

ESTUDO DA ADESIVIDADE DE MATERIAL COMPÓSITO EM SUBSTRATO  
DE AÇO PARA DUTOS

Rita de Cássia Oliveira Marcelino Afonso

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

---

Prof<sup>ª</sup>. Marysilvia Ferreira, D. Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ, - BRASIL

JUNHO DE 2004

AFONSO, RITA DE CÁSSIA OLIVEIRA  
MARCELINO.

Estudo da Adesividade de Material Compósito  
em Substrato de Aço para Dutos  
[Rio de Janeiro] 2004.

VIII, 124 p.29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Juntas Adesivas
2. Materiais Compósitos
3. Adesividade

I. COPPE/UFRJ    II. Título (série)

*À minha avó do coração Maria Thereza (in Memoriam)*

*“Saudade é solidão acompanhada. É quando o amor não foi embora, mas o ser amado  
já”.*

## **Agradecimentos**

- **A Deus**

*“ A esta força superior, por muitos denominada DEUS, que está presente em tudo que acontece”*

- **Aos meus pais Francisca e Nelson**

*“A vocês que trabalharam dobrado em função dos meus sonhos, não foram apenas pais, mas amigos e companheiros mesmo na hora em que meus objetivos pareciam distantes e inatingíveis. A vocês pais por amor e opção, hoje procuro entre as palavras aquelas que gostaria que seus corações ouvissem do meu, e só encontro uma simples e sincera: Obrigado, amo vocês!”*

- **A minha avó Thereza**

*“ Sua presença sempre se fará sentir, pois sou continuidade de seu brilho”*

- **Ao meu irmão Phillipe**

*Pelos momentos de dedicação e apoio nessa jornada, minha gratidão.*

- **Ao meu marido Fábio**

*“ Meu agradecimento por ter superado todas as vezes nas quais você teve se privar de minha companhia, mudar de planos repentinamente, ou mesmo quando o excesso de trabalhos conseguiu extrapolar sua paciência, agradeço pelos múltiplos papéis desempenhados: ora pai, ora irmão, mas sempre e acima de tudo, amigos”. Te amo.*

- **Ao meu pai, César**

*Obrigada pela fé em mim depositada, pela força que me foi dada, mesmo no silêncio e na ausência.*

- **Aos meus sogros e cunhados**

*A família que ganhei e me recebeu de braços abertos, meus sogros, Angelina e Ernesto, e a meus compadres Fabiane e Alexandre, obrigada pelo incentivo e por compartilharem o seu mais precioso tesouro comigo, meu afilhado, Víctor.*

- **Ao meu orientador, Prof.º Fernando Luiz Bastian**

*“Àquela pessoa que quando deveria ser simplesmente professor, foi mestre. Que quando deveria ser mestre, foi amigo e em sua amizade me compreendeu incentivou a seguir meu caminho”. Minha eterna gratidão e respeito.*

- **A Prof.ª Maysilvia Ferreira**

*“ A semente sozinha não pode transformar-se em árvore, mas com a água, o Sol, a terra, grande árvore será”. Obrigada pela confiança, apoio, críticas, conselhos e incentivo ao longo destes anos.*

- **A minha amiga Carla Marinho**  
*“Cada um que passa em nossa vida passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa só, leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo. Essa é a maior responsabilidade de nossa vida e a prova evidente de que duas almas não se encontram no acaso.” Valeu amiga, nas hora difíceis e alegres pude contar com você.*
- **Ao meu amigo José Maurício**  
*“ Tudo em nossa vida é passageiro. Mais cedo ou mais tarde uma onda poderá destruir ou apagar o que levamos anos para construir. E quando isso acontecer, somente aquele que tiver as mãos de outro alguém para segurar, será capaz de rir e começar”. Obrigada por todos momentos compartilhados, sem você a jornada teria sido muito mais difícil.*
- **Aos amigos Enrique, Wanderley, Márcia e Michelle**  
*“A amizade compreende as coisas que as palavras não podem expressar”. A vocês meu muito obrigada.*
- **Aos amigos e colegas, Roberto, Bárbara, Cíntia, Renata, Queiroz, Alexandre, Fabiano, Sílvia, André, Aline, Silvana, Regina, Andrés, Ledjane, Marcelo, Camila, Samuel**  
*“Amigo não chega na hora da colheita; vem e planta o trigo”. Valeu galera.*
- **Aos técnicos e funcionários do PEMM, Robson, Júlio, Néelson, Laércio, Alecir, Flávio, Cláudia, Elias, Bruno, Eliana e Paulo Menezes.**  
*“Nas coisas pequenas, mais que nas grandes, muitas vezes reconhecemos o valor dos homens”  
Obrigada pela ajuda na etapa experimental ou na solução de problemas burocráticos.*
- **Ao Prof.: José Stockler**  
*Pela imensa paciência e contribuição na confecção dos corpo de prova, meu muito obrigada a excelente pessoa e profissional.*
- **Ao técnico Flávio**  
*Pela indispensável ajuda na confecção dos dispositivos de colagem*
- **Enfim, a todos que da alguma forma contribuíram, incentivaram e tornaram mais agradável esta longa caminhada.**
- **Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.**
- **Ao CNPq, CNPq/CT Petro, FINEP/CT Petro, pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.**
- **À Agência Nacional de Petróleo (ANP), pela bolsa de estudos a mim concedida e pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.**

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA ADESIVIDADE DE MATERIAL COMPÓSITO EM SUBSTRATO  
DE AÇO PARA DUTOS

Rita de Cássia Oliveira Marcelino Afonso

Junho/2004

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A reabilitação de dutos devido a danos ambientais por métodos rápidos e baratos tem sido um desafio, principalmente porque a perda de espessura causada por corrosão é um tipo de defeito quase inevitável em dutos de transporte de petróleo e derivados. Dessa forma, o domínio de tecnologias para reparo de dutos corroídos é de grande importância para a redução de custos do transporte de hidrocarbonetos. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas, dentre elas, o reparo de dutos com compósitos, que consiste em envolver o trecho do duto corroído com material compósito. A caracterização da adesão e o estudo de técnicas para maximizá-la são de grande interesse científico, pois a eficiência do reparo dependerá da boa adesão entre o material compósito do reparo e o duto de aço. O objetivo deste trabalho foi estudar a aderência de um material compósito utilizado em reparo de dutos em um substrato de aço. Então, juntas adesivas metal compósito foram confeccionadas com diferentes tratamentos superficiais de acordo com as dimensões recomendadas pela norma ASTM D 5868-01, com diferentes espessuras de adesivos. As superfícies de fratura foram analisadas por microscopia ótica e classificadas de acordo com a norma ASTM D 5573-94. As amostras que apresentaram os melhores tratamentos superficiais foram submetidas ao envelhecimento higrotérmico para a avaliação da influência da absorção de água nas propriedades mecânicas das juntas adesivas. Os modos de falhas do sistema adesivo foram associados com as propriedades mecânicas obtidas nos testes de adesão.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ADHESIVENESS STUDY OF POLIMERIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL FOR PIPELINES REPAIR.

