

Das figuras 2.7, 2.10 e 2.11 temos que:

- h_{max} é a profundidade máxima de indentação;
- P é a carga instantânea aplicada;
- a é a semidiagonal residual projetada na superfície;
- h_s é a profundidade de deflexão da superfície ao redor do perímetro de contato penetrador/ superfície da amostra;
- h_c é a profundidade de contato;
- h_f é a profundidade residual;

Como o descarregamento de h_{max} para h_f é elástico, para o punção cônico, a equação de Sneddon determina a profundidade do perímetro de contato em relação à superfície:

$$h_s = \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \right) (h - h_f) \quad (15)$$

Sneddon (1965) apud Oliver e Pharr at al³⁵, assume que para $h = h_{\max}$, a carga se relaciona com a profundidade elástica instantânea desta maneira:

$$(h - hf) = 2 \frac{P}{S} \quad (16)$$

Substituindo equação 15, na equação 16 e considerando $P = P_{\max}$:

$$h_s = \left[\frac{2(\pi - 2)}{\pi} \right] \frac{P_{\max}}{S} \quad (17)$$

ou

$$h_s = \kappa \frac{P_{\max}}{dP/dh} \quad (18)$$

Onde κ é uma função particular do tipo de geometria do penetrador (para penetradores cônicos é aproximadamente 0,72 e para qualquer parabolóide de revolução é 0,75).

Depois de determinado h_s , pode se obter h_c , essa relação pode ser visualizada na figura 2.11.

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (19)$$

Portanto:

$$h_c = h_{\max} - \kappa \frac{P_{\max}}{dP/dh} \quad (20)$$

Duas metodologias são aceitas pela norma ISO/FDIS 14577-1; ISO, 2002⁴² para determinação de rigidez de contato e módulo de elasticidade para ensaios instrumentados de dureza.

O primeiro método é devido a Doerner e Nix(DN)³⁹ (1986) e a segundo é a metodologia proposta por Oliver e Pharr (OP)³⁵ (1992).

Doerner e Nix³⁹ propuseram uma metodologia que possibilita o cálculo de dureza e propriedades elásticas do material, assumindo que durante o descarregamento inicial

a área de contato entre a amostra e o indentador permanece constante. Caso a área de contato permaneça constante, isto implicaria em descarregamento linear. Deste, modo seria possível obter a rigidez de contato usando aproximações do punção cilíndrico.

O método é conhecido como método de extrapolação linear (LEM), que admite assumir a curva de descarregamento como linear e o terço da porção superior da curva de descarregamento é usado no cálculo de uma curva de regressão e extrapolada ao ponto zero.

Doener e Nix³⁹ submeteram o alumínio e o silício a um ensaio de indentação instrumentada e mostraram (vide na figura 2.12) que a curva de descarregamento do alumínio é linear e para o silício um terço da porção superior da curva de descarregamento é linear.

Figura 2.12. Ensaio de indentação do Alumínio mostrando o descarregamento linear³⁹.

A segunda metodologia admitida pelo ISO foi proposta por Oliver; Pharr (1992)³⁵. Esta metodologia é conhecida como método da lei da potência de (PLM) e considera

que a porção superior da curva de descarregamento não é linear, mas sim que pode ser descrita por uma equação do tipo potencial conforme equação 21 :

$$P = A(h - h_f)^m \quad (21)$$

Onde:

A e m são constantes empíricas obtidas após ajustes dos dados de descarregamento.

Doener e Nix³⁹ graficaram a curva de carregamento e descarregamento do silício e do alumínio, sugerindo que estes materiais possuíam descarregamento linear. Por exemplo, na figura 2.12, a curva de descarregamento para o alumínio parece ser linear, mas quando plotada em escala expandida ou logarítmica a não linearidade se torna evidente (conforme observado na figura 2.13), repetindo em relação ao silício.

Oliver e Pharr³⁵ submeteram a ensaio de indentação instrumentada seis materiais : alumínio, tungstênio, safira, quartzo, vidro de sílica e sílica.

Figura 2.13 Ampliação da porção descarregamento e recarregamento da curva P -h do Alumínio³⁹.

A figura 2.14 mostra a curva de descarregamento P-h de seis materiais graficados em uma única origem, um exame cuidadoso dos gráficos mostrou que nenhum dos dados é linear, cada curva de descarregamento é significativamente côncava. Os

dados da figura 2.14 foram graficados escala bilogarítimica na figura 2.15 mostrando que o descarregamento não é linear.

Figura 2.14 Curvas de descarregamento P-h de seis materiais plotados em uma única origem³⁹.

Figura 2.15 Os dados da figura 2.13 plotados em um eixo bilogarítimico.

Segundo Oliver e Pharr³⁵, assumir que os materiais tem descarregamento linear conforme Doener e Nix³⁹ não seria apropriado porque a rigidez de contato muda imediatamente e continuamente durante o descarregamento. A área de contato

também varia de acordo com a rigidez de contato e não é constante durante o descarregamento, nem mesmo durante o descarregamento inicial.

A contínua e imediata mudança na rigidez de contato foi verificada nos seis materiais analisados: alumínio, tungstênio, safira, quartzo, vidro de sílica, sílica. Até mesmo o tungstênio que possui um comportamento tipicamente elástico, apresenta significativa não-linearidade durante o primeiro descarregamento.

Assim, como até mesmo metais e cerâmicas apresentam curvas de descarregamento com comportamento não linear (figura 2.15), a relação P- h seria melhor descrita por uma equação não linear tipo lei da potência (equação 21) . No caso dos seis materiais ensaiados, os expoentes ajustados da curva de descarregamento (m) variaram de 1,25 a 1,60.

Assim, pode-se obter a rigidez de contato S, derivando P em relação h:

$$S = \frac{dP}{dh} = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (22)$$

Para determinação do valor de dureza do material é necessário também estimar a área de contato penetrador/ amostra. O valor de dureza (H) representa a pressão que o penetrador exerce sobre a área da amostra³⁹ e é expressa por :

$$H = \frac{P}{A_1} \quad (23)$$

onde P é a carga aplicada no ensaio e A_1 é a área que suporta a pressão .

No ensaio instrumentado de indentação a área é a de contato entre o penetrador e a amostra e depende da geometria do primeiro. Para penetradores Vickers a relação entre a área de contato projetada e a profundidade percorrida pelo penetrador é dada pela equação 24.⁴²

$$A_{Vickers} = 24,5 \cdot h^2 \quad (24)$$

Franco Jr. et al.⁹, baseados no método OP³⁵ ajustaram uma equação para área de contato penetrador / amostra, usada tanto na determinação do módulo de elasticidade quando na da dureza, substituindo h_c na área da função do penetrador, esta equação

é específico para o equipamento Fischerscope (detalhes da metodologia desenvolvidos para obtenção da equação 25 encontram-se no anexo C) :

$$A_C(h_C) = 24,5h_C^2 + 6300h_C + 3150h_C^{\frac{1}{2}} + 3150h_C^{\frac{1}{4}} + 3150h_C^{\frac{1}{8}} + 3150h_C^{\frac{1}{16}} + 3150h_C^{\frac{1}{32}} \quad (25)$$

Franco Jr. et al.^{9,43}concluíram ainda que, o ajuste da curva de descarregamento deveria ser feita apenas considerando 52% da curva de descarregamento ao contrário do procedimento originalmente definido por OP³⁵ que considera 80% da curva de descarregamento Isto ocorreria pois o uso de valores superiores a 52% tenderia a sub estimar a rigidez de contato. Segundo Franco Jr.⁴³ (2003, p. 74) “É provável que a sub estimação da rigidez de contato esteja associado a uma limitação do equipamento Fischer que não permite a inclusão de ciclos múltiplos de carregamento e descarregamento para minimizar os efeitos de dilatação térmica (“ thermal drift”) e de reversão plástica” . Porém, OP³⁵já havia introduzido esta correção em seu procedimento.

A medida de área de contato de indentação é o principal fator para calcular dureza e módulo de elasticidade do material³⁵. A área de contato é afetada pelos efeitos de afundamento (“sink in”) e empilhamento (“pile-up”) do material ao longo do penetrador no ensaio de dureza, que resultam respectivamente em uma subestimação ou superestimação da área de contato em função da profundidade da indentação (vide figura 2.16).

Giannakopoulos e Suresh⁴⁴ propuseram outra metodologia para determinação da área de contato (A_{max}) incorpora a influência dos efeitos dos fenômenos “pile-up” e “sink in”.

Por meio de simulações por elementos finitos, Giannakopoulos e Suresh⁴⁴ obtiveram uma relação entre profundidade residual h_f (o autor chama profundidade residual como h_r , enquanto neste o trabalho se adotará h_f como sendo h residual) e h_{max} .

Figura 2.16 a) fenômeno “pile-up”

b) fenômeno “sink in”⁴⁴

O fenômeno “*pile-up*” ocorreria quando⁴⁴:

$$0,875 < (h_f / h_{\max}) \leq 1 \quad (26)$$

O fenômeno “*sink-in*” ocorreria quando⁴⁴:

$$0 \leq (h_f / h_{\max}) < 0,875 \quad (27)$$

Não ocorreria “*sink-in*” nem “*pile-up*” quando a área de contato verdadeira e a área de contato aparente são iguais⁴⁴.

$$(h_f / h_{\max}) = 0,875 \quad (28)$$

É importante notar que os limites de $(h_f / h_{\max}) = 0$ correspondem respectivamente ao sólido elástico ideal e ao sólido plástico ideal.

Os parâmetros h_f e $h_{\max}$ são medidas diretamente a partir da curva P-h.

Baseando-se em simulações por elementos finitos mais regressão e ajuste de pontos numa curva, Giannakopoulos e Suresh⁴⁴ propuseram a seguinte relação entre $A_{\max}$ e

$h_{\max}$:

$$\frac{A_{\max}}{h_{\max}} = 9,96 - 12,64 \cdot (1 - S_1) + 105,42 \cdot (1 - S_1)^2 - 229,57 \cdot (1 - S_1)^3 + 157,67 \cdot (1 - S_1)^4 \quad (29)$$

onde:

$$S_1 = \frac{H}{E_r^*} \quad (30)$$

Sendo H a pressão de contato que o penetrador exerce sobre o material, que é identificado como dureza do material e E_r^* é o módulo elástico reduzido. A área de contato ($A_{\max}$) é criada pela carga máxima ($P_{\max}$) chegando a uma profundidade máxima $h_{\max}$. Esta obedece o relação: ⁴⁴

$$E_r^* = \frac{1}{c^* \sqrt{A_{\max}}} \left(\frac{dP}{dh} \right) \Big|_{h_{\max}} \quad (31)$$

Onde o parâmetro c^* é uma constante dependente da geometria do penetrador que leva em consideração a quantidade de deformação elastoplástica do material, sendo que para materiais que apresentam uma grande deformação elastoplástica os valores de c^* para os indentadores Vickers, Berkovick, cônico (não especificado), são respectivamente 1,142; 1,167 e 1,128.

É interessante observar que o módulo reduzido do sistema (E_r^*) é utilizado na determinação da área de contato, segundo as equações 29 e 30, mas esta quantidade é necessária na determinação de E_r^* (segundo equação 31), ou seja, esta quantidade desse ser determinada como uma função implícita, o que leva à propagação de erros na estimativa do módulo.

Conforme Giannakopoulos e Suresh⁴⁴, um ajuste analítico mais preciso da equação 29 pode ser obtido interpolando os pontos da tabela 1 da referência 44, usando polinômio de ordem maior ou outras aproximações funcionais. Giannakopoulos e Suresh⁴⁴ evitaram o uso de h_c , porque erros neste parâmetro pode ocasionar grandes erros no cálculo de área de contato.

Pintaúde e colaboradores¹⁰ propuseram uma relação alternativa para função proposta por Giannakopoulos e Suresh⁴⁴ ajustando os pontos da tabela 1 da referência 44 por meio de uma função semelhante à exponencial, relacionaram

$A_{\max}$ e a razão $\frac{h_f}{h_{\max}}$ que são parâmetros obtidos diretamente do ensaio de indentação

e que levam em consideração os fenômenos “pille-up” e “sink-in”, assim, foi possível obter a equação 32:

Schön (2005) afirma que esta equação apresenta vantagens em relação a uma interpolação polinomial pura sendo estas:

- 1-A dependência de $A_{\max}$ em $h_f / h_{\max}$ é côncava no domínio $[0 \leq h_f / h_{\max} < 1]$,
- 2- A função assume o valor analítico válido para o caso linear elástico ($h_f / h_{\max} = 0$) e possui derivada nula para este argumento. (informação verbal)⁴⁵

Estas duas condições são compatíveis com a física do fenômeno de indentação.

$$\frac{A_{\max}}{h_{\max}^2} = 11,62274 \left[\left(\frac{h_f}{h_{\max}} \right)^{2,1358683} \times \exp \left(\left(\frac{h_f}{h_{\max}} \right)^{6,2703695} \right) \right] + 9,791936 \quad (32)$$

A desvantagem da equação acima está na inexistência de pontos de controle para valores $h_f / h_{\max}$ menores que 0,75; exceto a solução analítica para o caso linear elástico, já mencionado.

Apesar disto, a equação (32) deve ser considerada mais confiável que a equação (29), pois esta não é crescente e convexa por todo domínio válido de $h_f / h_{\max}$.

Comparando-se os valores de módulo de elasticidade de quatro materiais pelo método OP³⁵ e pelo método proposto por Pintaúde e colaboradores¹⁰, estes últimos concluíram que o método OP³⁵ superestima os valores de módulo de elasticidade devido aos altos valores de área de contato derivados. Isso ocorre porque o método Oliver e Pharr não consideraria o efeito de fenômeno “*pile-up*” que ocorreu para o grupo de materiais estudado. Pintaúde e colaboradores¹⁰ também não corrigem os valores para “*pile-up*”, mas simplificam a determinação de $A_{\max}$, desacoplando-a da determinação de E_r . Isto elimina uma importante fonte de erro do procedimento, o que justificaria a obtenção de valores mais compatíveis para materiais estudados. O presente trabalho irá comparar os procedimentos de Franco Jr. et⁹ al e Pintaúde et al¹⁰, na determinação da dureza e do módulo de elasticidade.

2.8 Análise térmica

A Calorimetria exploratória diferencial, conhecida pela sigla DSC mede a diferença de energia térmica fornecida a uma amostra comparada a um material de referência em função da temperatura, enquanto a amostra e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura^{33,46}. A propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), que é mantida constante pelo fornecimento de energia à amostra ou à amostra de referência. A potência fornecida é registrada e usada na análise (potência fornecida à amostra corresponde a uma reação endotérmica, potencia fornecida à referência corresponde a uma reação exotérmica na amostra).

A amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas (cadinho), posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco de forma a manter ($\Delta T=0$).

O material a ser estudado é normalmente utilizado na forma de pó, o qual deve ser compactado dentro do cadinho para aumentar o contato com o disco termoeletrico e possibilitar uma melhor distribuição de temperatura³³.

O ensaio de DSC será empregado no presente trabalho de forma qualitativa, com o objetivo de identificar diferenças entre o polímero no estado pré-curado e curado. O ensaio permitirá também identificar eventuais diferenças entre o polímero pré-curado em função do tempo de exposição ao ar feito em amostras imediatamente após a pulverização.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do corpo-de-prova para ensaio de indentação instrumentada

As amostras foram retiradas da porta direita dianteira do veículo Pólo Hatch 2003 em duas situações: na primeira as amostras foram retiradas após aplicação (estado pré-curado) e na segunda com a cura final realizada na estufa de pintura (estado curado).

Foram escolhidas seis regiões para a retirada dos corpos-de-prova. O critério em considerava o volume de adesivo entre a chapas grafadas (o processo de grafagem está descrito no anexo B), de modo que fosse possível realizar o ensaio de indentação instrumentada.

Figura 3. Regiões em que foram retirados os corpos de prova.

As doze peças selecionadas, foram submetidas a processo de corte utilizando uma máquina “cut – off” com disco cerâmico abrasivo, com abundante de refrigeração durante o corte da peça. Os corpos de prova possuíam largura variando de 2,8 a 3,15 mm.

Para garantir a planicidade dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos a um lixamentamento manual com 6 lixas: 220, 320, 400, 600, 1000, 4000 grana .

O processo de lixamento foi realizado com os corpos de prova expostos a água, de modo a garantir que os mesmos não sofressem aquecimento e garantir que a parte possivelmente comprometida pelo processo de corte fosse completamente retirada.

Algumas amostras no estado pré-curado apresentaram descolamento da chapa devido ao contato com a água. Isso pode ter acontecido pela insuficiência de adesivo ou mesmo pela falta de adesivo em alguma região da peça. Estas amostras foram descartadas na análise e substituídas por outras.

Depois que o material pré-curado foi devidamente preparado, o mesmo foi submetido a uma secagem com jato de ar frio, seguido de secagem ao ambiente. O corpo-de-prova foi submetido a ensaio somente após 10 dias do seu contato com a água. Isso foi necessário, pois observou-se que o polímeros tinha sido afetado pelo contato com a água, mesmo 24 horas após o lixamento.

O tempo que o adesivo epóxi fica em contato com a água é importante, pois a água funciona como agente plasticizante conduzindo ao amolecimento do adesivo e afetando suas propriedades mecânicas (como, por exemplo, a dureza)⁴⁷ .

Um problema encontrado foi como acoplar o corpo-de-prova à mesa do indentador. Foram realizadas diversas tentativas até encontrar o procedimento correto, obedecendo ao paralelismo necessário para o êxito e confiabilidade dos resultados (estas tentativas serão descritas na seção 4.1). O procedimento mais eficiente e coerente foi o embutimento do corpo-de-prova conforme figura 3.1. Para isso foi utilizado como base um anel de PVC de $\frac{3}{4}$ ” de diâmetro externo, o anel de PVC foi devidamente usinado em ambas faces garantindo o paralelismo do conjunto. A resina utilizada para o embutimento é bicomponente (Durepóxi)®.

Composição : Resina Epóxi e Cargas Minerais .

Endurecedor: Poliamida e Cargas Minerais

Primeiramente a mistura dos componentes do Durepóxi foi feita manualmente. Depois da mistura a substância permanece em temperatura ambiente por 5 minutos para pré-endurecimento, então a mistura foi vazada no anel de PVC.

O conjunto é nivelado numa mesa de nível sobre um vidro, então a amostra é fixada manualmente no meio do anel de PVC, e ambas as faces do anel são niveladas novamente na mesa de nível sobre o vidro. Depois de garantido o paralelismo da amostra, retira-se o protetor da face a ser submetida ao ensaio de indentação instrumentada. O corpo-de-prova é exposto a secagem em temperatura ambiente por 6 horas. Na amostra 4 no momento da fixação no Durepóxi, foi acoplado um termômetro, e não se observou aquecimento significativo do Durepóxi.

Figura 3.1 Amostra embutida com Durepoxi no anel de PVC.

A fim de caracterizar o adesivo pré-curado, utilizou –se Microscopia eletrônica de varredura (MEV marca Philips modelo XL30, utilizando detector de elétrons secundários, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do PMT-EPUSP) e para uma melhor visualização, a amostra foi recoberta com ouro.

Após um prévio entalhamento no metal que envolve o adesivo pré-curado, este foi submetido a um resfriamento no nitrogênio líquido por 6 horas e a seguir rompido bruscamente. Este procedimento foi adotado para produzir uma superfície de fratura frágil do polímero o que provavelmente perturba pouco a estrutura do adesivo (vide figura 4.5).

3.2 Equipamento para ensaio de indentação

O equipamento utilizado nos ensaios de indentação instrumentada é um durômetro Fischerscope modelo H100V, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP. Esse equipamento permite a aplicação de cargas variando de 1 a 1000 mN e registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. Além disso, permite o controle das taxas de carregamento e descarregamento, do tempo de manutenção à carga máxima e a determinação do passo entre indentações (mínimo de 10 μm) e definição do número e posição das indentações em ensaios sequenciais.

Figura 3.2. Equipamento para ensaio de indentação instrumentada.

3.2.1 Procedimentos do ensaio de indentação instrumentada

As doze amostras (seis amostras no estado pré-curado e seis amostras no estado curado) foram submetidas a ensaios de indentação instrumentada, mantendo constantes a carga máxima P , o tempo de fluência, e a velocidade de carregamento e variando-se a velocidade de descarregamento. A tabela 1 apresenta os parâmetros de

indentação instrumentada utilizada no presente trabalho. A amostra 4 foi adicionalmente submetida a ensaios onde o tempo de fluência (“creep time”) foi variado em 20,40 e 60 segundos.

Um requisito importante do ensaio de indentação instrumentada é o paralelismo das faces do corpo-de-prova à mesa do aparelho.

Tabela 1 Parâmetros dos ensaios de indentação instrumentada: Carga máxima ($P_{\max}$), número de pontos na fase de carregamento (n_c), intervalo de tempo entre pontos na fase de carregamento (Δt_c), número de pontos na fase de ensaio de fluência (n_f), tempo da fase do ensaio de fluência (Δt_f), número de pontos na fase de descarregamento (n_d) e intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d). Os ensaios foram realizados nas amostras nos estados pré-curado com os mesmos parâmetros.

Amostra	$P_{\max}$ (mN)	n_c	Δt_c (s)	n_f	Δt_f (s)	n_d	Δt_d (s)
1	150	60	0,5	41	20	100	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
2				41	20		
3				41	20		
4				41,60,70	20,40,60		
5				41	20		
6				41	20		

3.3 Metodologia do ensaio de indentação instrumentada

Duas metodologias do ensaio de indentação instrumentada foram avaliadas no presente trabalho: a metodologia proposta por Franco Jr.e colaboradores⁹ e a proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰. Estas serão descritas em detalhe a seguir.

3.3.1 Metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores

O método utilizado no presente trabalho é o proposto por Oliver, Pharr³⁵, na qual originalmente utilizavam-se os dados correspondentes a 80% da porção superior da curva de descarregamento.

Pharr e Hay⁴⁸ concluíram que ajustes baseados em toda curva de descarregamento podem conduzir a erros e que ajustes de 25% a 50% da porção superior da curva de descarregamento são o suficiente para não superestimar a rigidez de contato S .

Franco Jr⁴³ constatou que para vários materiais de diferentes comportamentos elasto – plásticos os ajustes superiores a 52% , superestimam a rigidez de contato, S , assim o ajuste adotado é o de 52% da porção superior da curva de descarregamento.

Figura 3.3 Curvas de carregamento (curva verde) e curva de descarregamento (curva vermelha) da amostra 4 no seu estado pré-curado com tempo de descarregamento de 1,0 segundo.

Como um exemplo iremos considerar os dados apresentados na figura 3.3.

No método proposto por Oliver – Pharr, a curva de descarregamento (curva vermelha) é descrita por uma equação tipo: (figura 3.4).

$$P = A(h - h_f)^m. \quad (21)$$

Ajustando a curva de descarregamento descrita pela equação 21 temos:

Figura 3.4 Ajuste da curva de descarregamento pelo Método Oliver – Pharr, o traço em azul é a linha de tendência potencial ajustada, e a linha vermelha é 52% da curva inicial de descarregamento da amostra 4 no estado pré-curado.

Pelo ajuste da curva de descarregamento pela equação 21, obtem – se o valor de $m = 2,275$ e o valor de $A = 1,0 \times 10^{-6}$

Rearranjando a equação 21:

$$h_f = h_{\max} - \left(\frac{P}{A} \right)^{\frac{1}{m}}$$

Considerando que a Carga utilizada no ensaio $P = P_{\max} = 150 \text{ mN}$ e que a profundidade máxima alcançada pelo penetrador $h_{\max}$, é de 8843nm, substituímos os valores na equação 20, obtendo :

$$h_f = 8,843 \cdot (10^3) - \left[\frac{150}{0,0000010} \right]^{\frac{1}{2,275}}$$

$$h_f = 4708 \text{ nm}$$

A rigidez de contato S é obtida derivando-se P em relação a h .

$$S = \frac{dP}{dh} = m.A(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (22)$$

$$S = 2,275.0,000001(8843 - 4708)^{2,275-1}$$

$$S = 0,083mN / nm$$

Com a solução de Sneddon, é possível calcular a profundidade h_c correspondente ao contato penetrador/amostra.

$$h_c = h_{\max} - \kappa \frac{P_{\max}}{S} \quad (20)$$

Onde $\kappa = 0,75$ é o valor do fator de forma para o penetrador Vickers.

$$h_c = 8,843 - 0,75 \frac{150.(10^{-3})}{83000}$$

$$h_c = 7480nm$$

Com o valor de h_c calculado, pode se substituí-lo na função de área de penetrador para obter a A_c , área de contato penetrador / amostra . Assim é possível determinar o módulo de elasticidade e a dureza. Oliver e Pharr³⁵ determinaram o procedimento de calibração, e Franco Jr e colaboradores⁹ fizeram ajuste final das constantes da equação, por procedimento de calibração complementar aplicada à máquina utilizada no presente trabalho (vide anexo C).

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{\frac{1}{2}} + 3150h_c^{\frac{1}{4}} + 3150h_c^{\frac{1}{8}} + 3150h_c^{\frac{1}{16}} + 3150h_c^{\frac{1}{32}} \quad (25)$$

Substituindo h_c , obtemos:

$$A_c(h_c) \approx 1517,50 \mu m^2$$

O módulo reduzido do conjunto penetrador/amostra pode ser calculado. Sendo adotado o valor de $\beta = 1,0124$ (Brotzen⁴¹) para penetradores Vickers temos que E_r :

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (14)$$

$$E_r = 1,9 \cdot 10^9 Pa$$

$$E_r = 1,9 GPa$$

O módulo de elasticidade da amostra pode ser calculado pela Equação de Hertz:

$$\frac{(1-\nu^2)}{E} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} - \frac{1}{E_r} \quad (12)$$

O módulo de elasticidade do penetrador de diamante $E_i = 1029 GPa$ e o seu coeficiente de Poisson é $0,07^9$.

$$\frac{E}{(1-\nu^2)} = 1,9 GPa$$

Admitindo que o coeficiente de Poisson do epóxi é $0,34^8$, obtém se :

$$E = 1,68 GPa$$

O valor de dureza pode ser calculado:

$$H = \frac{P}{A_c} = \frac{0,00151750}{0,15} = 0,10 GPa \quad (23)$$

3.3.2 Metodologia Pintaúde e colaboradores

A segunda metodologia utilizada para a obtenção da área de contato, que é importante para se obter o rigidez de contato e módulo de elasticidade baseia se na metodologia de Pintaúde e colaboradores¹⁰.

Os seguintes passos se tornam necessários.

- 1) Da curva P-h, extraímos os valores de $P_{\max} = 150mN$, que é a carga máxima aplicada, $h_f = 5173nm$ que é a profundidade residual que é observada após a remoção do penetrador e $h_{\max} = 8843nm$ é a máxima profundidade sob aplicação de carga.
- 2) Substitui-se os valores de $P_{\max}$, h_f e $h_{\max}$ na seguinte equação para obter o valor da área de contato $A_{\max}$: Equação

$$\frac{P_{\max}}{h_{\max}^2} = 11,62274 \left[\left(\frac{h_f}{h_{\max}} \right)^{2,1358683} \times \exp \left(\left(\frac{h_f}{h_{\max}} \right)^{6,2703695} \right) \right] + 9,791936 \quad (32)$$

$$A_{\max} = 4950,68 \mu m^2$$

- 3) Calcule-se o valor de dureza:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{\max}} = 0,03 GPa \quad (40)$$

- 4) Ajusta-se a curva de descarregamento usando o método Oliver e Pharr calculando a rigidez de contato por meio de 90% da curva de descarregamento .

$$S = \frac{dP}{dh} = m.A(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (22)$$

$$S = 2,2754.0,00000009(8843 - 5173)^{2,274-1}$$

$$S = 0,093mN / nm$$

- 5) Os valores de $A_{\max}$ e dP/dh obtidos nos itens 1 e 2 são usados para calcular o módulo de elasticidade reduzido E_r , usando a seguinte equação:

$$Er^* = \frac{1}{c^* \sqrt{A_{\max}}} \frac{dP}{dh} = 1,093 GPa \quad (31)$$

c^* é constante que para penetrador Vickers vale: 1,2105

- 6) Com o valor de módulo de elasticidade reduzido determinado, pode se determinar o módulo de elasticidade:

$$\frac{1}{Er} = \left(\frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{in}^2}{E_{in}} \right) \quad (12)$$

$$E = 0,999 GPa$$

$$H = \frac{P}{A_{max}} = 0,03 GPa \quad (40)$$

3.4 Preparação do corpo-de-prova para ensaio térmico de DSC

O ensaio de DSC realizado seguiu a norma ASTM D 794-82 para ensaio térmico⁴⁹.

A amostra 4 foi aberta e o adesivo Betamate 1496 foi retirado e transformado em pó manualmente com o auxílio de uma espátula.

Três análises foram realizadas: amostra no estado curado, amostra no estado pré-curado retirado e guardados num recipiente fechado por 15 dias e amostra no estado pré-curado retirado e analisado imediatamente após a pulverização.

Os corpos de prova apresentaram 5,0 mg de massa⁴⁹.

O pó foi submetido à compactação dentro do cadinho para aumentar a área de contato garantindo a precisão do ensaio⁴⁶.

3.4.1 Equipamento para ensaio de DSC

O ensaio foi realizado no DSC- 50 SHIMADZU Diferencial Scanning Calorimeter conforme figura 3.5 que pertence ao Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia dos Materiais da Escola Politécnica da USP. Esta máquina possibilita a determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, tais como transição vítrea, fusão, cristalização, decomposição, cura.

Figura 3.5. Equipamento DSC- 50 SHIMADZU Calorímetro exploratório diferencial.

3.4.2 Parâmetros utilizados para ensaio de DSC

Como referência, foi utilizado o cadinho vazio⁴⁹. O ensaio é realizado em um ambiente com gás hélio e o cadinho é de alumínio selado com tampa de alumínio, conforme figura 3.6.

Figura 3. 6. À direita cadinho com adesivo Betamate 1496 e a esquerda cadinho de referência vazio.

O seguinte ciclo térmico foi adotado:

Temperatura inicial: 25°C

Temperatura final: 180°C

Taxa de temperatura por minuto: 25 °C/ min.

As amostras foram analisadas exclusivamente durante o primeiro ciclo de aquecimento.

4 Resultados Experimentais

4.1 Desenvolvimento do dispositivo de fixação da amostra

Nas primeiras tentativas o ensaio de indentação instrumentada foi realizado somente com a amostra devidamente preparada, livre sobre a mesa do indentador. De seis amostras submetidas ao ensaio cinco amostras apresentaram resultados incoerentes contendo valores negativos de profundidade (h) na aplicação da carga e subsequente falha nas curvas de descarregamento apresentando profundidades (h) negativas (vide figura 4.4) . Conclui-se, portanto que esta forma de fixação é inadequada.

A segunda tentativa foi fixar a amostra na mesa do aparelho de indentação instrumentada, usando massa plástica comumente utilizada para fixar amostras metalográficas no Microscópio Óptico. Os resultados não foram confiáveis, visto que a massa não era suficientemente resistente para fixar a peça, interferindo nos valores de dureza.

Concluiu-se que, para uma total precisão da medida era necessário que a amostra fosse fixa em um dispositivo especialmente para este fim.

No terceiro procedimento embutiu-se o corpo-de-prova usando Baquelite para fins metalográficos, mas este se mostrou questionável devida à alta temperatura necessária à cura do Baquelite, que é semelhante às observadas no processamento do adesivo (150°C). Isto poderia levar a eventuais alterações na estrutura do adesivo, comprometendo os resultados.

No quarto procedimento selecionou-se uma resina de embutimento metalográfico a frio. Mesmo assim esta resina termofixa também sofre um aquecimento com a mistura de seus componentes, que se mostrou inaceitável pelo mesmo motivo do terceiro procedimento.

No quinto procedimento, para embutir o corpo-de-prova foi utilizada uma resina tipo dentária, mas esta também apresentava um aquecimento médio de 3°C que possivelmente comprometeria a estrutura do polímero no estado pré-curado.

O sexto procedimento foi utilizar um dispositivo mecânico, com base quadrada e garras para fixar a peça conforme mostra a figura 4.1.

Somente a região em que ocorreria o ensaio permanecia livre, de modo que a restante da amostra ficava presa pelas garras. O dispositivo se mostrou ineficaz, quando a carga era aplicada no ensaio de indentação instrumentada, pois a parte não fixa que recebia a carga tendia a se movimentar para baixo. Havia também a questão de a região a ser ensaiada não pôde ficar presa, porque o local em que as garras fixavam, ficava totalmente danificado, devido ao esforço feito para fechar o dispositivo. Como a amostra fletia ao aplicar a carga, os resultados obtidos no ensaio não eram confiáveis.

Figura 4.1 Dispositivo de fixação da amostra com garras.

No sétimo procedimento foi desenvolvido um porta-amostra, com a parte inferior e superior devidamente usinadas, o que garantia o paralelismo. Em uma das faces um rasgo passante com a altura da peça e dois parafusos laterais foram utilizados para fixar a amostra. O dispositivo foi fabricado com resina de cura a frio (conforme mostra a figura 4.2) que, por ser transparente, permitia monitorar o comportamento do corpo-de-prova durante o ensaio.

Como o dispositivo era feito de um material frágil o mesmo fraturou na primeira tentativa de fixação.

Figura 4.2 Dispositivo de fixação a base de resina de cura a frio.

O oitavo procedimento seguia o procedimento da anterior, mas com modificações relevantes. O dispositivo de base quadrada foi usinado nas duas faces de modo a garantir o paralelismo do conjunto. Um rasgo passante em uma das faces com profundidade semelhante à da amostra, no entanto a largura com folga, porque a largura das amostras variam de 1 a 5 milímetros e com dois parafusos laterais de fixação conforme figura 4.3.

No momento do ensaio, notou-se que devido à folga, a amostra não permanecia inerte no porta-amostra, e se movimentava com a aplicação da carga. Isto foi notado devido a dificuldade da máquina encontrar um ponto de referência para aplicar a carga. Como nos outros casos os resultados obtidos não foram coerentes.