Rita de Cássia Oliveira Marcelino Afonso

June/2004

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The rehabilitation of pipelines due to damage caused by environmental factors with fast and low cost methods has been a challenge, mainly because corrosion is a type of defect almost inevitable in pipes. As a consequence, knowing a technology of pipe repair is very important to reduce costs of hydrocarbonates transportation. Many techniques are being developed, amongst them, the repair with composite materials that consists in involving the damaged pipe with the composite material. The characterization of the adhesion and the study of techniques to maximize it are of great scientific and technologic interest, because the efficiency of the repair will depend on the good adhesion of the composite material of the repair on the steel. The aim of this work was to study the adhesiveness of a composite material used in pipeline repair on a steel substrate. Hence, metal-composite adhesive joints were manufactured with different mechanical surface treatments with the dimensions recommended by the ASTM D 5868-01 standard, with different adhesive thickness. The fracture surfaces were analyzed by optical microscopy and classified according to the ASTM D 5573-94 standard. Specimens with the best surface treatments were submitted to hygrothermal ageing to evaluate the influence of the water on the mechanical properties of the joints. The fracture failure modes of the adhesive system were associated with the mechanical properties obtained in the adhesion tests.

## Índice

<b>Assunto</b>	<b>Pág.</b>
Capítulo 1 – Introdução.....	01
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica .....	05
2.1 – Materiais Compósitos .....	05
2.1.1 – Matriz Polimérica .....	06
2.1.1.1 – Resina Epóxi .....	08
2.1.2 – Compósitos Reforçados por Partículas .....	09
2.1.3 – Compósitos Reforçados por Fibras .....	10
2.1.3.1– Fibras de Vidro .....	11
2.1.4 – Fabricação de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Vidro (GFRP).....	12
2.1.4.1 – Laminação Manual .....	12
2.2 – Reparo de Dutos .....	13
2.2.1 – Corte e Substituição .....	15
2.2.2 – Dupla Calha Soldada .....	16
2.2.3 – Dupla Calha com Enchimento .....	17
2.2.4 – Reparo com Material Compósito .....	17
2.3 – Adesão .....	20
2.3.1 – Critério de Molhabilidade .....	21
2.3.2 – Acabamento Superficial .....	24
a) Limpeza .....	24
b) Tratamento Superficial do Aderente .....	25
b.1) Superfície Metálica .....	25
b.2) Superfície de Compósito Polimérico .....	25
2.3.3 – Teoria da Adesão .....	26
2.3.3.1 – Adsorção .....	27
2.3.3.2 – Ligação Química .....	28
2.3.3.3 – Interligação Mecânica .....	28
2.3.3.4 – Teoria da Difusão .....	30
2.3.3.5 – Teoria Eletrostática .....	31
2.3.3.6 – Teoria da Camada Fraca .....	32
2.3.4 – Rugosidade .....	
2.4 – Juntas Adesivas .....	33
2.4.1 – Classificação de Modos de Fratura em Juntas ....	41
2.5 – Envelhecimento de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica.....	42
Capítulo 3 – Metodologia Experimental.....	47
3.1 – Materiais e Métodos Experimentais .....	48
3.1.1 - Aderente Compósito .....	48
3.1.2 – Adesivo .....	51
3.1.3 – Aderente Metálico .....	52
3.2 – Metodologia .....	53
3.2.1 – Tratamento Superficial dos Aderentes .....	53
3.2.2 – Ensaios de Rugosidade.....	57



<b>Assunto</b>	<b>Pág.</b>
3.2.3 – Limpeza das Superfícies .....	59
3.2.4 – Colagem .....	59
3.2.5 – Ensaios de Cisalhamento .....	64
3.2.6 – Envelhecimento .....	69
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	72
4.1 – Medidas de Rugosidade.....	72
4.2 – Ensaios de Cisalhamento das Juntas Adesivas.....	81
4.2.1 – Modo de Falha das Juntas Adesivas .....	91
4.3 – Envelhecimento Higrotérmico .....	97
4.3.1 – Ensaios de Absorção .....	97
4.3.1.1- Análise Microestrutural do Adesivo Envelhecido .....	102
4.3.2 – Ensaios de Cisalhamento das Juntas Adesivas Envelhecidas .....	105
4.3.2.1 – Modo de Falha das Juntas Adesivas Envelhecidas .....	111
Capítulo 5 – Conclusões.....	113
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas .....	116

## **Capítulo 1 - Introdução.**

A estrutura de abastecimento de petróleo e derivados interliga através de várias modalidades de transporte três pontos distintos: fontes de produção, refinarias e centros de consumo. Destes três pontos apenas as refinarias poderão ter a sua posição influenciada, dando oportunidade ao estudo de alternativas de localização com base, principalmente, nos custos do transporte do petróleo até as refinarias e dos derivados aos centros consumidores.

Entre os meios de transporte utilizados, os oleodutos tornaram-se um meio de transporte preferencial tanto para atender ao abastecimento das refinarias como suprir a necessidade dos grandes centros de consumo de derivados. Diz a história que as tubulações já eram conhecidas como meio de transporte de líquidos desde a Antiguidade: os chineses com bambus, os egípcios e astecas em material cerâmico e os gregos e romanos empregavam tubos de chumbo. O primeiro oleoduto para transporte de hidrocarbonetos com 2" de diâmetro foi construído em ferro fundido, em 1865, e ligava um campo de produção à uma estação de carregamento de vagões a uma distância de 8 km na Pensilvânia, causando, então, a reação dos carroceiros que faziam este transporte. Em 1930 teve início o transporte de produtos refinados entre a Refinaria de Bayway, próximo à Nova York e a cidade de Pittsburg. Segundo alguns autores trata-se de um oleoduto pioneiro no transporte de derivados a grandes distâncias.