Figura 4.3 Dispositivo de fixação de base quadrada.

Com os dispositivos e os métodos que não garantiam o paralelismo da amostra, os resultados dos ensaios apresentavam curvas com profundidades negativas, pontos de descarregamento falhos, ou inexistentes e pontos de descarregamento incompleto conforme a figura 4.4.

Figura 4.4 Curvas de descarregamento incoerentes por causa da falta de paralelismo da amostra, devido à escolha errada de porta amostra.

A última tentativa veio a ser a solução definitiva, com o embutimento da amostra com uma resina Durepoxi, conforme descrito em materiais e métodos na seção 3.1. Esta resina garantiu a fixação da amostra sem aquecimento significativo do adesivo durante a cura.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A amostra 5 no estado pré-curado (após um prévio entalhamento) foi submetida a um ensaio de resfriamento brusco no nitrogênio líquido por 6 horas sofreu fratura frágil, caracterizado pelo rompimento das ligações cruzadas.¹⁶

Figura 4.5 Vista geral da seção da amostra cinco no estado pré-curado.

Conforme observado nas figura 4.5, o adesivo no seu estado pré-curado apresenta regiões caracterizadas pela insuficiência de adesivo. Esta amostra foi escolhida

porque era visualmente notada essa ausência. A figura 4.6 mostra uma ampliação desta imagem na região em questão. Observa-se também na figura 4.5 a geometria da região grafada na chapa. O ensaio de indentação instrumentada foi executado na região limitada pelas duas faces da chapa, na qual se encontra o adesivo. Esta região apresenta poros na superfície conforme mostra a figura. 4.7 que apresenta uma imagem da amostra cinco no estado pré-curado. O mesmo comportamento é apresentado para as demais amostras tanto estado curado quanto no estado pré-curado e a figura 4.8 apresenta uma ampliação da mesma região, porém estes poros são provenientes do corte com disco abrasivo da superfície.

Figura 4.6 Amostra cinco no estado pré-curado submetida ao nitrogênio, detalhe da região caracterizada pela falta de adesivo.

Poros

Figura 4.7 Amostra cinco no estado pré-curado resfriada bruscamente no nitrogênio líquido. Poros sobre a superfície de fratura.

Poros

Figura 4.8 Amostra quatro no estado pré-curado, caracterizando poros devido o corte com disco abrasivo, sem lixamento.

4.3 Efeito do tempo de armazenamento do adesivo Betamate 1496

O polímero, principalmente no estado pré-curado, poderia ter sofrido envelhecimento durante o tempo de desenvolvimento deste trabalho. Para verificar esta hipótese, curvas realizadas pelo ensaio de indentação instrumentada ao longo de todos os períodos foram comparadas (vide figuras 4.9).

A amostra 4 foi recebida no estado pré-curada em junho de 2003 e foi submetida ao ensaio de dureza instrumentada já em setembro de 2003. A figura 4.9 mostra a curva obtida neste, bem como para quatro outros ensaios realizados respectivamente em fevereiro, maio, junho, agosto e dezembro de 2004. A carga aplicada foi 150mN, tempo de carregamento a taxa máxima (fluência) foi 20 segundos e o tempo entre os pontos da curva de descarregamento foi de meio segundo para os seis casos.

Figura 4.9 : Curvas do ensaio de indentação instrumentada para diferentes meses.

As curvas apresentam aspectos diferentes com o período de realização do ensaio. Entretanto deve-se considerar que nos cinco primeiros ensaios o procedimento ideal de fixação não havia ainda sido desenvolvido. A fixação da peça foi melhor discutida na seção 4.1. Apesar desta limitação, vale notar que aparentemente não há correlação entre a data de realização do ensaio e a forma da curva. Assim, por exemplo, as curvas obtidas em setembro de 2003, julho e agosto de 2004 são muito semelhantes enquanto que as curvas de fevereiro e de maio de 2004 se situam comparativamente a maiores e menores profundidades. A relevância destes resultados para a questão do envelhecimento será discutida na seção 5.2.

4.4 Método para obtenção dos resultados do ensaio de indentação instrumentada

Em cada amostra foram realizados três ensaios para os diferentes intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d), os valores obtidos representam a média de três curvas. As dimensões reduzidas da amostra impediram um número maior de medidas.

O critério de avaliação da validade do ensaio foi inspeção visual da forma da curva após o ensaio. Por exemplo, três ensaios foram realizados para a amostra quatro no estado pré-curada com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) 1,5 segundos e as curvas correspondentes estão representadas figura 4.10. As três curvas foram consideradas aceitas por este critério. A tabela 2 mostra os valores obtidos aplicando a metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores para cada uma das curvas separadamente.

Figura 4.10 Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado.

Tabela 2: Valores obtidos através da média de três curvas pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores.

<i>Parâmetros</i>	<i>hf(μm)</i>	<i>hmax(μm)</i>	<i>S(mN/nm)</i>	<i>Am (μm²)</i>	<i>E(GPa)</i>	<i>H(GPa)</i>
Curva 1	4,836	8,438	0,1	4885	0,99	0,03
Curva 2	4,773	8,285	0,098	4807	0,98	0,03
Curva 3	5,138	9,044	0,098	4863	1,03	0,03
Média	4,916	8,598	0,099	4851	1	0,03

4.4.1 Resultados obtidos segundo a metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores com tempo de fluência de 20 segundos.

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam, respectivamente, os valores de módulo de elasticidade para as seis amostras no estado pré-curado e no estado curado. As figuras 4.13 e 4.14 apresentam os resultados obtidos de valor de dureza para as amostras no estado pré-curado e curado respectivamente. Ambos resultados foram determinados usando a metodologia Franco Jr. e colaboradores⁹.

Figura 4.11: Valores de módulo de elasticidade das seis amostras no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹.

Figura 4.12: Valores de módulo de elasticidade das seis amostras no estado curado, obtidas pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹.

Figura 4.13: Valores de dureza das seis amostras no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹.

Figura 4.14: Valores de dureza das seis amostras no estado curado, obtidos pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹.

Nota-se que há uma grande dispersão de valores, porém nenhuma correlação aparente pode ser determinada entre o Δt_d (intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento) ou posição da amostra na porta do veículo e o valor das medidas.

4.4.2 Resultados obtidos segundo a metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores

As figuras 4.15 e 4.16 apresentam os valores de módulo de elasticidade das amostras 4 e 5 respectivamente nos estados pré-curado e curado. A limitação a estas duas amostras é possível, pois todas as demais apresentam valores semelhantes a estas duas (os resultados das amostras 1, 2 e 3 são semelhantes aos resultados da amostra 4 e os resultados da amostra 6 são semelhantes aos da amostra 5).

Assim sendo pode-se identificar os seguintes comportamentos: no estado pré-curado todas as amostras apresentam valores de módulo de elasticidade muito próximos, em torno de $1,0 \pm 0,1$ GPa, independentemente da posição na porta ou do intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d). Já no estado curado observa-se uma diferença significativa dos valores de módulo de elasticidade para amostra 1 a 4 (primeiro grupo, com $E=1,0 \pm 0,1$ GPa) e 5 e 6 (segundo grupo, em que algumas amostras apresentam $E=0,8 \pm 0,1$ GPa), que são provenientes na parte inferior da porta.

As figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados de dureza das amostras 4 e 5 respectivamente nos estados pré-curado e curado seguindo a metodologia Pintaúde e colaboradores¹⁰. Novamente estas duas amostras representam o comportamento das demais, que podem ser divididas em dois grupos (1 a 4) e (5 e 6). Os valores de dureza são idênticos para todas as amostras $H=0,03$ GPa no estado pré-curado. Já no estado curado as amostras do primeiro grupo apresentam dureza $H=0,03$ GPa e a do segundo grupo $0,04$ GPa.

Figura 4.15: Resultados de módulo de elasticidade obtidos para amostras 4 e 5 no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰.

Figura 4.16: Resultados de módulo de elasticidade obtidos para amostras 4 e 5 no curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰.

Figura 4.17: Resultados de dureza obtidos para amostras 4 e 5 no estado pré-curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰.

Figura 4.18 : Resultados de dureza obtidos para amostras 4 e 5 no estado curado, obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰.

4.4.3 Resultados obtidos para o ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de 40 e 60 segundos.

Os ensaios de indentação instrumentada com o tempo de fluência de 40 e 60 segundos foram realizados na amostra 4 no estado pré-curado e no estado curado. As figuras 4.19 e 4.20 apresentam valores de módulo de elasticidade e as figuras 4.21 e 4.22 apresentam valores de dureza obtidos pela metodologia Franco Jr. e colaboradores⁹. A primeira vista há uma aparente correlação entre o tempo de fluência e o valor medido do módulo de elasticidade nos dois casos, sendo este valor maior quanto maior for o tempo de fluência. Este resultado deve ser considerado com cautela, entretanto, tendo em vista a grande dispersão dos valores observados nos casos anteriores para metodologia Franco Jr. e colaboradores⁹. Isto condiz com a ausência de correlação para os casos dos valores de dureza. As figuras 4.23 e 4.24 apresentam os valores de módulo de elasticidade para amostras no estado pré-curado e no estado curado respectivamente e as figuras 4.25 e 4.26 referem-se aos resultados obtidos para valores de dureza para amostra no estado pré-curado e no estado curado para metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰. Estes resultados apontam para uma ausência de correlação entre tempo de fluência e propriedades medidas do adesivo, embora possam ser observados variações nas medidas de módulo de elasticidade no estado curado e para a dureza no estado pré-curado com Δt_d (intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento) 2 e 2,5 segundo. Deve-se notar que estas foram as duas últimas medidas realizadas na amostra quatro, que poderia já estar com sua integridade comprometida devida ao reparo constante.

Figura 4.19: Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.

Figura 4.20: Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.

Figura 4.21: Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.

Figura 4.22: Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.

Figura 4.23 Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.

Figura 4.24 Valores de módulo de elasticidade obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.

Figura 4.25: Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado pré-curado.

Figura 4.26: Valores de dureza obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ para tempo de fluência 40 e 60 segundos, com amostra 4 no estado curado.

4.4.4 Análise Térmica: Ensaio de DSC

As seguintes curvas foram obtidas no ensaio de DSC para a amostra 4 no estado pré-curado e no estado curado e no estado pré-curado sem armazenamento(vide figura 4.27). Nota-se que as três curvas apresentam comportamento semelhante.

Figura 4.27 Curvas obtidas no ensaio de DSC para amostra 4 no estado curado, no estado pré-curado e no estado pré-curado sem armazenamento.

5.0 Discussão

5.1 Preparação do corpo de prova

Muitos fatores influenciam a coerência nos ensaio de indentação instrumentada, sendo o principal deles o paralelismo da superfície da amostra e sua planicidade. O lixamento uniforme se fez necessário visto o adesivo apresentar poros em sua superfície conforme demonstra na figura 4.8 .

Outro fator relevante, relacionado a preparação da amostra, foi a exposição à água durante o lixamento: esta reagiu com o adesivo, provavelmente porque ela funciona como agente plasticizante, amolecendo o material⁴⁷. Quando o ensaio é feito imediatamente após a preparação do corpo-de-prova as curvas de carregamento e descarregamento obtidas apresentam valores incoerentes (com profundidades negativas conforme observado na figura 5.1).

Figura 5.1 Curva de ensaio de indentação instrumentada para a amostra 4 com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de dois segundos, determinada logo após a exposição à água durante o lixamento.

O ensaio mostrou-se eficaz quando o adesivo passou pelo processo de secagem por 10 dias. A ponta do indentador pode encontrar a referência necessária para realização do ensaio produzindo curvas aceitáveis conforme mostra a figura 5.2.

Figura 5.2 Curva da amostra 4 com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de um segundo no estado curado, exposta a secagem por 10 dias.

5.2 Tempo de armazenamento

Uma outra questo relevante se refere possibilidade de envelhecimento do adesivo no decorrer do trabalho.

Decorreram-se 16 meses entre o recebimento do corpo-de-prova e os ensaios definitivos usando o procedimento de fixao selecionado. O adesivo no estado pr-curado, em particular, poderia sofrer alguma alterao de suas propriedades com o tempo.

A figura 4.9 mostra curvas obtidas em diferentes meses no perodo acima descrito para a amostra 4 no estado pr-curado, com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de meio segundo. A anlise destes resultados complexa, principalmente devido ao fato de que o procedimento de fixao da amostra ainda no havia sido desenvolvido. Assim sendo praticamente cada curva foi obtida usando-se um processo de fixao diferente.

A curva do ensaio de indentao instrumentada de setembro 2003 foi obtida sem fixar a pea (primeiro procedimento descrito na seo 4.1). O ensaio realizado em fevereiro de 2004 foi realizado conforme o terceiro procedimento, o ensaio realizado

em maio de 2004 foi realizado conforme o quinto procedimento, o ensaio realizado em julho de 2004 foi utilizado o sexto procedimento, no ensaio realizado agosto de 2004 foi utilizado o sétimo procedimento (o terceiro, o quinto, o sexto e o sétimo procedimento estão descritos no item 4.1), e o ensaio realizado em dezembro de 2004 foi utilizado o procedimento definitivo, com o embutimento na resina Durepoxi no anel de PVC (o embutimento na resina Durepoxi é descrita no item 3.1).

Conforme tabela 3, existem diferenças de profundidades encontradas nas diferentes curvas para os diferentes meses, os resultados foram obtidos segundo a metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores ajustando 90% da curva de descarregamento¹⁰.

Tabela 3 Valores de profundidade final e profundidade máxima segundo metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰.

Amostra	hf (μm)	hmax(μm)
Setembro 2003	9,96	15,18
Fevereiro 2004	12,722	17,21
Maio 2004	9,633	13,99
Julho 2004	10,93	15,75
Agosto 2004	11,07	15,85
Dezembro 2004	5,129	8,715

Esta diferença de profundidade ocorre primeiramente devido à fixação incorreta da amostra para ensaio de indentação instrumentada. Os dispositivos utilizados nos ensaios de setembro de 2003 até agosto de 2004, não fixavam a peça de modo a garantir o paralelismo da mesma. Mesmo assim, pela análise destes resultados inválidos, verificou-se que não há correlação entre a forma da curva e a data da realização do ensaio. Isto sugere que não houve envelhecimento do polímero no período de realização dos ensaios.

5.3 Dispositivo

Os dispositivos que fixavam a peça de modo parcial ou que apresentavam folgas mostraram-se ineficazes, pois não era possível encontrar a referência da peça.

As curvas apresentavam profundidades negativas tanto no carregamento como no descarregamento, conforme figura 4.4.

O ensaio realizado com o embutimento em anel de PVC com a resina bicomponente Durepóxi, provou ser o mais coerente, conforme mostra a forma da curva da figura 5.2, garantindo que a fixação poderia ser realizada sem alterações significativas da estrutura do adesivo por aquecimento durante a cura da resina.

O Durepóxi não compromete a estrutura do adesivo, pois em nenhum momento este entra em contato com a superfície do adesivo.

A reprodutibilidade das curvas resultantes do ensaio de indentação realizadas com o corpo-de-prova embutido em Durepóxi comprovam a eficácia no processo de embutimento.

5.4 Ensaio de indentação instrumentada

Visto o corpo-de-prova possuir pequenas dimensões (2,8 mm a 3,15 mm), o ensaio de indentação instrumentada se mostrou eficaz para estudos das propriedades mecânicas. A escolha da carga aplicada condiz com as normas ISO/FDIS 14577-1; ISO, 2002, 2002, que para profundidades maiores que 0,2 μm a força aplicada deve ser menor que 200 mN. A carga escolhida é de 150 mN e a profundidade máxima atingida é de 7 μm .

Por causa das dimensões do corpo-de-prova o ensaio foi realizado somente uma vez no meio da peça, depois o corpo-de-prova era retirado do embutimento, preparado metalograficamente e embutido para ser submetido ao ensaio de indentação instrumentada novamente. Isso garante que o material ensaiado não sofre influência do metal que envolve o adesivo, mas restringe a três o número de pontos determinados para a amostra. Isto certamente é um fator negativo do procedimento aqui desenvolvido, pois não permite uma análise estatística mais acurada. Deve-se considerar, entretanto, que o presente trabalho usa o desenvolvimento do ensaio para

fins de controle de qualidade na fábrica, desta forma, a consideração de ordem prática se sobrepõe à precisão estatística da medida.

5.4.1 Metodologia Franco Jr.e colaboradores

Nos resultados obtidos no ensaio de indentação instrumentada para tempo de fluência de 20 segundos usando a metodologia proposta por Franco Jr.e colaboradores⁹, o valor de módulo de elasticidade varia entre 1,90 GPa à 2,35 GPa tanto para a amostra no estado pré-curado quanto para a amostra no estado curado conforme figuras 4.11 e 4.12. O valor de dureza para as amostras no estado pré-curado conforme figura 4.13, variou ente 0,08 GPa a 0,11 GPa e para o estado curado variou entre 0,06 GPa e 0,11 GPa (conforme figura 4.14) .

Embora Franco Jr. e colaboradores tivessem obtido valores de módulo de elasticidade e valor de dureza condizentes com a literatura para alumínio AISI 316, um vidro, e outros materiais , com o ajuste de 52 % da curva de descarregamento, os mesmos resultados não foram obtidos neste trabalho. Houve uma grande dispersão de valores obtidos. Isso provavelmente se deve ao fato do método propagar erros de arredondamento na aplicação do algoritmo. Conforme Pintaúde e colaboradores¹⁰, a área de contato calculada através do método Oliver e Pharr³⁵ superestima os valores de módulo de elasticidade , isto se dá porque este método não leva em consideração o fenômeno “pile-up”.

5.4.2 Metodologia Pintaúde e colaboradores

Conforme a metodologia proposta por Gianakopolus e Suresh⁴⁴ (cálculos no anexo D) o adesivo Betamate 1496 tem a tendência de apresentar o fenômeno “sink in”.

Para todas as seis amostras no estado pré-curado foram obtidos valores de módulo de elasticidade de 1,0 GPa e valor de dureza de 0,03 GPa com excelente reprodutibilidade para diferentes intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d). Já os resultados obtidos para as amostras no estado curado apresentaram uma pequena variação, com as amostras 1 a 4 apresentando valores

idênticos ao caso pré-curado, e a s amostra 5 e 6 apresentando valores ligeiramente superiores, com módulo variando entre 0,8 GPa e 1 GPa e dureza de 0,04 GPa. A figura 5.3 apresenta as três curvas de carregamento e descarregamento obtidas para a amostra 5 com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de dois segundos. Nota-se que as curvas apresentam características muito distintas e “defeitos”, o que é incomum em comparação com as demais amostras. Mesmo eliminando a curva defeituosa da análise, os valores obtidos de módulo e dureza continuam superiores aos demais conforme tabela 4. A reprodutibilidade destes valores, entretanto, demonstra que eles são característicos desta amostra. A dispersão das curvas de carregamento e descarregamento, portanto, sugere que esta discrepância se deve antes às suas particularidades da amostra que às propriedades intrínsecas do adesivo. Fatores como uma falha no suporte no adesivo pela placa metálica (deslocamento) ou a presença de grandes poros sub-superficiais poderia afetar os valores medidos de dureza no sentido observado.

Figura 5.3: Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de 2 segundos.

Tabela 4 Valores obtidos para amostra 5 com intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de 2 segundos no estado curado segundo metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores.

Curvas	$h_f(\mu m)$	$h_{max}(\mu m)$	h_f/h_{max}	$S(mN/nm)$	$A_m (\mu m^2)$	$E(GPa)$	$H(GPa)$
1	4,624	9,22	0,5	0,06	3752	0,09	0,040
2	5,728	10,93	0,57	0,075	4673	0,81	0,035
3	4,146	8,14	0,51	0,08	3881	1,02	0,040

Conforme mostram os gráficos nas figuras 4.15 á 4.18, o intervalo de pontos na fase do descarregamento não afeta os resultados experimentais de valor de dureza e módulo de elasticidade.

5.4.3 Fluência de 40 e 60 segundos

A amostra 4 foi ensaiada com tempo de fluência 40 e 60 segundos. O critério de escolha da amostra foi o de disponibilidade de material para o ensaio (a amostra fornecida possuía comprimento maior que as demais). Mesmo assim este ensaio foi executado em uma amostra que já havia sido ensaiada inúmeras vezes e os resultados são baseados na média de apenas duas curvas.

Com o tempo de fluência de 40 segundos a amostra no estado pré-curado com tempo de descarregamento 2,0 e 2,5 segundos apresentaram valor de dureza de 0,05 GPa .

A figura 5.4 mostras as curvas resultantes do ensaio de indentação instrumentada. A curva 3 apresentou imperfeições na curva de carregamento e na curva de descarregamento e foi eliminada. Mesmo assim, o valor de dureza não mudaria, conforme pode ser observado na tabela 5. As outras duas curvas apresentam valor de dureza 0,05 GPa.

Os ensaios realizados para o intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) 2 e 2,5 segundos para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência 40 segundos, que apresentam valor de dureza 0,05 GPa, foram os últimos ensaios realizados na amostra 4 e pode ter ocorrido alguma alteração no

polímero pelos vários processos de preparação metalográfica na qual foi submetido, ou até o descolamento do polímero da parede da chapa, ocasionando um deslocamento do polímero no momento em que é aplicada a carga do ensaio.

Figura 5.4: Curvas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.

Tabela 5 Médias obtidas através das curvas do ensaio de indentação instrumentada obtidas segundo metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.

<i>Curvas</i>	<i>hf(μm)</i>	<i>hmax(μm)</i>	<i>hf/hmax</i>	<i>S(mN/nm)</i>	<i>Am(μm²)</i>	<i>E(GPa)</i>	<i>H(GPa)</i>
1	3,415	8,219	0,42	0,06	2789	0,09	0,05
2	3,755	8,482	0,41	0,06	2861	1	0,05
3	3,424	8,43	0,41	0,06	2874	0,94	0,05

Chudoba e colaboradores⁵⁰ concluíram que para diferentes materiais (vidro BK7, aço M12, níquel, alumínio, tungstênio e outros materiais metálicos), o tempo de fluência afeta a curva de descarregamento, afetando assim a profundidade máxima de indentação h_{max} usada para calcular o módulo de elasticidade. Por exemplo o vidro BK7, foi submetido a ensaio de indentação instrumentada com tempo de fluência de

0,1; 15; 30; 120 e 215 segundos, apresentando valores de profundidade máxima crescente. VanLandingham *et al*⁵¹ concluiu que o tempo de fluência afeta a porção inicial da curva de descarregamento e que observa-se um contínuo aumento da profundidade máxima de contato $h_{\max}$ durante a porção inicial do ciclo de descarregamento, em função desse contínuo aumento de profundidade. Segundo estes autores o ajuste da curva de descarregamento por uma equação do tipo potencial (equação 21) proposta por Oliver e Pharr³⁵, não se aplicaria para polímeros. No presente trabalho, não foi observado o aumento de profundidade no início da curva de descarregamento (vide figura 5.2) e não existiu problema em ajustar a curva de descarregamento pela lei potencial proposta por Oliver e Pharr³⁵. Evidentemente a profundidade de indentação varia com o tempo em um material visco-elástico, levando a uma dureza decrescente com o tempo de fluência. A tabela 6 apresenta os valores obtidos de dureza Martens definida pela ISO/FDIS 14577-1N; ISO, 2002⁴² pela equação 33, mostrando uma diminuição de dureza com o aumento da área.

$$HM = \frac{P_{\max}}{26,43.(h_{\max})^2} \quad (33)$$

Onde $26,43.(h_{\max})^2$ é a área superficial da impressão de dureza.

Tabela 6 Valor de dureza Martens calculada para o ensaio de indentação instrumentada para tempo de fluência de 20,40 e 60 segundos.

Amostra 4	$h_{\max}$ (nm)	A_s (m ²)	P (N)	HM (GPa)
Fluência 20 s	9312	2,29E-0,9	0,15	0,07
Fluência 40 s	9692	2,49E-0,9	0,15	0,06
Fluência 60 s	10777	3,06E-0,9	0,15	0,05

Os presentes resultados, entretanto, não foram capazes de identificar esta variação. Isto ocorre porque as metodologias adotadas consideram apenas a relação entre $h_{\max}$ e S na determinação da área de contato. Como as curvas de descarregamento se

deslocam aparentemente uniforme para profundidades maiores com o tempo de fluência crescente, isto leva a áreas similares e, portanto, as durezas similares.

5.5 Ensaio térmico de DSC

O ensaio foi também realizado para a amostra 4 no estado pré-curado retirado do corpo-de-prova e selado imediatamente, sem armazenamento do adesivo, a curva foi semelhante a da amostra no estado pré-curado.

Comparando as amostras pré - curadas com a mostra curada, observamos um pico endotérmico na temperatura de 68°C se forma para as três amostras. Comparando os gráficos qualitativamente, conclui-se que para a resina pré – curada e curada armazenada por 15 dias e para resina pré - curada ensaiada imediatamente após sua moagem, as curvas apresentam ser idênticas.

Assim o tempo decorrido entre o armazenamento do material não altera a estrutura da resina, ou seja, a resina não sofre influência do meio ambiente ou do ar.

5.5.1 Síntese dos resultados de indentação instrumentada e de DSC

Tanto os ensaios de indentação quanto no de DSC observa-se comportamentos idênticos nas amostras pré-curadas, curada e pré-curada sem armazenamento, portanto conclui-se pela comparação das três curvas que mesmo no estado pré-curado, o processo de cura já se completou.

6.0 Conclusões

Para obtenção de resultados coerentes no ensaio de indentação instrumentada é necessário garantir o paralelismo da peça, isto inclui cuidados com agentes que possam afetar diretamente os resultados a saber: preparação do corpo-de-prova e fixação da amostra.

A peça deve ser submetida a 10 dias de secagem após a preparação.

A análise da forma da curva obtidos após o ensaio de indentação instrumentada (figura 5.2) mostra que o corpo-de-prova embutido num anel de PVC e resina bicomponente Durepóxi é o mais eficaz.

Com metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores⁹ houve grande dispersão de valores, porém nenhuma correlação aparente pode ser determinada entre tempo de descarregamento ou posições da amostra na porta no estado curado e pré-curado.

Conforme observado nos resultados experimentais obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰, no estado pré-curado todas as amostras apresentam valores de módulo de elasticidade muito próximos, em torno de $1,0 \pm 0,1$ GPa, independentemente da posição na porta ou do intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d). Já no estado curado observa-se uma diferença significativa dos valores de módulo de elasticidade para amostra 1 a 4 (primeiro grupo, com $E=1,0 \pm 0,1$ GPa) e 5 e 6 (segundo grupo, em que algumas amostras apresentam $E=0,8 \pm 0,1$ GPa), que são pré-curadas na parte inferior da porta. Em relação ao valor de dureza o primeiro, as amostras no estado curado e pré-curado apresentam o mesmo valor de dureza de 0,03 GPa, somente o segundo grupo apresenta valor de dureza 0,04 GPa no estado curado. Os resultados seguindo o procedimento Pintaúde e colaboradores¹⁰ são reprodutíveis e apresentam dispersão significativamente menor em relação ao procedimento de Franco Jr. e colaboradores⁹, portanto, este procedimento deve ser adotado para a análise do resultado.

A análise qualitativa do ensaio térmico pelas as curvas obtidas no ensaio térmico de DSC mostra que as curvas da amostra no estado pré-curado e curado são idênticas .

Conclui-se que o processo de cura já se completou na amostra denominada pré-curada.

Com os resultados obtidos no ensaio de indentação instrumentada pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ baseados nos resultados de dureza de 0,03 GPa e módulo de elasticidade de 1 GPa tanto para as amostras no estado pré-curado como no estado curado e com os resultados obtidos através do ensaio térmico de DSC, conclui-se que o material, conclui-se que o material no estado pré-curado já atingiu as máximas resistências mecânicas e térmicas e já está curado.

Os valores de dureza e módulo elasticidade obtidos pela metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores¹⁰ apontam para uma possível ausência de relação entre tempo de fluência o valor de dureza e módulo de elasticidade do adesivo.

Entretanto deve-se considerar que os dois procedimentos são incapazes de identificar o aumento da área de contato que provém do aumento de profundidade de penetração $h_{\max}$ com tempos de fluência crescentes, pois se baseiam na forma da curva de descarregamento. Os procedimentos, entretanto, permitem definir uma “dureza” independente do tempo para o polímero. O que é conveniente para fins de controle de qualidade industrial.

Conclui-se que o ensaio de indentação instrumentada é adequado para a determinação do estado de cura do adesivo Betamate 1496 para fins de controle de qualidade de produção. Devendo o ensaio ser executado nas seguintes condições:

$P=150$ mN; tempo de carregamento= 0,5 segundo; tempo de manutenção à carga máxima (tempo de fluência “*creep*”)= 20 segundos; intervalo de tempo entre pontos na fase do descarregamento (Δt_d) de 2,5 s.

Com os resultados sendo analisados pela metodologia Pintaúde e colaboradores¹⁰ nestas condições, o polímero deve ser considerado curado se o valor de módulo de elasticidade for igual ou superior a 1 GPa, e o valor de dureza igual ou superior a 0,03 GPa.

Anexo A

Tradução do datashift do adesivo Betamate 1496, com informações químicas.

Tabela 7. Informações técnicas do adesivo Betamate 1496

Dados Técnicas do Adesivo Betamate 1496	
Base	Resina epóxi
Cor	azul
Densidade (23°C)	1,18g/ml /-0,03
Sólido contido	>99%
Viscosidade	500 Pas (40°C, 1s ¹)
Condição de cura	155°C/60min ou 170°C/30 min
Limite de resistência a tração(Din53 504)	32 MPa
Alongamento (Din 53 504)	15%
Módulo E(Din 53 504) de elasticidade	1600 MPa
Resistência ao cisalhamento (EN 1465) (25x10x0.2 mm) (CRS St 1203, 2mm,170°C/30)	30 Mpa
Resistência química	Muito boa
Preparação da superfície	Adesivo tolera contaminação de óleo na superfície, mas se a superfície apresentar um grande excesso de óleo deve ser retirado o excesso, porque muito óleo pode prejudicar a adesividade.

Ferramentas de aplicação	máquinas de aplicação com sistema de pistão
Limpeza	o material parcialmente curado pode ser removido com BETACLEAN 3510
Containers	Palhetes com 25 kg e 45 kg , cartuchos com 0,36 kg
Massa exotérmica	A análise térmica mostra que o material começa a reagir quando aquecido a 50° C ou acima, por isso o material deve ser permanecer longe de fontes de calor.

ANEXO B:

Montagem e Aplicação do Adesivo na Porta

A deposição do adesivo na porta do Polo Hatch é realizada utilizando a máquina hidráulica e pneumática Check-Mate 1000 CS&SST da marca Graco para bombeamento do adesivo.

Esta máquina de bombeamento é o primeiro contato que o adesivo tem depois de aberto o tambor, a colocação do tambor na máquina é feita de forma manual. A máquina possui um sistema pneumático para deslocar o cilindro.

No desenho do equipamento abaixo (figuraB1) foi utilizado um dosador de funcionamento hidráulico. O sistema dispõe de um agregado hidráulico para alimentação hidráulica, o comando do agregado hidráulico está montado no painel do sistema.

Figura B1: Layout do sistema de deposição do adesivo epoxi Betamate 1496.

A máquina Check – Mate juntamente com os tambores de adesivo Betamate ficam localizados dentro de uma cabine climatizada a temperatura de 22°C, por causa do comportamento tixotrópico do adesivo e para melhor fluidez do mesmo pela mangueira, os pratos da máquina estão aquecidos a uma temperatura de mais ou menos 30°C, assim o material é bombeado pela mangueira que também está aquecida a 30°C, o adesivo chega então a um reservatório, na qual a temperatura de aquecimento é 45°C, daí o adesivo prossegue até chegar no bico dosador, no bico a temperatura de deposição do material é de 60°C.

Figura B2: Pistola dosadora ADK 34XX com acionamento hidráulico.

O volume do adesivo depositado é em função da pressão aplicada e esta deve variar de 5 bar a 180 bar, o usado para aplicação do adesivo epoxi Betamate 1496 é 90 bar, assim o bico deposita o volume de 4,0 cm³/s.

Conforme a figura B2 acima do reservatório que está localizada acima do bico, existe em branco um aparelho branco chamado de régua dosadora que mede a quantidade de adesivo que vai sair, como bico é pneumático, existe uma agulha que conforme é aplicada a pressão a agulha levanta permitindo a saída do adesivo que já foi dosado pela régua.

Quanto a aplicação de adesivo pelo robô, deve se levar em consideração a distância entre o bico e a peça. A distância deve ser 1.5 vezes o diâmetro do bico aplicador.

O diâmetro do bico aplicador é 3,0 mm, assim temos que a distância entre o bico aplicador e a peça é : $\text{distancia} = 1.5 \times 3.0 = 4.5\text{mm}$.

Se o bico estivesse mais próximo da peça do que 4.5mm, a geometria do cordão seria danificada e o bico poderia bater na peça, e se o bico estivesse mais longe o adesivo seria depositado tremido, e pode ocorrer a não adesão por causa de excesso de óleo.

Outro parâmetro é a localização exata em que deve ser depositado o adesivo, se o adesivo não obedecer a cota de 5mm do lado esquerdo , quando for aplicada a força devido a grafagem, o adesivo não vai se espalhar para o lado direito, e se a cota de 8mm não for obedecida, o adesivo na hora da grafagem não sobe para ser depositado na parte superior da peça. O critério de aplicação do adesivo é exemplificado na s figuras B3 e B4.

Figura B3: Deposição do adesivo na peça.

O volume de material é muito importante, porque se for depositado uma quantidade excessiva de adesivo, este permanecerá depositada na parte da grafagem vazia e se depositado uma quantidade insuficiente, o adesivo e não se espalhara na parte superior da peça.

A medida de fechamento da grafagem : $2 \times B + A + 0.2$

Sendo 0.2 folga teórica de cola.