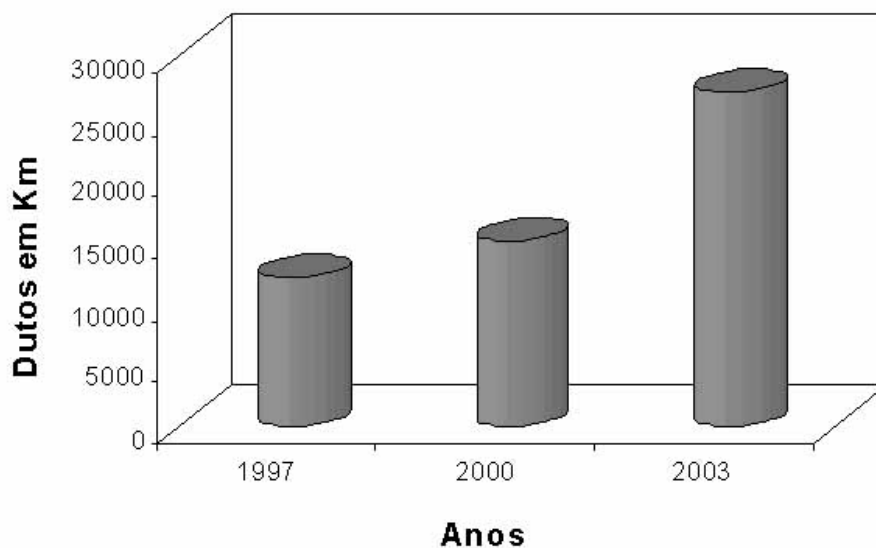
No Brasil, os primeiros oleodutos também estiveram ligados ao escoamento das fontes de produção. A primeira linha que se tem registro foi construída na Bahia, com diâmetro de 2" e 1 km de extensão, ligando a "Refinaria Experimental de Aratu" ao Porto de Santa Luzia e que recebia o petróleo dos "Saveiros-Tanques" vindos dos campos de Itaparica e Joanes, com início de operação em maio de 1942.

Atualmente o país produz cerca de 1,3 milhões de barris de petróleo por dia e aproximadamente 8,2 bilhões de metros cúbicos de gás natural por ano [1].

Na última década muitas tecnologias foram desenvolvidas com a finalidade de tornar ainda mais eficiente o transporte através de dutos, e com isso recursos consideráveis vêm sendo alocados nesta área. A informática possibilitou a utilização de várias simulações de condições operacionais, concorrendo não só para uma melhor qualidade do projeto, mas também para a redução do prazo de sua execução. Na construção também foram introduzidos alguns avanços que tem permitido o aumento da velocidade de sua instalação. O principal avanço tem sido na utilização, cada vez maior, de aços especiais, obtendo-se tubos mais resistentes e mais leves. A solda automática, dependendo de condições específicas, também tem sido utilizada. Os revestimentos plásticos e a sua aplicação em plantas junto aos fabricantes de tubos, também têm contribuído para uma melhor qualidade e rapidez na sua execução.

Com tanta tecnologia a malha dutoviária tem sido cada vez mais utilizada, mostrando-se extremamente adequada para o transporte de grandes volumes de petróleo e derivados. Em território brasileiro são mais de 400 dutos, o que equivale a mais de 25.000 Km (Figura 1.1) de extensão envolvidos na movimentação de produtos, e destes, 7.500 Km são oleodutos e grande parte concentrados na região sudeste.

No entanto, as linhas antigas, constituídas em sua grande maioria de aço, sofrem com os problemas causados principalmente pela corrosão ao longo dos anos, gerando perdas econômicas significativas. Na Petrobrás, em que mais de 40% da malha opera há mais de 20 anos [2], o domínio de tecnologia de ponta para reparo de dutos corroídos é de grande importância para a redução de custos no transporte de hidrocarbonetos.



**Figura 1.1 – Crescimento da Malha Dutoviária.**

Muitas são as técnicas de reparo de dutos danificados, onde cada uma delas possui características e dificuldades próprias de execução, sendo que, as técnicas usuais de reparo apresentam alguns problemas comuns como o difícil acesso ao duto corroído, a necessidade de remoção do solo e, conseqüentemente, a necessidade de parada operacional, que implica em um alto custo do reparo.

Novas técnicas de reparo também vêm sendo estudadas e a necessidade de reparos que associassem eficiência e baixo custo conduziu ao uso de materiais compósitos para o reparo de dutos. Trata-se de uma técnica relativamente nova que consiste em envolver o trecho do duto danificado com camadas de material compósito.

O reparo de dutos com material compósito tem demonstrado vantagens sobre outras técnicas de reparo devido a sua simplicidade de aplicação, reduzindo o tempo e o custo do reparo.

Neste tipo de reparo a aderência é um fator relevante, visto que deve-se garantir que haja perfeita aderência do material do reparo com a superfície externa do duto.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a aderência do reparo à superfície externa do duto, bem como alguns fatores que influenciam o comportamento da interface metal/compósito, como a espessura da camada adesiva que une esses dois materiais, o tratamento superficial dos aderentes e a exposição da junta à ambientes aquosos.

Juntas adesivas do tipo sobreposta simples foram confeccionadas, utilizando como aderente um material compósito de matriz polimérica reforçado por fibras de vidro, desenvolvido para reparo de dutos, unido por um adesivo de base epóxi a um aderente metálico, simulando o que seria a superfície externa de um duto a ser reparado. Dois tratamentos superficiais muito empregados na indústria foram utilizados no aderente metálico: o lixamento e o jateamento com granalha de alumínio, e cinco espessuras diferentes de adesivo foram testadas para cada tratamento superficial. As junta adesivas foram então submetidas à testes de cisalhamento padronizados pela norma ASTM D 5868-01. A junta otimizada, aquela que suportou maiores tensões cisalhantes com fratura final do tipo coesiva, foi submetida ao envelhecimento em água destilada a 60 ° C em diferentes intervalos de tempo: 24, 72, 120, 240 e 720 horas. Foi observado que as propriedades mecânicas das juntas e seus modos de falha são afetados pela absorção de água.

## **Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.**

### **2.1 - Materiais Compósitos.**

Os materiais compósitos desde o surgimento na década de 60, vêm aos poucos, substituindo materiais convencionais como metais e cerâmicos em aplicações de alto desempenho na indústria petrolífera, naval, aeronáutica e civil [3].

O termo material compósito é empregado para descrever um material final formado a partir da combinação de dois ou mais materiais dissimilares separados por uma interface.

As fases em um compósito apresentam funções diferentes, uma fase é denominada matriz, que envolve a segunda fase, também conhecida como fase dispersa ou reforço. Geralmente a matriz apresenta baixa resistência mecânica quando comparada aos reforços, sua função é auxiliar a distribuição da carga, manter os reforços na posição apropriada, além de mantê-los unidos e protegidos do meio externo. Seja qual for o tipo de matriz, esta fase deve apresentar algumas propriedades importantes, como por exemplo: boa adesão ao reforço, resistência ao calor, à fadiga, à umidade e resistência química. Já a fase dispersa confere rigidez e resistência aos materiais compósitos, e a sua geometria e orientação afetam a anisotropia do sistema.

Quando a matriz e o reforço são combinados, as propriedades dependem não só das propriedades dos dois materiais, mas das quantidades relativas de cada um, do tamanho e forma do reforço, de sua orientação em relação ao carregamento aplicado ao compósito e da interface reforço/matriz.