Figura B4: Medida das para deposição de adesivo na peça

Processo de Grafagem

Depois da aplicação do adesivo na peça, esta aguarda em uma placa de espera, depois a porta é colocada numa base e recebe o quadro interno, que é colocado por braço robótica, quando colocado, o adesivo espalha, então o robô leva as partes já unidas para um posto de retrabalho, na qual manualmente por meio de uma espátula é retirado o excesso que talvez aconteça com o espalhamento da cola. Depois da peça limpa, o braço robótica leva o conjunto para a grafagem, onde a peça é colocada num berço (um molde da própria porta), o sistema hidráulico é acionado e o berço sobe até a posição de pré grafagem, que dobra as abas à 45°, depois o sistema de pré - grafagem recua e sobe para a grafagem final de 0°, conforme exemplificado na figura B5.

Antes da grafagem as abas estão a 90°, não pode ocorrer o dobramento direto porque compromete a peça.

Figura B5: Material grafado.

Anexo C

Adonias R. Franco Jr e André P. Tschiptschin - 4º Relatório Científico FAPESP, agosto de 2002 (pp 20-23 e pp 24-37)

pp 24-37

2.6 – Calibração do equipamento de dureza (nanoindentação)

Os valores de dureza e de módulo de elasticidade dos revestimentos de *TiN* apresentados no *Terceiro Relatório Científico* estão superestimados. Os resultados daquelas medidas devem ser desconsiderados, embora pudessem algumas conclusões ter sido tiradas, pois todos os experimentos foram realizados com a mesma carga de ensaio.

O equipamento adquirido da *Helmut Fischer GmbH und Co* sob processo *FAPESP 94/3529-0*, devido provavelmente ao desgaste da ponta do penetrador, precisava ser recalibrado. O equipamento havia sido calibrado na Alemanha seguindo uma metodologia em que se considera apenas a *Dureza sob Carregamento* (HU), igual à apresentada por Weiler (Weiler, 1990) e Seitzman (Seitzman, 1996), usando uma lâmina de acrílico e outra de vidro soda-cal como padrões.

Correções baseadas apenas na dureza introduzem erros significativos nos valores de dureza e de módulo de elasticidade principalmente quando os ensaios são realizados com baixas cargas. Nos trabalhos de Weiler (Weiler, 1990) e Seitzman (Seitzman, 1996) pode-se verificar que o chamado “efeito do tamanho da indentação” – “*ISE effect*”) não é eliminado totalmente quando se faz uma correção baseada apenas na dureza.

Muitos autores como por exemplo Iost e Bigot (1996), Herrmann (Herrmann e al, 2000), Oliver, (Oliver, 2000), Bolshakov e Pharr (1998), Cheng e Cheng (1999) mostram que na maioria das vezes o aumento ou diminuição da dureza não passa de um artefato, decorrente de incertezas geométricas da ponta do penetrador ou empilhamento de material nas bordas do penetrador (efeito “pile-up”) que levam a uma subestimação da área de contato penetrador/amostra. A dureza de materiais de

engenharia pode variar sim com o tamanho da indentação, mas isso só em alguns casos especiais como, por exemplo: cerâmicas sensíveis à pressão, conforme pode-se ver nos trabalhos de *Giannakopoulos e Larsson* (1997) e Gubicza (Gubicza e al., 1997); e materiais metálicos (aços inoxidáveis, ouro, alumínio, entre outros) que tenham uma camada encruada gerada por trabalho mecânico, conforme pode-se ver nos trabalhos de Pethica (Pethica et al., 1983) e *Doerner e Nix* (1986).

2.6.1- Procedimento usado para determinação da função de área $A(hc)$ do penetrador

Para calibrar a ponta Vickers utilizou-se a metodologia proposta por Doerner e Nix, (Doerner e Nix, 1986) na qual o módulo de elasticidade do material é considerado constante e o seu conhecimento prévio não é necessário. *Oliver e Pharr* aperfeiçoaram essa metodologia e descrevem-na detalhadamente em artigo (Oliver e Pharr, 1992). Alguns pesquisadores como Seitzman (1996) e Trindade (Trindade e al., 1994) não conseguiram a convergência nos valores de E usando o método de correção O&P. Seitzman, que não conseguiu uma convergência satisfatória pelo método O&P, usou duas equações (“piecewise function”), obtendo dessa maneira uma função de área mais confiável. Nesse tipo de correção não se considera apenas uma equação para descrever $A(hc)$: $A(hc)$ é descrito por duas equações válidas para determinadas faixas de hc . Por exemplo, Seitzman representa $A(hc)$ por uma equação linear acima de 500nm e por uma equação potencial do tipo $A(hc) = kh_c^n$ para profundidades iguais ou abaixo de 500 nm. Dessa forma, Seitzman obteve uma calibração satisfatória comparada com a obtida usando uma função contínua.

Trindade (Trindade e al., 1994) e Antunes (Antunes e al., 2001) propõem um método de calibração denominado por eles *método linear*. Tanto nesses dois últimos trabalhos como no de Seitzman nota-se para baixas cargas de ensaio (valores de hc na faixa de 100-300 nm) a ponta do penetrador bem calibrada eliminando-se o efeito *ISE*.

Felizmente, no trabalho de calibração do equipamento da Escola Politécnica, conseguiu-se a convergência dos valores de módulo de elasticidade usando o método O&P. No entanto, o trabalho experimental pelo processo iterativo exigiu um esforço experimental considerável. Não foi fácil obter as constantes de ajuste, sendo testadas várias funções de área até se verificar qual delas satisfazia a condição *módulo de elasticidade constante com a carga de ensaio*. Uma rotina computacional foi desenvolvida para tornar mais rápido, automatizado, documentado e reproduzível o procedimento de implementação realizado durante calibração. Cabe destacar que essa rotina foi convertida em rotina de análise e está sendo muito útil para os usuários do equipamento.

Numa primeira aproximação, foi utilizado o aço P50 como material de calibração e cargas de 2,5; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200; 500; 750 e 1000 mN. O ajuste final das constantes da equação de área foi feito pela verificação das medidas de diagonal de indentação em microscópio óptico cobrindo indentações com diagonais na faixa de $\sim 3\mu\text{m}$ até $\sim 40\mu\text{m}$. Esse procedimento é parecido com o de Pethica (Pethica et al., 1983) que usaram microscopia óptica e MET (para as indentações com dimensões nanométricas). Foi usado somente um analisador de imagens acoplado a um microscópio óptico. Essa metodologia alternativa é diferente de algumas que podem ser encontradas na literatura, como nos trabalhos de Herrmann e al. (2000) e Antunes et al. (2002) que para a determinação e ajuste dos coeficientes da função de área usam um microscópio de força atômica.

No trabalho de calibração do equipamento da Escola Politécnica, o procedimento de ajuste das constantes consistiu em:

1. comparar os valores médios das diagonais de indentação determinados com o auxílio de analisador de imagens com os calculados pela equação de *Loubet e colaboradores* (Equação 2.18, Seção 2.3.5):

$$d = \beta \frac{S}{E_r} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

2. ajustar os coeficientes da função de área, tomando-se o cuidado em manter a condição $E=\text{constante}$ para todas as cargas de ensaio;

3. eliminar os termos desnecessários (últimos termos);
4. comparar os valores de módulo de elasticidade obtidos experimentalmente com os da literatura;
5. verificar se a função é válida para materiais de diferentes comportamentos elasto-plásticos.

Após todo o processo de calibração, foi obtida a seguinte função de área:

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{1/2} + 3150h_c^{1/4} + 3150h_c^{1/8} + 3150h_c^{1/16} + 3150h_c^{1/32}$$

Na próxima seção, esse procedimento está mais bem detalhado.

2.6.2 - Determinação dos termos da função de área

Considerou-se a área da base em função da distância à ponta do penetrador descrita por uma equação do tipo:

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + C_5h_c^{1/16} + \dots + C_8h_c^{1/128}$$

O processo de determinação das constantes da função de área se iniciou considerando o penetrador Vickers ideal:

$$A_c = 24,5h_c^2$$

Numa primeira etapa, foram usadas cargas bem altas (1000 , 750 e 500, 200 e 100mN). Foi traçado o gráfico área de contato penetrador/amostra em função de dh/dP (recíproco da rigidez de contato, geralmente chamado “compliance”, $C - C_f$), sabendo-se que:

$$A_c = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{(C - C_f)^2}$$

Figura 2.1 – Relação entre $(C - C_f)$ e $A^{-1/2}$. Observa-se que os dados são lineares e, quando extrapolados para $(C - C_f)=0$, pode-se determinar a constante C_1 que entra no segundo termo da função de área, dando início ao processo iterativo.

Considerando o módulo de elasticidade reduzido constante, o gráfico $C - C_f$ em função do recíproco da área de contato ($A^{-1/2}$) é linear, conforme se vê na Figura acima.

Figura 2.2 – Relação entre $(C - C_f)$ e $A^{-1/2}$ após convergência de E para um único valor.

Tomou-se o valor de 4730 como C_1 e das demais constantes da equação $C_2=C_3=C_4=C_5=C_6=C_7=C_8=C_1/2$. Com a aplicação de cargas mais baixas (2,5; 5, 10, 20, 30, 50 mN), esses valores foram repetidas vezes redefinidos.

Após longo processo de ajuste dos parâmetros da equação, a convergência entre os valores de E para todas as cargas usadas foi obtida para $C_1=5500$ e $C_2=C_3=C_4=C_5=2750$. Portanto, alguns termos da equação foram eliminados e outros tiveram os seus valores aumentados.

O ajuste final da função de área foi feito com o auxílio de um microscópio óptico com analisador de imagens, comparando os valores médios da diagonal com os previstos pela *Equação 2.18*, de maneira que a função de área mais representativa que satisfizesse toda a faixa abrangida (h_c de ~60~2500 nm):

$$A_c(h_c) \approx 24,5h_c^2 + 6300h_c + 3150h_c^{1/2} + 3150h_c^{1/4} + 3150h_c^{1/8} + 3150h_c^{1/16} + 3150h_c^{1/32}$$

As *Figuras 2.3 e 2.4* mostram a área de contato em função da profundidade de contato.

Figura 2.3 - Relação entre a profundidade de contato penetrador/amostra com a área de contato (projetada) determinada conforme procedimentos de calibração recomendado por Oliver e Pharr e de medidas de diagonal.

Figura 2.4- Profundidade de contato penetrador/amostra em função da área de contato (projetada) para baixas profundidades de contato.

2.6.3 - Verificação da função de área para outros materiais

A Figura 2.5 mostra que com a carga de 500mN e com a de 50mN os valores de módulo de elasticidade da alumina são iguais. Alguns valores reportados na literatura são 393 GPa (Zeng, 1996) e 375 (Giannakopoulos, 1997).

A Figura 2.6 mostra que o indesejável efeito do tamanho de indentação (“ISE effect”) foi eliminado. Nessa Figura, nota-se os valores de dureza da alumina, sem a devida correção, superestimados em cerca de 80% (obteve-se com carga de 300g em um equipamento de microdureza convencional dureza em torno de 1900 HV).

Figura 2.5 - Comparação entre os módulos de elasticidade da alumina determinados com duas cargas distintas (50 mN e 500mN).

Figura 2.6 - Comparação entre os valores de dureza da alumina determinados com três cargas distintas (50 mN, 500mN e 1000mN). Vê-se que o software do equipamento até mesmo para cargas mais altas superestima os valores de dureza do material.

A *Figura 2.7* compara os valores de dureza de um dos revestimentos apresentados no *Terceiro Relatório*. O valor obtido para esse revestimento está dentro da faixa de dureza em geral reportada na literatura: 1900-2600 HV², como pode-se verificar, por exemplo, nos trabalhos de Quinto (1988), Hedenqvist et al. (1990), Zlatanovic et al (1992), Höck et al. (1995) e Larsson et al (1996).

Figura 2.7. Dureza do filme de TiN (amostra D3N10P). Obs: a dureza na escala Vickers em geral corresponde aproximadamente 93- 95% da dureza HP. No caso, $HP = 26,11 \text{ GPa}$ corresponde a uma dureza na escala Vickers HV de $24,21 \text{ GPa}$ ou 2469 kgf/mm^2 .

A Tabela 2.7 mostra resultados de E obtidos experimentalmente para vários materiais concordando com os encontrados na literatura.

---

² Dureza característica do TiN, sem considerar o efeito do substrato.

Tabela 2.7 – Resultados de Dureza e módulo de elasticidade de materiais obtidos experimentalmente usando diferentes cargas de ensaio.

Material	HP (GPa)	HV (kgf/mm ²)	E (GPa)	Carga	E (GPa) Literatura
Al ₂ O ₃ (99,8%)	19,92±1,22 21,88 ± 1,55	1847±81 2028±135	378± 6 376 ± 27	500 50	E=375 (Giannakopoulos), 393 (Zeng)
WC-12%Co	16,32±0,92	1462±81	423 ± 12	500	420-600 Catálogo
TiN	26,11±1,29	2421±119	405±33	30	417 (111) Zhang 450 ±100 (Larsson)
Aço D2	7,31±0,76 7,37±0,69 7,45±0,68	632±65 638±60 650±59	202±7 206±7 202±6	50 100 250	207 (Antunes)
Aço H13	5,61±0,20 5,56±0,11	485±17 481±9	208±7 215±3	50 500	210
Aço inox 316 (superfície encruada)	3,56±0,19 2,80±0,09 2,75±0,15 2,64±0,08	312±16 242±8 238±13 228±7	188±8 189±9 195±8 196±8	20 50 500 750	192 (Tran) 195 (Leyland)
Alumínio (superfície encruada)	0,52±0,04 0,46 ±0,04 0,44±0,03 0,40±0,04	44,5±2 39,5±3 38±2 35±4	68,3±2 69,3±2 70,2±3 67,9±3	40 80 255 750	68,0 (Oliver & Pharr)

Au-12%Pt	2,22±0,16	194±14	81±4	100	77 (Craig)
Co-25%Cr	4,61±0,61 4,54±0,40	398±35 403±35	201±8 201±10	100 500	211 (Morris)
γ_N (austenita expandida)	15,12±1,33	1308±115	209±12	20	-
Vidro soda-cal	6,1±0,3	550±2	68	50	70 (Zeng)
Au fundido (99,98%)	2,45±0,12	217±11	77±6	10	77 (Craig)

A seguir, são comparados alguns resultados de medidas de diagonal em analisador de imagens com os calculados mediante a *Equação de Loubet e colaboradores*.

2.3 - Dureza Vickers X Dureza Plástica

A *Figura 2.11* mostra uma série de indentações realizadas a aproximadamente 5, 15, 25 e 35 μm da superfície de uma amostra de aço H13 nitretada por plasma. A *Tabela 2.8* compara os resultados de diagonal de indentação obtidos utilizando a *Equação 2.18* com os medidos com o auxílio de analisador de imagens.

Figura 2.11 - Indentações realizadas na camada nitretada de uma amostra de aço H13 (5% N₂, 42 minutos). Carga=50 mN~5,0 gf.

Tabela 2.8: Comparação de medições de diagonais feitas em analisador de imagens com as medições dessas mesmas diagonais usando a Equação 2.18. Para cada profundidade na camada nitretada do aço H13, esses valores correspondem ao comprimento médio de 20 diagonais de indentação. Carga de ensaio: 50 mN (~5 gf).

Distância à superfície nitretada (μm)	Diagonal média, μm (Equação 2.18)	Diagonal média, μm (Analisador de imagens)
~5	3,19 $\pm$ 0,07	3,20 $\pm$ 0,1
~15	3,80 $\pm$ 0,08	3,81 $\pm$ 0,1
~25	4,02 $\pm$ 0,06	4,00 $\pm$ 0,2
~35	4,04 $\pm$ 0,07	4,03 $\pm$ 0,2

A *Figura 2.12* mostra uma indentação Vickers realizada a 50 μm da superfície de uma amostra de aço P50 nitretada por plasma. A *Tabela 2.9* compara, para essa impressão, o valor de dureza (ou dureza plástica) determinado conforme procedimentos descritos nas seções anteriores com o da escala Vickers. Nessa Tabela, vê-se que a área de contato usada para determinação da dureza do material sempre é menor que a área usada na *Escala de Dureza Vickers*; daí sempre menores serão os valores de *Dureza HV* em comparação com os de *Dureza HP*.

Figura 2.12 – Indentação Vickers realizada na camada nitretada de uma amostra de aço P50. Composição da mistura gasosa, 80%-vol. de N_2 +20%vol. H_2 ; tempo, 9 horass; temperatura de nitretação, 490 °C.

Verifica-se que a *Expressão 2.18* dá uma boa estimativa da diagonal da impressão residual.

Tabela 2.9: camada de aço P50 nitretado (50 μm da superfície). Carga=1000 mN~102 gf.

Diagonal (μm)	Área (μm^2)	Dureza
	100,41 (de contato)	HP = 9,96 GPa
14,52 (Equação 2.18)	114,01 (escala Vickers)	HV = 8,95 GPa
14,3 (Analisador de Imagens)	110,27 (escala Vickers)	HV = 9,25 GPa

Tabela 2. 11: Aço H13. Carga=500 mN~51 gf.

Diagonal(μm)	Área (μm^2)	Dureza
	90, 45	HP= 5,53 GPa
13,78 ((Equação 2.18)	102,48	HV=4,87 GPa
13,65 (Analisador de Imagens)	100,47	HV= 4,98 GPa

A *Figura 2.13* mostra uma impressão que representa bem a média de vinte indentações realizadas em um aço inoxidável 316. Na *Tabela 2.12* são mostrados os resultados.

Assim como no caso anterior, verifica-se que a diagonal (projetada) da impressão residual medida em analisador de imagens se aproxima bem da prevista pela *Expressão 2.18*.

Figura 2.13: Aço inoxidável 316 (superfície encruada)

Tabela 2.12: Dureza do aço inoxidável 316 (encruado). Carga de ensaio: 500mN ~ 51 gf

Diagonal(μm)	Áreas (μm^2)	Dureza
	174,54	HP= 2,87GPa
19,12 (Equação 1.18)	197,19	HV=2,53 GPa
19,56 (analisador de imagens)	205,79	HV=2,43 GPa

Para uma amostra de alumínio, a *Tabela 2.13* compara os resultados de dureza obtidos de medidas de diagonais de indentação em analisador de imagens com os determinados usando a *Equação 2.18* e a *Figura 2.14* mostra a impressão correspondente.

Tabela 2.13: Dureza do Alumínio (superfície encruada). Carga de ensaio=255mN(~25gf).

Diagonal(μm)	Áreas (μm^2)	Dureza
	588,28	HP= 0,43 GPa
35,14 (Equação 2.18)	665,96	HV=0,38 GPa
34,65 (Analisador de Imagens)	647,46	HV=0,39GPa

Figura 2.14: Impressão residual Vickers numa amostra de alumínio. Carga de ensaio: 255 mN.

2.3.6. Dureza Universal (ou Dureza sob carregamento)

Com as informações das curvas de nanoindentação, também pode-se determinar dinamicamente a dureza sob carregamento (HU).

Pode-se levantar perfis de dureza sob carregamento desde a carga 0 até a carga máxima.

Para a determinação de **HU**, a área considerada não é a área de contato A_c penetrador/amostra, mas sim a área projetada associada à profundidade de indentação máxima ($h_s + h_c$). Portanto, essa área radial engloba a área de contato penetrador/amostra. Para materiais com baixa razão H/E ou de baixa recuperação elástica, ela é muito próxima da área de contato A_c . Mas para materiais com alto H/E, a área é bem mais ampla.

$$HU = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_{m\acute{a}x}} \quad (2.19)$$

A dureza HU pode ser determinada com a mesma expressão usada nos cálculos da dureza HP, mas em vez de ser h_c se usa $h_{m\acute{a}x}$ ($h_{m\acute{a}x} = h_s + h_c$). No exemplo da alumina, para carga igual à máxima ($P = 50 \text{ mN} = 0,05 \text{ N}$), a área será de $3.534.194 \text{ nm}^2$ ou $3,5341194 \times 10^{-12} \text{ m}^2$.

Logo:

$$\mathbf{HU = 14,14 \text{ GPa}}$$

2.4 - Solução de Sneddon (contato indentador cônico e rígido com uma superfície plana)

Considere **Figura A1**.

De acordo com a solução de Sneddon para o contato puramente elástico de um cone com uma superfície plana, a carga e a profundidade de penetração se relacionam:

$$P = \frac{\pi \cdot a}{2} E_r a \cot \alpha \quad (A1)$$

$$P = \frac{2E_r \tan \alpha}{\pi} h^2 \quad (\text{A4})$$

A inclinação do descarregamento elástico pode ser dada derivando a equação (A4):

$$\frac{dP}{dh} = 2 \frac{2E_r \tan \alpha}{\pi} h \quad (\text{A5})$$

Substituindo A5 em A4:

$$P = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} h \quad (\text{A6})$$

Com o alívio de cargas, a ponta do indentador se move ao longo da distância h_e e a borda de contato penetrador/superfície da amostra se move através da profundidade h_s , *Figura A1(a)*. Além disso, na carga máxima, $\cot \alpha$ é igual a h_c . O descarregamento “verdadeiro” ocorre ao longo da *linha BC*, *Figura A1(b)*. Mas não há informações suficientes para determinar h_s ao longo da curva de descarregamento.

No entanto, como a recuperação é elástica por toda a distância total h_e , então para $P=P_{\text{máx}}$:

$$h_e \text{ em } r=0 \text{ será igual a } hf; \text{ e} \quad (\text{A7})$$

$$h_e \text{ em } r=a \text{ será igual a } h_s \quad (\text{A8})$$

Feitas essas considerações, da *Equação A3*:

$$h_e = \frac{\pi}{2} a \cot \alpha' \quad (\text{para } r=0) \quad (\text{A9})$$

e

$$h_s = \left(\frac{\pi}{2} - 1 \right) a \cot \alpha' \quad (\text{para } r=a) \quad (\text{A10})$$

onde α' é um ângulo associado ao do indentador que leva em consideração a forma da impressão.

Desse modo, igualando as duas expressões acima e ajustando, obtém-se:

$$h_s = \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \right) h_e \quad \text{ou} \quad h_s = \left(\frac{\pi - 2}{\pi} \right) (h - h_f) \quad (\text{A11})$$

2.5 - Área de contato em função da profundidade de contato

Para um penetrador cônico ideal, com $\alpha=65,3^\circ$, a área projetada em função da profundidade é:

$$\begin{aligned} A(h_c) &= 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65,3^\circ \\ &= 24,5h_c^2 \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Para o penetrador piramidal ideal Vickers, o ápex (ângulo diagonal face a face, 2α) é de 136° . Portanto, o ângulo de inclinação da face β [$\equiv (180 - 2\alpha)/2$] vale 22° .

A área projetada em função da profundidade é expressa por:

$$\begin{aligned} A(h_c) &= (4/\tan^2 \beta) h_c^2 \\ &= 24,5h_c^2 \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

5 - Referências Bibliográficas

Antunes J.M., Cavaleiro A., Menezes L.F., Simões M.I. & Fernandes J.V - *Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter*. **Surface & Coatings Technology** **149** (1), pp. 27-35 (jan. 2002).

Archard J.F. - *Contact and rubbing of flat surfaces*. **Journal of Applied Physics** **24** (8), pp.981-988 (aug 1953).

Bambert M.J., Cooke; K.E., Mann, A.B. & Derby, B. – *Accurate determination of Young's modulus and Poisson's ratio of thin films by a combination of acoustic microscopy and nanoindentation* – **Thin Solid Films**, v. 398-399, pp. 299-305 (2001).

Batista J.C.A., Matthews A. & Godoy C. – *Micro-abrasive wear of PVD duplex and single-layered coatings*. **Wear** 142-144, pp. 1137-1143 (2001).

Bolshakov A. & Pharr, G.M. – *Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques*. **Journal of Materials Research**, 134(4), pp. 1049-1058 (apr. 1998).

Chaudhri M.M. - *A note on a common mistake in the analysis of nanoindentation data*. **Journal of Materials Research** 16 (2), pp. 336-339 (feb 2001).

Cheng Y.T. & Cheng C.M. - *Scaling relationships in conical indentation of elastic perfectly plastic solids*. **International Journal of Solids and Structures** 36 (8), pp 1231-1243, (mar1999).

Cho K.S & Lee, C.O – *The wear characteistics of ion-nitrided steel*. **Wear** 64, pp. 303-310 (1980).

Clayton D.B. & Sachs D.B. – *Reduction of "white layer" on the surface of nitrided componeents*. In: **The '76 Heat treatment**, Metals Soc., London, pp.1-6 (1977).

Craig R. G., Peyton F. A. & Johnson D. W. - *Compressive properties of enamel, dental cements, and gold.* **J. Dent. Res.**, 40(5), pp.936-945 (1961).

Doerner M.F. & Nix W.C – *A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments.* **Journal of Materials Research**, 1(4), pp.601-609 (jul/aug. 1986).

Fischer-Cripps A.C. – *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing.* **Vacuum**, 58, pp. 569-585 (sep. 2000).

Giannakopoulos E.A & Larsson, P-L. *Analysis of pyramid indentation of pressure-sensitive hard metals and ceramics.* **Mechanics of Materials** 25, pp. 1-35 (1997).

Gubicza J., Rozlosnik N. & Juhasz A. - Comment on "indentation size effect: reality or artefact?" **Journal of Materials Science Letters** 16 (23), pp. 1904-1905 (dec. 1997).

Hay J.C., Bolshakov A. & Pharr G.M. – *A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data* - **Journal of Materials Research**, v. 14 (6), pp. 2296-2305 (jun. 1999).

Hedenqvist P., Olsson M., Wallen P, Kassman A., Hogmark S. & Jacobson S. – *How TiN coatings improve the performance of high speed steel cutting tools.* **Surface and Coatings Technology**, 41, pp. 243-256 (1990).

Herrmann K., Jennett N.M., Wegener W., Meneve J., Hasche K. & Seemann R. - *Progress in determination of the area function of indenters used for nanoindentation.* **Thin Solids Films** 377-378, pp. 394-400 (2000).

Höck K, Leonhardt G, Bücken B, Spies H-J & Larisch B - *Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard-coated high alloy tool steels.* **Surface & Coatings Technology** 74-75, pp. 339-344 (1995).

Iost A. & Bigot R. – *Indentation size effect: Reality or artefact?*– **Journal of Materials Science** **31** (13), pp. 3573-3577 (jul. 1996).

Joslin D.L & Oliver W.C - *A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests.* **Journal of Materials Research**, 5(1), pp. 123-126 (jan. 1990).

Kadlec J., Hrubý V & Novák M – *Influencing properties of high-speed cutting steel, ion-nitrided and subsequently coated.* **Vacuum**, 41(7-9), pp. 2226-2229 (1990)

Karamis M.B. – *An investigation of the properties and wear behaviour of plasma-nitrided hot-working steel H13* - **Wear** 150, pp. 331-342 (1991).

Kassman A., Jacobson S, Erickson L., Hedenqvist P. & Olsson M. – *A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings* - **Surface & Coatings Technology** 50: (1), pp. 75-84 (dec 1991).

Kato H., Eyre T.S & Ralph B – *Sliding wear characteristics of nitrided steels* – **Surface Engineering** 10 (1), pp 65-74 (1994).

Khrushchov M.M.– *Principles of abrasive wear.* **Wear** 28, pp. 69-88 (1974).

Lancaster J.K. - *The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli.* **British Journal of Applied Physics**, 14 pp 497-509 (1963).

Larsson M, Hedenqvist P & Hogmark S – *Deflection Measurements as method to determine residual stress in thin hard coatings on tool materials* – **Surface Engineering**, 12 (1), pp 43-48 (1996).

Leyland A. & Matthews A. – *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nonocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. **Wear** 246, pp. 1-11 (2000).

Lightfoot B.J. & Jack D. H – *Kinetics of nitriding with and without white-layer formation* – In: **The 73rd Heat Treatment**. Conference organized by the Heat Treatment Committee of the Iron and Steel Institute – London, pp.59-65, (dec. 1973).

Loubet J.L., Georges, J.M., Marchesini, O & Meillee, G. – *Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO)*. **Journal of Tribology**, 106, pp 43-48 (jan. 1984).

Ma S, Li Y & Xu K – *The composite of nitrided steel of H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and effect of pre-nitriding* – **Surface & Coatings Technology** 137, pp. 116-121 (2001).

Michler T, Grischke M, Belwillogua K & Dimigen H – *Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti – C: H deposition on X20Cr13 ferritic stainless steel*. **Thin Solids Films** 322, pp. 206-212 (1998).

Misra A & Finnie, I – *Correlations between two-body and three-body abrasion and erosion of metals* - **Wear** 68, pp. 33-39 (1980).

Morris H.F - *Properties of cobalt-chromium metal ceramic alloys after heat treatment*. **J. Prosthet. Dent.** 62, pp. 426-433 (1989).

Oliver WC & Pharr GM – *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments* – **Journal of Materials Research**, 7 (6), pp. 1564 -1582 (jun. 1992).

Oliver WC - *Alternative technique for analyzing instrumented indentation data*. **Journal of Materials Research**, 16 (11), pp. 3202-3206 (nov. 2001).

Palmer J, Van Stappen M, D'Haen JD, Olieslaeger MM, Stals LM, Uhlig G, Foller M & Haberling E – *Influence of the presence white layers formed during grinding and wire-electro-discharge machining on PVD TiN coating adhesion*. **Surface & Coatings Technology** 74-75, pp. 162-167 (1995).

Perillo P. – *Mejora de la adherencia de recubrimientos duros sobre aceros en base a métodos de pretratamiento del sustrato por procesos de plasma*. **Tesis de Maestría**. Instituto Tecnológico Prof. J.A. Sábato/CNEA, Buenos Aires, 98p., (1998).

Pethica J.B; Hutchings R. & Oliver W.C. – *Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm*. **Philosophical Magazine A**, 48 (4), pp 593-606 (1983).

Pharr G.M. - *Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation* – **Materials Science and Engineering A** 253 (1-2), pp. 151-159 (sep 1998).

Pharr GM, Oliver WC & Brotzen FR – *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*. **Journal of Materials Research**, 7 (3), pp.613-617 (mar 1992).

Quinto DT- *Mechanical property and structure relationships in hard coating for cutting tools*. **J. Vac. Sci. Technol.A** 6(3), pp.2149-2156 (1988).

Rabinowicz E, Dunn LA & Russel PG – *A study of abrasive wear under three-body conditions*. **Wear** 4, pp. 345-355 (1961).

Rutherford KL & Hutchings IM – *A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems*. **Surface & Coatings Technology** 79, pp.231-239 (1996).

Rutherford KL, Bull SJ, Doyle ED, Hutchings IM. - *Laboratory characterisation of the wear behaviour of PVD-coated tool steels and correlation with cutting tool performance*. **Surface & Coatings Technology** 80 (1-2), pp.176-180 (1996b).

Rutherford K.L. & Hutchings I.M. - *Theory and application of a micro-scale abrasive wear test*. **Journal of Testing and Evaluation** 25: (2) pp. 250-260 (mar 1997).

Seitzman L.E. - *Mechanical properties from instrumented indentation: uncertainties due to tip-shape correction*. **Journal of Materials Research** 13 (10), pp.2936-2944 (oct 1998).

Sun Y & Bell T. - *Plasma surface engineering of low alloy steel*. **Materials Science and Engineering A**, 240, pp. 419-434 (1991).

Tran MD, Pouban J. & Dautzenberg J.H. - *A practical method for the determination of the Young's modulus and residual stresses of PVD thin films*. **Thin Solids Films** 308- 309, pp. 310-314 (1997).

Trezona RI, Allsopp DN, Hutchings IM - *Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test*. **Wear** 229 (1), pp. 205-214 (apr 1999).

Trindade A.C., Cavaleiro A. e Fernandes J.V.- *Estimation of Young's modulus and of hardness by ultra-low load hardness tests with a Vickers indenter*. **Journal of Testing and Evaluation** 22(4), pp. 365-369, (Jul. 1994).

Walkowicz J, Smolik J & Tacikowski J - *Optimization of nitrided case structure in composite layers created by duplex treatment on the basis of PVD coating adhesion measurement*. **Surface & Coatings Technology** 116-119, pp.370-379 (1999).

Walkowicz J, Smolik J & Miernik K - *Investigation of the influence of ion etching parameters on the structure of nitrided case in hot working steel*. **Surface & Coatings Technology** 116-119, pp.361-366 (1999).

Weiler WW - *Dynamic loading - a new microhardness test method*. **Journal of Testing and Evaluation** 18 (4), pp. 229-239 (jul 1990).

Zeng K, Söderlund E, Giannakopoulos EA & Rowcliffe DJ – *Controlled indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials*. **Acta Materialia**, 44 (1), pp. 1127-1141 (1996).

Zhang M & He J- *Ab-initio calculation of elastic constants of TiN* – **Surface & Coatings Technology**, 142, pp. 125-131 (jul. 2001).

Zlatanovic M, Gredic T, Popovic N & Begdanov Z – *Matching of TiN coating structures by plasma nitriding of substrates* – **Vacuum** 44 (2), pp. 83-88, (1993).

Zlatanovic M, Gredic T & Whittle T - *Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding*. **Surface and Coatings Technology**, 64, pp 35-41(1994).