Os materiais compósitos podem ser classificados quanto a natureza da matriz em compósitos de matriz: metálica, cerâmica e polimérica. E podem ser também

classificados de acordo com a geometria do reforço em: compósitos reforçados por partículas, compósitos reforçados por fibras e compósitos estruturais [4].

O material compósito geralmente utilizado para reparo externo de dutos corroídos tem como matriz um polímero e fibras de vidro atuando como reforço da matriz polimérica.

### **2.1.1 - Matriz Polimérica.**

Os compósitos de matriz polimérica são candidatos potenciais para aplicações que requerem considerável resistência mecânica aliada a baixa densidade. Atualmente vêm sendo muito empregados devido ao seu baixo custo, boas propriedades e fácil fabricação.

Como o nome já diz, esta classe de compósitos utiliza como matriz um polímero, que são em geral, materiais com baixa ou nenhuma cristalinidade, constituídos de moléculas de cadeias muito longas com unidades químicas repetitivas, os “meros”, unidas por ligações covalentes.

Embora apresente muitas vantagens, o polímero, devido a ligação predominantemente covalente, é mal condutor de eletricidade e calor. Além disso, a exposição prolongada à luz ultravioleta e à determinados solventes podem causar a degradação de suas propriedades.

Os polímeros podem ser classificados em termorrígidos e termoplásticos de acordo com a mudança de seu comportamento mecânico e químico em função da aplicação de calor e pressão. Em geral, a escolha inicial da matriz recai em um sistema termoplástico ou termorrígido que podem ser produzidos por polimerização de condensação ou de adição. Esta classificação está relacionada com a configuração da cadeia polimérica, ou seja, como as cadeias estão dispostas no espaço. Dessa forma,

dependendo da configuração espacial de suas cadeias, os polímeros podem ser classificados em lineares, polímeros de ligações cruzadas (reticulado), polímeros ramificados e de rede tridimensional [5]. Tal disposição espacial das cadeias influencia diretamente nas propriedades finais do polímero.

Os polímeros lineares e ramificados apresentam propriedades semelhantes, como tornarem-se fluidos à altas temperaturas e dissolverem-se na presença de solventes [6]. São os polímeros ditos termoplásticos, aqueles que não apresentam ligações cruzadas, por isso amolecem com o aumento da temperatura, e quando utilizados para fabricação de compósitos fornecem um material de elevada tenacidade que pode ser processado a baixo custo, mas que não suporta temperaturas muito altas. Entre os termoplásticos mais usados como matriz polimérica destacam-se o polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), nylon, poliuretano (PU), poli éter-éter-cetona (PEEK), polisulfeto de fenileno (PPS) e polissulfona [7].

Já os polímeros de ligação cruzada resultam em uma rede tridimensional, que em muito dificulta o deslizamento de uma molécula sobre a outra na cadeia; característica essa que confere ao polímero certa dureza e rigidez [7]. Devido a esta propriedade, os polímeros de ligação cruzada não se tornam fluidos quando reaquecidos e podem até degradar na presença de solventes, mas não dissolvem. São os chamados polímeros termorrígidos, que formam ligações cruzadas durante o processo de fabricação e por isso são os mais usados na fabricação de compósitos e também por apresentarem baixo custo e facilidade de manuseio para o processo de fabricação do compósito. Os termorrígidos mais usados para matriz são as resinas poliéster, epóxi, fenólica e poliimida [7]. Apesar de um pouco mais cara que as resinas poliéster a resina epóxi vem sendo muito empregada na fabricação de materiais compósitos para reparo de dutos devido a suas excelentes propriedades.



### 2.1.1.1 - Resina Epóxi.

A resina epóxi é um polímero termorrígido largamente empregado como matriz em compósitos poliméricos e muito versátil por apresentar características importantes como baixa contração e boa adesão a vários substratos [8].

Um grupo epóxi é constituído de dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio. A resina epóxi mais simples e uma das mais utilizadas é formada a partir da reação do Bisfenol A com a epíclorohidrina originando o Diglicil Éter de Bisfenol A (DGEBA), cuja fórmula molecular pode ser vista na Figura 2.1.

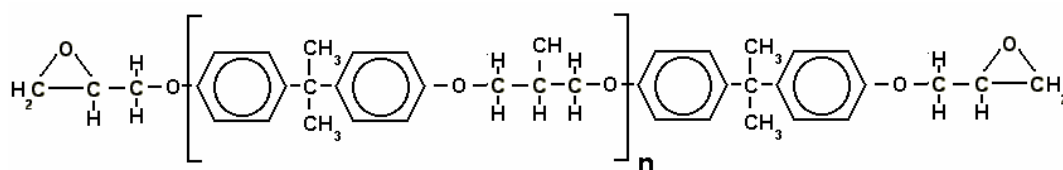


Figura 2.1 - Estrutura Química da Resina Diglicil Éter de Bisfenol A [9].

Os grupos epóxi são pontos terminais da reação de polimerização. Isto porque, o anel epóxi é uma estrutura altamente deformada, em que os ângulos das ligações C-O valem aproximadamente 60°, e são menores que o ângulo tetraédrico das ligações de carbono que vale 109,5°, ou que o ângulo de 110° das ligações oxigênio nos éteres de cadeia aberta e os átomos de carbono do anel, são ainda positivamente carregados devido à maior afinidade eletrônica do átomo de oxigênio, e todas estas características tornam o anel epóxi instável e favorecem sua abertura por diferentes tipos de compostos químicos. A abertura do anel produz ligações cruzadas que caracterizam a reação de cura e endurecimento da resina epóxi [10].

A composição básica de um sistema epóxi, inclui no mínimo dois constituintes diferentes: o polímero básico e o (agente de cura) endurecedor. E em função do composto químico usado na abertura do anel epóxi, o processo de cura pode se dar à altas temperaturas (200°C) ou a temperatura ambiente.

### **2.1.2 - Compósitos Reforçados por Partículas.**

Os compósitos reforçados por partículas podem ser constituídos de partículas dos mais variados tamanhos e formas, dispersas na matriz.

A distinção na classificação dos compósitos reforçados por partículas está baseada no mecanismo de reforço. O termo partículas “grandes” é usado para indicar que as interações matriz-partícula não devem ser tratadas a nível atômico ou molecular. Tais partículas de reforço tendem a restringir movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula, a matriz transfere parte da tensão aplicada para as partículas, que suportam uma fração da carga, ou seja a carga é suportada de forma partilhada entre partículas e matriz. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico é função de forte ligação na interface matriz-partícula [5].

A diferença entre compósitos reforçados por partículas “grandes” e compósitos endurecíveis por dispersão é o tamanho das partículas dispersas e suas concentrações volumétricas. Para compósitos reforçados por partículas “grandes”, o tamanho das partículas é igual ou maior do que 10 $\mu$ m e as concentrações ficam na faixa de 20% a 40% em volume. Devido a seu tamanho, a partícula não pode interferir nos deslocamentos da matriz e exibe um efeito de resistência restringindo hidrosticamente o movimento da matriz na região próxima a esta. A zona de influência de restrição ao

redor de cada partícula pode sobrepor ou interagir com outra partícula apenas ao longo de uma área muito limitada. Por isso é muito importante que as partículas sejam propriamente distribuídas e de tamanho uniforme [5].

Para compósitos endurecíveis por dispersão, as partículas são normalmente de diâmetros na faixa de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$  (10 a 100 nm). As interações matriz-partícula que conduzem ao endurecimento ocorrem a nível atômico ou molecular.

### **2.1.3 - Compósitos Reforçados por Fibras.**

O reforço do tipo fibra é o mais difundido e utilizado entre os reforços de materiais compósitos, seja na forma de fibras longas ou curtas, alinhadas ou não. Os materiais reforçados com fibras contínuas são os mais eficientes dentre os compósitos reforçados por fibras, no que diz respeito a rigidez e resistência ao longo do eixo das fibras.

A maior parte dos materiais, quando sob a forma de fibras, torna-se mais forte e rígido, corroborando a explicação para este tipo de reforço ser tão utilizado. Tal fato deve-se às seguintes características das fibras [5]:

- por apresentarem um diâmetro pequeno em relação a sua unidade microestrutural a probabilidade de encontrar defeitos no material (fibra) é menor.
- apresentam alta razão comprimento/diâmetro (razão de aspecto), que permite que uma grande fração da carga aplicada ao compósito seja transferida pela matriz às fibras.

- têm um alto grau de flexibilidade devido ao seu alto módulo de elasticidade e pequeno diâmetro.

Para aplicações em engenharia o interesse está voltado para as fibras denominadas avançadas que possuem alta resistência e rigidez combinadas com uma baixa densidade. Entre as fibras de uso de engenharia destacam-se as fibras de alto desempenho como fibras de carbono, fibras de boro, fibras orgânicas, fibras cerâmicas, fibras metálicas e as fibras de vidro, não ditas de alto desempenho como as outras mais nobres, porém não menos importantes; são as mais utilizadas como reforços em resina poliéster e epóxi, podendo ser apresentadas comercialmente sob a forma de mantas, tecido e rolos.

Na área de reparo de dutos, o tipo de compósito mais utilizado atualmente para reparo é o de matriz polimérica reforçado por fibras de vidro devido à sua rápida aplicação e manuseio e seu baixo custo.

#### **2.1.3.1 - Fibras de Vidro.**

As fibras de vidro podem ser classificadas de acordo com a composição química dos vidros a partir dos quais são fabricadas, assim, tem-se fibras do tipo: A,C,E,R e S. A composição básica de fibras comuns é a sílica com cerca de 50 a 70 % de  $\text{SiO}_2$ , e adições de óxidos como a alumina, óxido de boro, cálcio, sódio e ferro.

Ainda no processo de fabricação as fibras recebem um revestimento de ação protetora. Este revestimento é aplicado na forma de emulsão e é constituído por vários agentes que são decisivos na performance e qualidade da fibra de vidro [11], pois

promovem, entre outras coisas, uma melhor aderência fibra /matriz, protegem do desfibramento e rompimento, e também da abrasão provocada pelo contato das fibras umas com as outras. Um promotor de aderência muito usado é o silano.

#### **2.1.4 - Fabricação de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Vidro (GFRP).**

Os compósitos de matriz polimérica são largamente utilizados na indústria devido ao seu bom desempenho e baixo custo. Uma outra característica importante é a praticidade de fabricação, onde muitas são as técnicas empregadas para fabricação de compósitos de matriz polimérica reforçados por fibra de vidro. Dentre os processos de fabricação de compósitos de matriz termorrígida, pode-se destacar o processo de laminação manual ou *hand lay up*, o *filament winding*, a pultrusão, e os métodos com utilização de materiais na forma de “pre-preg” ou pré-impregnados.

O processo mais utilizado para fabricação de materiais compósitos de matriz polimérica é o denominado laminação manual ou *hand- lay-up*.

##### **2.1.4.1 - Laminação Manual.**

Este processo é ideal para fabricação de baixos e médios volumes de produção de artigos de grandes dimensões e de alta resistência. Este é um dos mais simples, de menor custo e mais antigos processos de fabricação de compósitos.

Em geral a laminação manual consiste na sobreposição de mantas e/ou tecidos de fibra de vidro que são colocadas no molde e impregnadas com resina por pincéis e roletes. A resina líquida recebe previamente a adição de agentes químicos especiais de cura que provocam seu endurecimento, sendo então combinada com as diferentes formas de fibras de vidro em um molde dando origem a uma peça final leve e resistente, na qual a resina desempenha a função de substrato e as fibras servem como reforço.

## **2.2 - Reparo de Dutos.**

A conservação e a manutenção de dutos são questões preocupantes para as companhias de petróleo. Um defeito que possa levar à um vazamento deve ser detectado antes que o vazamento ocorra e medidas preventivas devem ser tomadas para evitar perdas.

Um problema freqüente em dutos de transporte de gás e petróleo é a perda de espessura causada por corrosão [12]. A corrosão pode ser de origem externa, devido ao ambiente agressivo a que esses dutos estão expostos, muitas vezes até por falha na proteção catódica ou danos no revestimento de proteção, de origem interna, quando a corrosão ocorre principalmente devido à presença de água (salgada ou não) e outras substâncias corrosivas no material transportado, e devido a soldas quando a corrosão ocorre nas proximidades das soldas, problemas inerentes a soldagem.

Os tipos mais comuns de defeitos causados por corrosão, seja ela externa ou interna, são os pits e os alvéolos, que podem se apresentar isoladamente ou na forma de colônias.

Para cada tipo de corrosão existe uma técnica de inspeção apropriada que pode variar da inspeção visual aos raios X, correntes parasitas, técnicas acústicas, magnéticas e por ultra-som. Estes dois últimos são os métodos mais empregados para detectar a perda de material.

Nos casos de inspeção de dutos de grande extensão e acesso restrito, torna-se necessário o uso de um equipamento autônomo de inspeção capaz de percorrer todo o tubo medindo a espessura de suas paredes [13].

O equipamento que pode ser usado para o levantamento das áreas com perda de espessura em um duto é o *pig* instrumentado. Ele percorre toda extensão do duto empurrado pelo próprio fluxo do produto transportado, realizando medidas ao longo do duto, registrando as informações que serão utilizadas para avaliar a integridade do duto.