Anexo D

Resultados do ensaio de indentação instrumentada pela metodologia Franco Jr. e colaboradores

Amostra 1

Tabela 8. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,457	0,591	5,127	0,569	8,58	0,521	0,6	0,1
1	7,144	0,485	4,717	0,456	8,267	0,472	0,57	0,1
1,5	8,028	0,879	5,639	0,89	9,059	0,89	0,62	0,1
2	7,502	0,6	5,037	0,603	8,589	0,57	0,59	0,1
2,5	7,152	0,125	4,75	0,082	8,231	0,118	0,58	0,1

Ac (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1513	0,235	2,31	0,9996	2,32	2,06	0,03	0,1	0,02
1390	0,188	2,37	0,9994	2,42	2,14	0,11	0,11	0,01
1757	0,381	2,49	0,99983	2,36	2,09	0,18	0,09	0,02
1532	0,235	2,45	0,9979	2,39	2,12	0,12	0,1	0,02
1389	0,047	2,42	0,997	2,51	2,23	0,03	0,11	0

Tabela 9: Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	Hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,614	0,446	5,208	0,099	9,012	0,842	0,58	0,08
1	8,269	0,648	5,748	0,516	9,422	0,614	0,61	0,1
1,5	7,967	0,07	5,506	0,086	9,195	0,16	0,6	0,09
2	9,026	1,83	14,540	1,450	19,51	1,95	0,65	0,1
2,5	7,356	0,05	5,215	0,02	8,401	0,05	0,62	0,1

Ac (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1578	0,746	2,03	0,9998	1,84	1,67	0,27	0,1	0,02
1854	0,285	2,39	0,999	2,04	1,81	0,09	0,08	0,01
1718	0,03	2,26	0,9999	2	1,77	0,17	0,09	0
877	0,88	2,26	0,996	1,92	1,7	0	0,07	0
1468	0,02	2,29	0,9986	2,52	2,24	0,13	0,1	0

Amostra 2

Tabela 10. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	Hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,801	0,38	5,231	0,29	8,994	0,44	0,58	0,09
1	7,728	0,12	5,446	0,97	8,942	1,32	0,57	0,09
1,5	7,978	0,87	5,372	0,65	9,174	0,1	0,59	0,09
2	7,151	0,29	4,824	0,2	8,315	0,2	0,58	0,1
2,5	7,359	0,17	5,045	0,64	8,391	0,17	0,6	0,11

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1650	0,15	2,37	0,9996	2,1	1,85	0,18	0,09	0,01
1637	0,5	2,35	0,9993	2,12	1,9	0	0,1	0,03
1732	0,36	2,4	0,999	2,1	1,85	0,4	0,09	0,02
1390	0,1	2,4	0,9983	2,33	2,1	0	0,1	0,01
1470	0,66	2,43	0,9998	2,55	2,2	0,06	0,1	0

Tabela 10: resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	8,651	0,41	5,916	0,21	9,981	0,15	0,59	0,09
1	8,751	0,46	5,9	0,371	9,948	0,5	0,59	0,09
1,5	8,876	0,64	5,246	0,52	8,832	0,91	0,59	0,09
2	8,469	0,84	5,628	0,58	8,635	0,88	0,58	0,1
2,5	8,114	0,19	5,602	0,27	9,221	0,25	0,61	0,1

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
2020	0,19	2,3	0,9996	1,71	1,51	0,22	0,07	0
2069	0,21	2,5	0,9991	1,86	1,65	0,14	0,07	0,01
1593	0,33	2,2	0,9992	2,15	1,91	0,28	0,1	0,02
1937	0,38	2,6	0,9978	1,97	1,7	0,02	0,08	0,08
1780	0,85	2,4	0,9988	2,17	2	0,15	0,08	0

Amostra 3

Tabela 11. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,356	0,27	4,908	0,16	8,509	0,25	0,58	0,1
1	7,469	0,89	4,861	0,96	8,608	0,86	0,56	0,1
1,5	7,436	0,01	5,173	0,09	8,545	0,1	0,6	0,1
2	7,83	0,21	5,366	0,1	8,911	20	0,6	0,1
2,5	7,18	0,84	4,856	0,59	8,371	0,79	0,58	0,1

Ac (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1470	0,69	2,34	0,996	2,29	2	0,05	0,1	0
1513	0,35	2,47	0,9993	2,29	2	0,02	0,08	0,08
1500	0,02	2,3	0,9989	2,35	2,1	0,01	0,08	0
1661	0,9	2,6	0,998	2,29	2	0,03	0,07	0
1400	0,49	2,24	0,9974	2,3	2,2	0,02	0,08	0

Tabela 12. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	8,433	0,291	5,702	0,315	9,697	304	0,59	0,1
1,0	7,545	0,381	5,119	0,381	8,72	381	0,59	0,1
1,5	6,945	0,81	4,972	0,14	8,148	48	0,61	0,1
2,0	7,45	0,76	5,172	0,91	0,72	41	0,59	0,1
2,5	7,527	5,24	5,134	0,15	8,62	85	0,6	0,1

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1923	0,13	2,37	0,9996	1,83	1,62	0,06	0,06	0
1545	0,145	2,3	0,999	2,19	1,9	0,1	0,1	0,01
1319	0,3	2,02	0,9992	2,35	2,1	0,03	0,11	0
1541	0,3	2,26	0,999	2,18	1,93	0,04	0,1	0
1536	0,21	2,34	0,9995	2,36	2,09	0,16	0,1	0

Amostra 4

Tabela 13. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,563	0,05	5,15	0,12	8,715	0,06	0,6	0,1
1	7,623	0,06	5,183	0,07	8,77	0,08	0,59	0,1
1,5	7,432	0,38	4,993	0,19	8,589	0,4	0,58	0,1
2	7,503	0,6	4,734	0,52	8,6	0,57	0,59	0,1
2,5	7,293	0,26	4,902	0,19	8,475	0,18	0,58	0,1

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1550	0,21	2,33	0,9993	2,23	2	0,03	0,1	0
1573	0,27	2,32	0,999	2,21	2	0,03	0,1	0
1500	0,15	2,33	0,9998	2,25	2	0,13	0,1	0
1532	0,24	2,76	0,9979	2,42	2,1	0,12	0,09	0,01
1439	0,92	2,42	0,9974	2,58	2,25	0,05	0,07	0,02

Tabela 14. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	8,165	0,46	5,685	0,35	9,328	0,61	0,61	0,08
1	8,232	0,46	5,66	0,394	9,473	0,44	0,59	0,09
1,5	7,914	0,07	5,456	0,09	90,99	0,02	0,6	0,1
2	7,632	0,03	5,185	0,05	8,846	0,08	0,59	0,09
2,5	8,136	0,14	5,626	0,16	9,312	0,17	0,6	0,1

Ac (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1807	0,203	2,33	0,9981	2	2	0,35	0,08	0,01
1807	0,203	2,32	0,9992	1,92	1,71	0,08	0,08	0,01
1697	0,28	2,30	0,9988	2,08	1,85	0,05	0,09	0
1578	0,13	2,26	0,9987	2,10	1,86	0,09	0,07	0
1791	0,6	2,23	0,9972	2,03	1,8	0,09	0,08	0

Amostra 5

Tabela 15. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,378	0,3	5,127	0,13	8,583	0,24	0,6	0,09
1	7,62	0,68	5,184	0,07	8,77	0,82	0,59	0,1
1,5	8,023	0,89	5,639	0,89	9,059	0,86	0,61	0,11
2	7,151	0,28	4,828	0,2	8,315	0,2	0,58	0,1
2,5	7,292	0,02	4,895	0,03	8,441	0,02	0,6	0,01

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1480	0,12	2,16	0,9996	2,18	2	0	0,1	0
1573	0,27	2,34	0,9999	2,21	1,96	0,04	0,1	0
1757	0,38	2,5	0,997	2,36	2,1	0,18	0,09	0,02
1390	1,09	2,25	0,9991	2,33	2,06	0,06	0,11	0,01
1445	2,3	2,3	0,9948	2,3	2,1	0,02	0,1	0

Tabela 16. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,351	0,5	4,691	0,55	8,812	0,59	0,53	0,08
1	7,223	0,71	4,686	0,13	9,036	0,35	0,52	0,06
1,5	7,371	0,26	5,267	0,41	8,685	0,2	0,61	0,09
2	7,005	0,26	4,648	0,43	8,104	0,23	0,57	0,1
2,5	6,967	0,45	4,534	0,51	8,086	0,5	0,56	0,1

Ac (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1471	2,15	2,15	0,9996	1,87	1,66	0,35	0,1	0,01
1423	1,8	1,84	0,999	1,5	1,3	0,14	0,11	0,02
1475	2	2	0,9985	2	1,8	0,02	0,1	0,01
1335	2,3	2,3	0,9956	2,5	2,23	0,02	0,11	0,01
1322	0,17	2,38	0,9948	2,5	2	0,23	0,11	0,01

Amostra 6

Tabela 17. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	7,4	0,12	5,121	0,12	8,606	0,76	0,6	0,09
1	7,58	0,3	5,239	0,35	8,76	0,28	0,6	0,1
1,5	7,169	0,47	4,8	0,31	8,349	0,78	0,58	0,1
2	7,779	1	4,229	0,2	8,515	1,09	0,6	0,1
2,5	7,427	0,43	5,182	0,4	8,566	0,19	0,6	0,1

Ac (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
1486	0,47	2,18	0,9995	2,18	1,93	1,93	0,1	0
1558	0,3	2,24	0,999	2,17	1,92	0,05	0,1	0,01
1403	0,28	2,41	0,99951	2,31	2,05	0,28	0,11	0,02
1639	1,15	2,23	0,9996	1,9	2,11	0	0,09	0,04
1499	0,17	2,26	0,9994	2,3	2,07	0,32	0,1	0,01

Tabela 18. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado curado.

tempo (seg)	hc (μm)	Desv pad	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	8,816	0,6	5,532	0,37	10,964	0,98	0,51	0,05
1	8,53	0,34	5,642	0,24	10,332	0,66	0,55	0,06
1,5	7,662	0,16	5,287	0,32	8,831	0,21	0,6	0,1
2	9,032	0,71	5,87	0,34	10,482	1,1	0,56	0,08
2,5	10,952	0,38	6,94	0,2	13,245	0,2	0,53	0,05

Ac (µm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)	Desv pad
2102	0,28	1,91	0,9971	1,05	0,93	0,23	0,07	0,01
1967	0,15	1,9	0,9997	1,31	1,16	0,29	0,08	0,01
1591	0,68	2,27	0,9995	2,17	1,9	0,13	0,09	0,09
2202	0,34	2,42	0,9979	1,56	1,4	0,4	0,07	0,01
3417	2,24	2,05	0,9988	0,96	0,85	0,5	0,06	0,04

Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada pela metodologia Pintaúde e colaboradores

Amostra 1

Tabela 19. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,084	0,57	8,581	0,52	0,59	0,1
1	4,849	0,4	8,475	0,43	0,58	0,1
1,5	5,555	0,89	8,851	0,98	0,61	0,1
2	4,943	0,58	8,589	0,57	0,59	0,1
2,5	4,641	0,11	8,231	0,12	0,57	0,1

$A_{\max}$ (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
5071	508	2,28	0,9997	1,14	1	0	0,03
4743	294	2,33	0,9992	1,5	1	0,04	0,03
5424	727	2,42	0,9982	1,16	1	0,06	0,03
4792	467	2,39	0,9982	1,17	1	0,01	0,03
4615	84	2,34	0,9969	1,19	1	0,01	0,03

Tabela 20. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 1 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,18	0,1	9,02	0,84	0,58	0,08
1	5,67	0,49	9,423	0,61	0,6	0,09
1,5	5,45	0,09	9,195	0,16	0,5	0,09
2	6,564	1,39	10,91	1,95	0,64	0,09
2,5	5,158	0,01	8,401	0,05	0,62	0,1

$A_{\max}$ (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4825	676	2,01	0,9988	0,94	0,92	0,11	0,03
5230	227	2,34	0,9991	1,08	1	0,02	0,03
5079	116	2,3	0,999	1,1	0,92	0,15	0,03
5997	262	2,19	0,9969	1,09	1	0,01	0,03
5447	0,37	2,22	0,9992	1,04	1	0,09	0,03

Amostra 2

Tabela 21. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,168	0,31	8,994	0,44	0,58	0,09
1	5,091	0,98	8,842	1,34	0,57	0,09
1,5	5,304	0,68	9,244	1,08	0,58	0,1
2	4,761	0,19	8,315	0,21	0,58	0,1
2,5	4,954	0,02	8,391	0,17	0,59	0,1

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4,781	0,98	2,34	0,9996	1,09	1	0,05	0,03
4,680	0,38	2,31	0,9994	1,15	1	0,13	0,03
4,833	0,16	2,34	0,9990	1,09	1	0,12	0,03
4,753	0,13	2,21	0,9990	1,12	1	0,04	0,03
5,045	0,24	2,37	0,9977	1,2	1	0,03	0,03

Tabela 22. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 2 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,836	0,05	9,981	0,32	0,57	0,09
1	6,030	0,19	9,948	0,73	0,57	0,1
1,5	5,180	0,510,51	8,832	0,92	0,59	0,09
2	5,532	0,01	8,635	0,08	0,58	0,1
2,5	5,458	0,31	9,221	0,26	0,59	0,1

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
5006	4,71	2,27	0,99970	1,02	1	0,03	0,03
5173	0,23	2,38	0,99983	0,97	0,07	0,03	0,03
4,962	0,52	2,21	0,9994	1,07	1	0,01	0,03
4962	0,8	2,54	0,9978	1,09	1	0,01	0,03
5067	3,0	2,36	0,9927	1,07	1	0,07	0,03

Amostra 3

Tabela 23. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	3,845	1,87	8,510	0,26	0,58	0,1
1	4,179	0,96	8,608	0,86	0,49	0,1
1,5	5,180	0,5	8,545	0,09	0,60	0,1
2	5,261	0,11	8,991	0,21	0,58	0,1
2,5	5,458	0,19	8,371	0,08	0,58	0,09

$A_{\max}$ (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4703	1,61	2,3	0,9995	1,15	1	0,01	0,03
3650	1,29	2,4	0,99961	1,14	1	0,03	0,03
5151	0,05	2,23	0,9989	1,11	1,1	0,01	0,03
5035	2,23	2,3	0,9977	1,12	1	0,02	0,03
4869	2,74	2,23	0,9944	1,13	1	0,02	0,03

Tabela 24. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 3 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,740	0,37	9,607	0,37	0,6	0,1
1,0	5,069	0,38	8,72	0,01	0,55	0,1
1,5	4904	0,13	8,148	0,05	0,6	0,1
2,0	5,121	0,08	8,72	0,04	0,6	0,1
2,5	5,066	0,17	8,682	0,01	0,59	0,1

$A_{\max}$ (μm ²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
5155	2,56	2,29	0,9996	1,15	1	0,01	0,03
4889	2,97	2,23	0,9994	1,11	1	0	0,03
5242	3,39	2	0,9987	1,05	1	0,07	0,03
4992	1,16	2,220	0,9998	1,10	1	0	0,03
5010,0	4,22	2,3	0,9997	1,1	1	0,01	0,03

Amostra 4

Tabela 25. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,129	0,02	8,715	0,06	0,59	0,099
1,0	5,107	0,06	8,770	0,08	0,58	0,097
1,5	4,916	0,19	8,589	0,4	0,57	0,095
2,0	4,943	0,57	8,6	0,57	0,57	0,098
2,5	4,806	0,18	8,341	0,2	0,58	0,1

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4892	1,75	2,25	0,9993	1,11	1	0,03	0,03
4907,83	3,55	2,29	0,9992	1,107	1	0,01	0,03
4851	2,30	2,3	0,9989	1,11	1	0,06	0,03
4792	2,23	2,23	0,9979	1,17	1,04	0,04	0,03
4814	2,39	2,39	0,9975	1,20	1,08	0,04	0,03

Tabela 26. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,601	0,37	9,328	0,61	0,6	0,093
1,0	5,597	0,37	9,473	0,44	0,6	0,09
1,5	5,385	0,08	9,099	0,01	0,60	0,09
2,0	5,122	0,05	8,846	0,08	0,59	0,09
2,5	5,474	0,11	9,312	0,17	0,59	0,09

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
5,218	0,08	2,31	0,9990	1,07	1	0,10	0,03
5035	0,34	2,27	0,9993	1,02	1	0,07	0,03
5065	0,40	2,26	0,9987	1,06	1	0,02	0,03
4857	1,18	2,22	0,9987	1,1	1	0,03	0,03
4998	0,03	2,31	0,9972	1,04	1	0	0,03

Amostra 5

Tabela 27. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,512	0,13	8,584	0,24	0,6	0,09
1,0	4,802	0,6	8,77	0,35	0,53	0,07
1,5	5,522	0,9	9,06	0,86	0,61	0,1
2,0	4,761	0,19	8,315	0,21	0,58	0,1
2,5	4,814	0,4	8,441	0,03	0,6	0,1

$A_{\max}$ (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4976	0,23	2,1	0,9992	1,04	1	0,02	0,03
4151	0,17	1,88	0,9998	1,09	1	0,07	0,03
5424	0,7	2,43	0,9988	1,16	1	0,05	0,03
4753	0,13	2,21	0,9990	1,12	1,	0,04	0,03
4743	0,2	2,25	0,9978	1,13	1	0	0,03

1

Tabela 28. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 5 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	4,675	0,54	8,813	0,59	0,53	0,08
1,0	4,802	0,07	9,037	0,35	0,53	0,07
1,5	5,177	0,3	8,658	0,2	0,6	0,1
2,0	6,568	0,2	8,104	0,23	0,54	0,1
2,5	4,443	0,53	8,086	0,51	0,57	0,1

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4150	0,5	2,14	0,9998	0,99	0,9	0,17	0,04
4151	0,17	1,88	0,9995	0,9	0,8	0,07	0,04
5170	0,45	1,88	0,9997	0,9	0,8	0,01	0,03
4635	0,54	2,31	0,9987	1,1	1	0,03	0,04
4414	0,47	2,32	0,9963	1,13	1	0,01	0,04