A utilização dos *pig's* instrumentados para a avaliação do grau de corrosão dos polidutos está crescendo no Brasil, mas a maior parte dos equipamentos usados nas inspeções emprega sensores magnéticos, que não possibilitam a determinação exata da profundidade dos alvéolos ou da redução de espessura causada por eles, e com isso, se faz necessário o uso de uma técnica não destrutiva para determinação precisa dos defeitos, como por exemplo o ultra-som [14].

Após a realização da inspeção com *pig*, os dados obtidos são aplicados em um método de avaliação estrutural que fornecerá um diagnóstico sobre a integridade do duto. Uma vez constatada na avaliação estrutural que a pressão permitida é menor que a pressão em que o duto está operando, é necessário fazer o reparo ou reduzir a pressão de serviço do tubo. Em alguns casos, como em dutos terrestres por exemplo, após a detecção e localização do defeito, faz-se a escavação do duto e medidas de espessura das paredes são realizadas e comparadas com os dados fornecidos pelo *pig*. Se as

medidas são divergentes, uma segunda avaliação estrutural é feita para decidir se há necessidade de reparar o duto.

Caso a opção seja pelo reparo, a etapa seguinte consistirá na escolha da técnica de reparo mais adequada, levando em conta as características do duto avariado e os recursos disponíveis.

Muitas são as técnicas de reparo de dutos, cada uma com sua peculiaridade de execução. Atualmente as técnicas convencionais mais utilizadas industrialmente são: o corte e substituição, o método de dupla calha e o de dupla calha com enchimento. Estas técnicas têm em comum as dificuldades encontradas com frequência para a realização do reparo, como o difícil acesso ao trecho avariado do duto, que muitas vezes está situado em local ermo, e a remoção do solo retirado pela escavação. Além disso, existem ainda alguns problemas subseqüentes que podem ocorrer como, por exemplo, a avaria de outras estruturas subterrâneas próximas durante a escavação (tubos de água, esgoto, etc), desocupação de território, repavimentação, etc.

Uma outra técnica mais recente utilizada em reparos é o reparo com material compósito, que tem muitas vantagens e vem ganhando cada vez mais adeptos [15].

### **2.2.1 - Corte e Substituição.**

Trata-se de um reparo que requer uma parada operacional, e o uso de soldagem para fixação do novo trecho o que, dependendo do lugar, pode se transformar em problema ao ter que deslocar os equipamentos necessários até o local. Esta técnica é indicada para trechos com corrosão severa; é um método bastante utilizado, embora cause inúmeros transtornos operacionais e logísticos [2].



### **2.2.2 - Dupla Calha Soldada.**

A técnica de dupla calha é comum para reparo ou reforços de dutos onde foram detectados perda de espessura ou vazamento de gás. Neste método de reparo, o duto, após ser lixado, é envolvido por luvas bipartidas feitas de material similar ao duto, que são soldadas longitudinalmente cobrindo todo trecho danificado sem deixar espaço entre o reparo e a superfície externa do duto danificado, podendo incluir ainda soldas circunferenciais nas extremidades, para selagem do reparo [2].

O emprego do método de dupla calha, ou luva bipartida pode modificar a resposta estrutural do duto, aumentando sua rigidez e originando zonas de alta tensão nas extremidades dos reparos. Assim, as distribuições de tensões na área da soldagem podem ser identificadas como pontos críticos do reparo [16].

Um método alternativo à utilização de luvas para reparo de tubulações em serviço é o depósito de metal de solda diretamente sobre a tubulação em operação. Este é um método bastante atraente por ser simples e direto, devendo ser especificamente utilizado para reparo de corrosão interna e externa onde a espessura remanescente seja de pelo menos 3,2 mm [17]. Outra vantagem é a de poder ser aplicado em regiões onde luvas bipartidas não podem, tal como trechos curvos e em acessórios em geral (flanges, conexões, conectores, derivações etc). Procedimentos específicos para aplicação desta técnica assim como as limitações existentes em termos de aporte térmico máximo, pressão máxima, diâmetro do eletrodo, etc estão sendo avaliados [17].

### **2.2.3 - Dupla Calha com Enchimento.**

Este método é muito semelhante ao descrito no item anterior. Da mesma forma, consiste em envolver o trecho danificado com luvas bipartidas, ou duas meias-canas que unidas por soldas ou parafusos formam uma luva com diâmetro maior que o diâmetro externo do duto. O reparo é realizado de forma que fique um espaço anular uniforme entre a luva e o duto. As luvas têm suas extremidades vedadas e o espaço anular é preenchido com injeção sob pressão de epóxi, ou outro material similar.

Nesta técnica, o reparo não necessita ser soldado ao duto, o que representa uma vantagem. Entretanto, exige a confecção de luvas com dimensões precisas e boa estanqueidade [2].

### **2.2.4 - Reparo com Material Compósito.**

Novas técnicas vêm sendo estudadas e a necessidade de reparos que associassem eficiência e baixo custo conduziu ao uso de materiais compósitos para a reabilitação de dutos. Trata-se de uma técnica relativamente nova que consiste em envolver o trecho do duto danificado com camadas de material compósito.

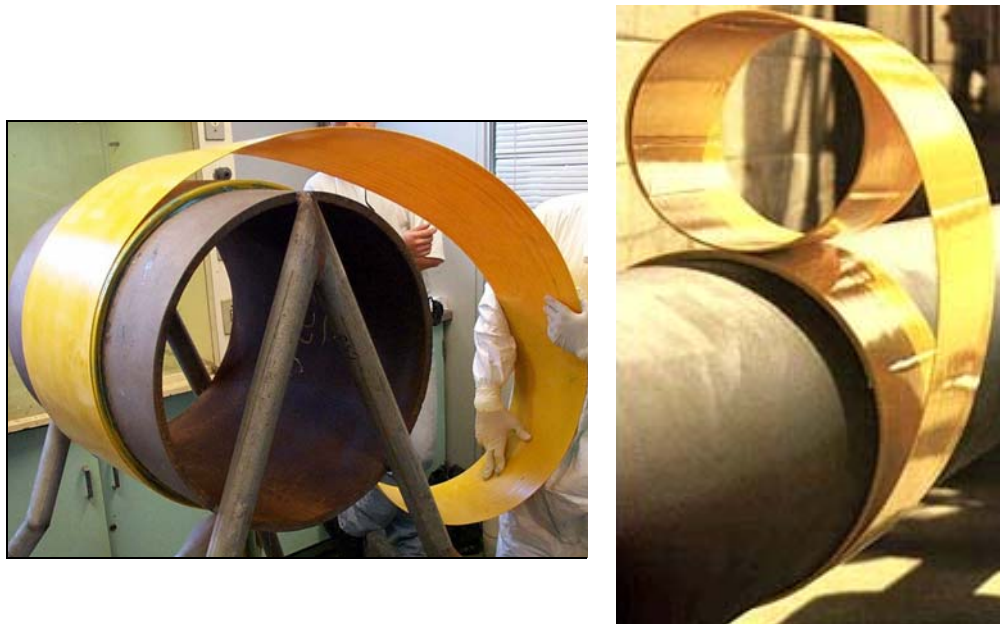
O material compósito atua como um revestimento protetor para tubulações enterradas ou submersas. A premissa do mecanismo de proteção é que o material atue como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo.

Nos dias atuais ainda não é possível encontrar um revestimento com 100% de eficiência [12], o ideal é o revestimento que atenda ao maior número de requisitos

possíveis, e os compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras de vidro estão nesta classe de revestimentos viáveis.

O compósito mais utilizado atualmente para reparo de dutos é o de matriz polimérica reforçado por fibras de vidro (FGRP), embora estudos comprovem [18] que outros reparos de compósitos, como por exemplo, os reparos com compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras de carbono (CFRP) e os reforçados por fibras de aramida (AFRP), suportem maiores tensões circunferenciais. Entretanto, a relação custo benefício é maior para os reparos de FGRP.

Existem dois métodos de aplicação de compósitos reforçados por fibras em dutos danificados. Um deles consiste na aplicação de seções pultrudadas com auxílio de um adesivo ao duto, ou seja, um compósito pré-fabricado é colado à seção danificada do duto. Este é um método apropriado para formas simples com superfícies regulares. A Figura 2.2 mostra um reparo deste tipo sendo executado, em escala experimental para testes.



**Figura 2.2 - Reparo por Compósitos, Seções Pré-Fabricadas [19].**

O segundo método consiste na laminação manual do compósito na superfície avariada do duto. O compósito é fabricado pelo método de *hand-lay-up* e ao mesmo tempo colado ao duto, ou seja, o duto é envolvido com camadas alternadas de resina e de fibras de vidro e após a cura, o reparo está pronto. Na Figura 2.3 pode ser observar este método de aplicação.



**Figura 2.3 - Reparo por Compósitos, Laminação *in situ*. [19].**

Os tipos de reparos em geral podem ser classificados de acordo com seu tempo de permanência ao longo da vida do duto em permanentes e provisórios. No caso de reparos permanentes, ou definitivos, como o próprio nome já diz, não precisam ser removidos e são mantidos até o fim da vida útil projetada para o duto, devendo ser entretanto inspecionados periodicamente a cada cinco anos [20]. Os reparos provisórios

devem ser removidos assim que houver possibilidade de se executar um reparo permanente, e nunca devem ser mantidos por mais de dois anos [20].

O conceito de reparo permanente ou provisório depende da norma a ser consultada, como por exemplo, a API 2200 [21], ASME B 31.8 [22], ASME B 31.4 [23] e CSA Z 662 [24]. A primeira considera como provisório o reparo em que a técnica de fixação do novo componente ao duto é do tipo mecânica ou que possa sofrer alterações pelas variáveis operacionais do duto. Nestes casos são recomendadas ações de monitoramento para permitir a operação até um momento em que um reparo mais seguro seja possível. Esta mesma filosofia é seguida pela ASME B 31.8 [22] e pela CSA Z 662 [24]. Por outro lado, a ASME B 31.4 [23], desde a versão de 1995, já admite o reparo por tira de material compósito como reparo permanente para corrosão externa, mostrando que este conceito ainda está em evolução, em função do avanço tecnológico do setor.

### **2.3 - Adesão.**

A união de materiais com uso de adesivos tem se tornado uma prática comum nos mais variados campos da engenharia. Dentre as vantagens deste tipo de união tem-se como principais a capacidade de unir materiais dissimilares com espessuras variadas, por serem dielétricos, ao unir materiais dissimilares não há corrosão eletrolítica e o fato de promoverem uma melhor distribuição de tensões, impedindo a concentração local de tensões presente, por exemplo, em soldas e rebites.

Embora as vantagens da união por adesivos sejam atraentes, algumas desvantagens limitam a utilização da técnica, uma das principais desvantagens reside no

fato de materiais poliméricos em geral, não suportarem altas temperaturas e seu emprego ser limitado também pela temperatura de transição vítrea.

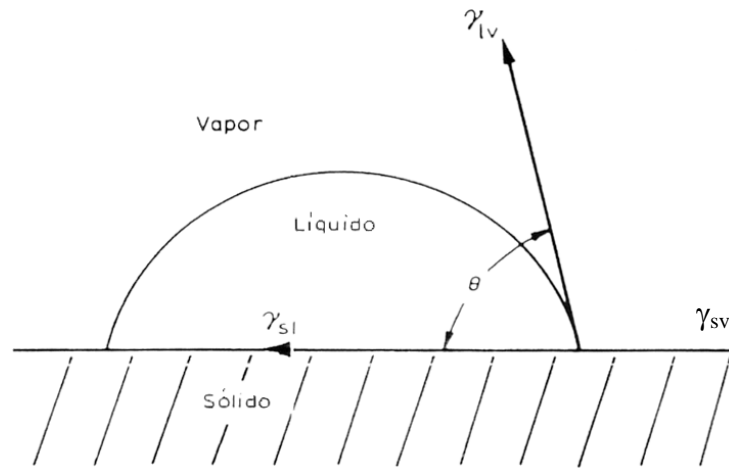
Para uma ligação adesiva efetiva, o adesivo precisa ser capaz de se espalhar sobre a superfície sólida do substrato e deslocar o ar e qualquer outro contaminante presente na superfície.

Dessa forma, para avaliar a combinação de um adesivo com um determinado substrato é necessário considerar critérios de molhabilidade, valores de energia superficial livre do adesivo e do substrato e examinar a cinética do processo de molhabilidade.

### **2.3.1 - Critério de Molhabilidade.**

O critério termodinâmico para alcançar a adesão máxima é determinado por duas propriedades superficiais principais: tensão superficial e energia superficial livre do sólido. A primeira pode ser determinada por diferentes métodos, e a energia livre, pode ser caracterizada pela tensão superficial crítica do sólido. Esta tensão crítica envolve medidas de ângulo de contato, descrito pelo ângulo da seção da gota do material líquido sobre a superfície em equilíbrio.

A molhabilidade pode ser definida como a capacidade do líquido molhar o sólido [25], e pode ser vista, quantitativamente, com referência a uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida, como na Figura 2.4.



**Figura 2.4 - Critério de Molhabilidade entre Sólido e Líquido [25].**

Quando três fases, como no caso da adesão, se encontram em uma interface existirá um balanço de tensões superficiais. A tensão superficial está associada à tendência do líquido em se contrair, formando gotas esféricas, causando uma força na superfície livre chamada de tensão superficial. A equação de Young define o equilíbrio das tensões superficiais entre o sólido, o líquido e o vapor, e é dada pela Equação (2.1) [25]:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Equação (2.1)}$$

Onde os termos  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lv}$  representam as tensões superficiais entre as fases adjacentes. E para que o líquido molhe espontaneamente o sólido deve-se ter  $\theta=0^\circ$ , e com isso:

$$\gamma_{sv} \succ \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Equação (2.2)}$$

Também é possível um líquido molhar e espalhar-se sobre a superfície do sólido mesmo quando  $\theta > 0^\circ$ , porém isto requer a aplicação de pressão ou força ao líquido para espalhá-lo sobre uma superfície sólida.