Amostra 6

Tabela 29. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado pré-curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	4,773	0,59	8,607	0,08	0,59	0,09
1,0	5,189	0,37	8,761	0,29	0,6	0,09
1,5	4,790	0,36	8,349	0,78	0,58	0,1
2,0	5,253	0,02	8,827	0,01	0,59	0,1
2,5	5,170	0,26	8,556	0,20	0,6	0,09

$A_{\max}$ (μm^2)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
4,979	0,3	2,13	0,9995	1,05	1	0,09	0,03
5075	0,4	2,21	0,9996	1,08	1	0,09	0,03
4817	0,21	2,25	0,9973	1,13	1	0	0,03
5101	2,7	2,41	0,9977	1,17	1	0,01	0,03
5263	1,7	2,25	0,9997	1,06	1	0,01	0,03

Tabela 30. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 6 no estado curado.

tempo (seg)	hf (μm)	Desv pad	hmax (μm)	Desv pad	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,547	0,43	10,964	0,99	0,51	0,05
1,0	5,608	0,26	10,332	0,67	0,53	0,06
1,5	5,229	0,02	8,831	0,22	0,47	0,09
2,0	5,785	0,31	10,482	1,12	0,55	0,08
2,5	6,764	0,18	13,246	0,47	0,53	0,07

$A_{\max}$ (μm²)	Desv pad	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	Desv pad	H (GPa)
3812	0,86	2	0,9985	0,8	0,7	0,01	0,04
4342	0,37	1,95	0,9982	0,8	0,7	0,7	0,03
4431	0,4	2,36	0,9998	1,07	1	0,11	0,04
443	4,2	2,36	0,9983	0,95	0,85	0,19	0,04
3992	0,58	2	0,9975	0,8	0,73	0,01	0,04

Amostra 4**Tempo de fluência de 40 segundos****Metodologia proposta por Franco Jr. e colaboradores**

Tabela 31. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.

tempo (seg)	hc (μm)	hf (μm)	h_{max} (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	8,189	5,555	9,367	0,6	0,10
1	8,148	5,362	9,358	0,57	0,09
1,5	9,051	6,525	10,200	0,64	0,10
2	6,660	3,624	8,350	0,43	0,07
2,5	7,072	3,868	8,727	0,44	0,07

Ac (μm²)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
1813	2,43	0,9997	2	1,8	0,08
1795	2,5	0,9996	2	1,75	0,08
2209	2,40	0,9983	1,9	1,6	0,07
1208	2,10	0,9999	1,7	1,5	0,12
1362	2,40	0,9999	1,6	1,5	0,11

Tabela 32. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 40 segundos.

tempo (seg)	hc (μm)	hf (μm)	h_{max} (μm)	hf/h_{max}	S (mN/nm)
0,5	8,119	5,548	9,335	0,54	0,10
1	8,901	6,094	10,284	0,60	0,08
1,5	8,507	5,506	9,876	0,56	0,08
2	9,060	6,232	10,400	0,6	0,08
2,5	8,469	5,808	9,692	0,6	0,09

Ac (μm²)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
1800	2,20	0,9902	1,6	1,8	0,06
2152	2,10	0,9955	1,6	1,45	0,07
1955	2,40	0,9993	1,7	1,5	0,06
2214	2,30	0,9986	1,6	1,5	0,05
1940	2,40	0,9992	1,9	1,6	0,08

Tabela 33. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no pré-curado com tempo de fluência de 60 segundos.

tempo (seg)	hc (μm)	hf (μm)	h_{max} (μm)	hf/h_{max}	S (mN/nm)
0,5	8,081	5,800	9,240	0,60	0,10
1	8,890	6,110	10,080	0,60	0,10
1,5	8,130	5,470	9,284	0,60	0,10
2	8,380	5,880	9,5556	0,60	0,10
2,5	8,002	5,035	9,500	0,50	0,08

Ac (μm^2)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
1796	2,20	0,9997	2,10	1,85	0,07
2135	2,50	0,9953	1,85	1,65	0,05
1790	2,50	0,9994	2,10	1,80	0,06
1895	2,30	0,9993	2	1,75	0,06
1733	2,25	0,9997	1,60	1,50	0,06

Tabela 34. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no curado com tempo de fluência de 60 segundos.

tempo (seg)	hc (μm)	hf (μm)	h_{max} (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	6,280	6,360	10,220	0,60	0,10
1	11,640	11,800	17,690	0,70	0,06
1,5	6,340	6,430	10,550	0,60	0,10
2	5,190	5,250	9,383	0,50	0,08
2,5	6,350	6,350	10,770	0,60	0,07

Ac (μm^2)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
2134	2	0,9995	1,65	1,5	0,05
6607	2	0,9989	1,65	1,6	0,02
2301	2	0,9997	1,60	1,45	0,05
1766	2	0,9997	1,75	1,53	0,09
2217	1,8	0,9849	1,20	1	0,07

Metodologia proposta por Pintaúde e colaboradores

Tabela 35. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 40 segundos.

tempo (seg)	hf (μm)	hmax (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,500	9,367	0,6	0,1
1,0	5,303	9,358	0,57	0,09
1,5	6,414	10,200	0,63	0,10
2,0	3,600	8,350	0,43	0,06
2,5	3880	8,727	0,44	0,07

$A_{\max}$ (μm ²)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
4982	2,39	0,9997	1,10	1	0,03
4660	2,44	0,9996	1,10	1	0,03
5725	2,33	0,9983	1,10	1	0,03
2825	2,07	0,9998	1,11	1	0,05
3070	2,18	0,9998	1,10	1	0,05

Tabela 36. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 40 segundos.

tempo (seg)	hf (μm)	hmax (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	5,083	9,603	0,50	0,07
1,0	6,100	10,280	0,60	0,08
1,5	5,430	9,876	0,55	0,08
2,0	10,40	6,113	0,60	0,08
2,5	5,490	9,690	0,60	0,09

$A_{\max} (\mu\text{m}^2)$	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
4120	2,04	0,9992	0,9	0,8	0,03
5090	2,30	0,9987	0,9	0,9	0,03
4420	2,35	0,9993	1	0,9	0,03
5000	2,27	0,9986	1	0,9	0,03
5100	2,30	0,9989	1	0,95	0,03

Tabela 37. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado pré-curado com tempo de fluência de 60 segundos.

tempo (seg)	hf (μm)	hmax (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
<i>0,5</i>	5,758	9,240	0,60	0,09
<i>1,0</i>	6,030	10,080	0,60	0,09
<i>1,5</i>	5,400	9,284	0,60	0,09
<i>2,0</i>	5,800	9,5556	0,60	0,09
<i>2,5</i>	5,000	9,500	0,50	0,07

$A_{\max} (\mu\text{m}^2)$	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
5612	2,20	0,9997	1,15	1	0,03
5176	2,50	0,9995	1,15	1	0,03
4900	2,40	0,9994	1,10	1	0,03
5340	2,30	0,9993	1,15	1	0,03
4080	2,20	0,9997	1,00	0,90	0,03

Tabela 38. Resultados obtidos pelo ensaio de indentação instrumentada para amostra 4 no estado curado com tempo de fluência de 60 segundos.

tempo (seg)	hf (μm)	hmax (μm)	hf/hmax	S (mN/nm)
0,5	6,277	10,220	0,60	0,08
1,0	11,630	17,690	0,66	0,06
1,5	6,300	10,550	0,60	0,08
2,0	4,60	9,383	0,50	0,08
2,5	6,500	10,770	0,60	0,07

$A_{\max}$ (μm²)	m	R	Er (GPa)	E (GPa)	H (GPa)
5454	2,10	0,9995	0,90	0,80	0,03
6310	2,20	0,9989	0,60	0,50	0,03
5210	2,30	0,9992	0,90	0,85	0,03
4520	2,10	0,9995	1	0,90	0,03
5255	2	0,9917	0,85	0,70	0,03

REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

---

¹ "Arnum, P. V. Adhesives Sticking Around for Moderate Growth . Disponível em:
<http://www.findarticles.com/of-o/mofup/24-258/683238/27print.jhtml>>
Acesso em : 28/03/2003

² Cotter J.L ; Hockney, M.G.D. "Metal Joining with Adhesives". International Metallurgical Reviews, 1974. vol 19. Review 183. pp.103-115

³ Higgins, A. Adhesive Bonding Aircraft Structures. International Journal of Adhesion & Adhesives. Vol.20 issue (5), (2000). pp.367-376.

⁴ Epóxi. Disponível em:
<www.revistadoplasticoreforçado.com.br/pr26/epóxi/epóxi2.htm.1 > Acesso em :
28/03/2003

⁵ Revisão das técnicas de colagem do plástico –. Plástico Industrial – Ed. Aranda – Ano III- nº 35, julho/2001 p. 76 – 89

⁶ BODY& CHASSIS. Disponível em:<<http://www.motorera.com/history/hist09.htm>> Acessado em: 7/10/2003

⁷ Dow Automotive. Betamate 1496 Informações técnicas. Catalogo técnico.

⁸ Lee, H.; Neville, K. H. Handbook of epoxy resins New York : Mcgraw-Hill, 1967
Cap. 5 Epoxy Resin curing mechanism. Pag 5-1 a 5-39

-
- ⁹ Franco Jr, A. R.; Pintaude G.; Sinatora, A.; Pinedo ,C.E.; Tschiptschin, A . P. Measuring Vickers Hardness and elastic moduli using depht sensing indentatation. Materials Research , vol.7. nº3. 2004
- ¹⁰ Pintaúde, G. Pintaúde, M.G. Schoen, C.G. Sinatora, A . Souza, R.M – A review of reverse analysis for mechanical properties extraction using instrumented vickers indentation. (no prelo)
- ¹¹ Dicionário Howaiss – Instituto da Língua Portuguesa Antonio Howaiss. Editora Objetivo . Rio de Janeiro . 1º Edição 2001.
- ¹² Canevarolo Jr, S.V. Ciências dos Polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1ª Edição. São Paulo: Editora Altiliber, 2002. 183p
- ¹³ Harper, A.C. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites. New York: McGraw-Hill 1992. Cap. 1., p. 1.1-1.100: Fundamentals of Plastics and Elastomers
- ¹⁴ Mills, N.J. Plastics Microstructure and Engineering Applications. London: Edward Arnold 2ºEd. 1993. Cap.2.,p. 31-51: Microstructure.
- ¹⁵ Bruni, C.V.T; Deanin, D.R. Recycling of cured Epoxy resins . In: Ray A. D, Labana, S.S. Bauer, R.S. Cross-linked polymers : chemistry, properties, and applications. Washington, DC : American Chemical Society, 1988. p.237-241
- ¹⁶ Callister Jr., William D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos 5º edição, 2002. p.589
- ¹⁷ Rodriguez,F. Principles of polymer system. New York: Hemisphere Pub. 3rd, pp.43-70: Physical States and transitions. 1989

---

¹⁸ Schweizer, K.S; Saltzman,E.J. Theory of dynamic barriers, activated hopping, and glass transition in polymers melts. Journal of Chemical Physics. Vol 121,n.4, july.2004

¹⁹ Mézard, M. Statistical physics of the glass phase. Physica A 306 (2002) p.25-38

²⁰ Padilha, F.A. Materiais de Engenharia Microestrutura e propriedades. Ed.Hemus, pp.251-269 : Propriedades mecânicas.1997

²¹ Khalackar, P.R; Chairman,E.I. Adhesives Bonding Metals. Welding handbook 8th American Welding Society,Miami , Vol.2. p.840-862, 1991

²²Galembeck, F.; Gandur, M. C. Cientistas explicam o fenômeno de adesão. Química e Derivados. Edição nº 393 de Maio de 2001. Disponível em : <www.quimica.com.br/revista/qd393/adesivo_tec1.htm> Acessado em 23/06/2001. Acessado em: 28/03/2003

²³ Scheneber. G.L Adhesive in the Automobile Industry. Handbook of Adhesives 3th vol.1, pp.729-735.

²⁴ Barnes, T. A.; Pashby, I. R. Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles: Part II — adhesive bonding and mechanical fasteners. Journal of Materials Processing Technology Vol.99 (1), march. p.72-79, (2000).

²⁵ Mano, E. B. Polímeros como Material de Engenharia. Sao Paulo : Edgard Blucher, 1991. p. 197 .

---

²⁶ Miles D.C; Briston J. H. Tecnologia dos Polimeros. São Paulo: Poligono , Ed. Da Universidade de São Paulo,1975. Cap. 6.,pag 105-125 : Resinas Epóxi.

²⁷ Epóxi. Disponível em: < <http://www.silaex.com.br>> no link : epóxi . Acessado em: 11/04/2005

²⁸ Adhesively Bonding Plastic Structural Components in Automotive Applications Disponível em:<http://www.dow.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=automotive/pdf/s/noreg/299-50555.pdf&pdf=true> Acesso em : 11/04/2005.

²⁹ The Dow Chemical Company. “Formulation with Dow Epoxy Resins”. Catálogo Técnico. Midland Michigan, 1976. pags 1-36.

³⁰ Navarro R.F., Fundamentos de Reologia de Polímeros. Educs Editora, Universidade Caxias do Sul 1997, Cap.4. p.121-152: Viscoelasticidade

³¹ Chawla, K.K.; Meyers, A.M. Elasticity and Viscoelasticity, Cap. 2 . Editora Prentice – Hall do Brasil, Rio de Janeiro 1999. pag57-108.

³² Murayama T. Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Material Science Monographs, Vol 1. Elsevier Publishing Company 1978, Cap.5. p.139-158: Dynamic Properties and Viscoelasticity.

³³ Machado, B.D.L; Mats, R.J. Análise Térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: Canevarolo Jr. S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros.São Paulo Altiliber Editorta, 2004 pp. 229 - 261.

³⁴ Pethica, J.B.; Hutchings, R.; Oliver, W. C. Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm. Philosophical Magazine A, 48(4), (1983)pp593-606.

---

³⁵ Oliver, W.C. Pharr, G.M - A new improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments- Journal of Materials Research, v.7(6), (jun.1992), pp. 1564 – 1582.

³⁶ Suresh, S. Giannakopoulos, A.E. A new method for estimating residual stress by instrumented sharp indentation. Acta Materialia v.46(16), (jun.1998), pp. 5755-5767.

³⁷ Giannakopoulos, A.E.; Larsson, P.L. Analisis of pyramid indentation of pressure – sensitive hard metals and ceramics. Mechanics of Materials v25 (1997)pp 1-3

³⁸ Van Landingham, M.R. Nanoindentation of polymers – Review of Instrumented Indentation. Journal Res.Natl.Inst.Stand.Technol.v.108 (2003), pp.249-265.

³⁹ Doener ,M.F.; Nix.W.C. A method for interpreting the data depht – sensing indentation instruments. Journal of Materials Research, v.1, n.4,pp 601-609, 1986.

⁴⁰ Low, I.M. Shi, C. G . Indentation Responses of Viscoelastic Materials. Journal of Applied Polymer Science, vol. 70, (jul. 1998)pp 2349-2352.

⁴¹ Pharr; G. M; Oliver ,W.C.; . Brotzen , F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. Journal Materials Research Society, vol. 7(3), (marc. 1992) pp 613-617.

⁴² ISO International Organization for Standartization . ISO/FDIS 14577-1 – Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and material parameter- Part1: Test method. Geneva, Switzerland, 2002.

---

⁴³ Franco Jr, A . R. Obtenção de revestimento Duplex por nitretação a plasma e PVD-TIN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13 . São Paulo: Departamento de Engenharia dos Materiais; Universidade de São Paulo, 2003. 178p. Dissertação de Doutorado em Engenharia de Materiais.

⁴⁴ Giannakopoulos A .E; Suresh. S. Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation. Scripta Materialia , v. 40 (10) pp.1191-1198, 1999

⁴⁵ Informação pessoal fornecida por Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön , em São Paulo, em 2005.

⁴⁶ Turi, A. E. Thermal Characterization of Polymers materials. New York : Academic Press, 972 p. 1981.

⁴⁷ Lapique, F.; Redford, K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin – International Journal of Adhesion & Adhesives 22 (2002) pag.337-346.

⁴⁸ Hay, J.L. Pharr, G.M. Instrumented Indentation Testing. ASM Handbook: Mechanical Testing and Evaluation. ASM International, Materials Park, OH. H. Kuhn and D. Medlin, (2000), Vol.8,10th. pp. 232-243.

⁴⁹ Standard Practice for Determining Permanent Effect of Heat on Plastics. Annual Book of ASTM Standards Plastics , ASTM Standards D794-82. Vol. 08.01.Plastics(1):C177-D1600, S(8).

⁵⁰ Chutoba, T.;Richter, F. Investigation of creep behavior under load during indentation experiments and its influence on hardness and modulus results. Surface and Coatings Technology 148 (2001) 191-198.

---

⁵¹ VanLandingham, M.R.; Villarrubia, J.S.; Guthrie Meyers, G. F.; Nanoindentation of Polymers: An Overview- Macromolecular Symposia, 167, Advances in Scanning Probe Microscopy of Polymers, (2001) 15-44.