A rugosidade superficial de um sólido também afeta os valores dos ângulos de contato. Um fator de rugosidade foi introduzido na Equação (2.1), para levar em conta a contribuição da rugosidade na molhabilidade [26]:

$$\psi(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Equação (2.3)}$$

De maneira que  $\theta$  é o ângulo de contato e  $\psi$  pode ser calculado pela comparação dos valores do cosseno de  $\theta$  para superfícies rugosas e lisas, onde atribuiu-se  $\psi = 1$ , para superfícies perfeitamente lisas e  $\psi$  entre 1,4 e 2,2 para vidro moído [25].

O aumento da rugosidade para melhorar a molhabilidade do adesivo chega a ser intuitivo, mas é importante notar que uma rugosidade muito grande poderá contribuir negativamente no avanço do adesivo sobre o substrato, bloqueando a frente de avanço do adesivo, diminuindo a sua molhabilidade. Existe também uma relação entre a penetração do adesivo e a sua viscosidade, quanto menor a viscosidade, maior será a penetração [25].



### **2.3.2 - Acabamento Superficial.**

#### a) Limpeza.

Para que se forme uma camada adesiva eficiente torna-se necessário promover a limpeza da superfície que irá receber o adesivo. O aderente deve estar livre de contaminantes, como graxas e óxidos. Uma única camada molecular de contaminante pode impedir a molhabilidade adequada do adesivo ou levar a formação de uma camada de ligação fraca facilitando uma falha prematura da união [26].

Uma vez que a superfície está livre de contaminantes ela estará em equilíbrio com os contaminantes da atmosfera, que são os gases como o nitrogênio e vapor d'água. Estudos realizados [27], mostraram que algumas superfícies após serem limpas alcançam o equilíbrio com os contaminantes atmosféricos após cinco horas. Estes efeitos diminuem a difusão do adesivo e limitam o grau de contato interfacial.

No caso de metais, todos formam camadas de óxido que variam em espessura e estrutura dependendo do metal base e das condições de formação dos óxidos. Tal camada é, em geral, espessa e tende a dificultar os mecanismos de adesão metal-polímero. Observa-se que além da limpeza, a superfície do aderente metálico necessita receber tratamento prévio para fornecer uma ótima ligação com o adesivo.

## b) Tratamento Superficial do Aderente.

### b.1) Superfície Metálica.

Os metais para aplicação industrial são normalmente cobertos por camadas de contaminantes cujas propriedades diferem do metal original. Assim, antes de aplicar a resina epóxi ou qualquer outro adesivo ou revestimento, o substrato metálico deve ser limpo e pré-tratado para se obter uma superfície onde a resina possa aderir fortemente.

O tratamento superficial aumenta a resistência da ligação pela alteração da superfície do substrato de formas variadas, como por exemplo, aumentando a tensão superficial, aumentando a rugosidade da superfície ou mudando quimicamente a superfície do aderente. O aumento da rugosidade promove um aumento de área superficial que permite que o adesivo escoe para dentro e ao redor da irregularidade da superfície a fim de formar uma ligação mecânica. Já a mudança química da superfície, nos casos da união metal/compósito, promove uma ligação química entre as moléculas do polímero da matriz do compósito e a camada de óxido do metal na outra superfície aderente [28].

Para metais os tratamentos superficiais prévios mais utilizados são a abrasão associada com a limpeza com um solvente, jateamento com areia ou com esferas, ataques químicos, e anodização para o caso do alumínio.

### b.2) Superfície do Compósito Polimérico.

Estudos envolvendo compósitos poliméricos mostram [28] que muitos tratamentos superficiais têm sido utilizados, obtendo sucesso no aumento da tensão

superficial, aumento da rugosidade da superfície e na mudança química do substrato aumentando com isso a resistência da ligação e a durabilidade das juntas adesivas.

Para compósitos poliméricos o principal objetivo do tratamento antes do procedimento de adesão é aumentar a energia superficial do aderente o máximo possível, uma vez que para garantir a completa molhabilidade do adesivo a energia superficial do adesivo deve ser muito menor que a do aderente.

Os tratamentos mais usuais para compósitos poliméricos são a abrasão associada com uma limpeza com solvente, lixamento com lixas de alumina que, semelhante a abrasão, fornece ligações resistentes e duradouras para materiais termorrígidos mas mostram pouco sucesso com materiais termoplásticos [28],e ainda ataque químico, descarga corona, plasma e laser.

### **2.3.3 - Teorias da Adesão.**

Existem muitos tratamentos superficiais que podem ser aplicados nos aderentes para melhorar a adesão. Entretanto, os mecanismos de adesão até hoje não são bem entendidos, e muitas pesquisas têm sido realizadas para avaliar a contribuição de cada processo na adesão, mas nenhum mecanismo isolado foi identificado como responsável pela formação da ligação.

As teorias de ligação são seis [29]:

1. Adsorção Física.
2. Ligação Química.
3. Interligação Mecânica.
4. Difusão.
5. Eletrostático.
6. Camada de Ligação Fraca.

#### **2.3.3.1 - Adsorção.**

A teoria propõe que, uma vez que haja contato suficiente entre as moléculas superficiais do aderente e do adesivo, estes materiais tenderão a se ligar devido as forças presentes atuando nos átomos das duas superfícies. Estas forças são as de atração interfacial, que podem ser de vários tipos dependendo da particularidade natural do sólido; as mais comuns são as forças de Van der Waals que são classificadas como ligações secundárias, de origem física da mesma forma que as interações dipolo, e forças de dispersão (ou London). Com o contato pode ocorrer também a adsorção química e com isso podem ser incluídas as forças de origem química, como as ligações iônicas, covalentes e metálicas, classificadas como ligações primárias. Resumidamente, as forças podem ser interatômicas ou intermoleculares dependendo da natureza do aderente.

De acordo com esta teoria um fator importante é a molhabilidade do adesivo no aderente, uma vez que geralmente o sistema envolve um material sólido (aderente) e

outro líquido (adesivo). Assim o critério para uma boa adesão é essencialmente um critério de molhabilidade.

Assim, para que ocorra a adsorção física é necessário um contato íntimo entre as moléculas do aderente e do adesivo, isto porque as forças envolvidas são significativas somente para distâncias muito pequenas, sendo a maioria negligenciada além de poucos angstrôns.

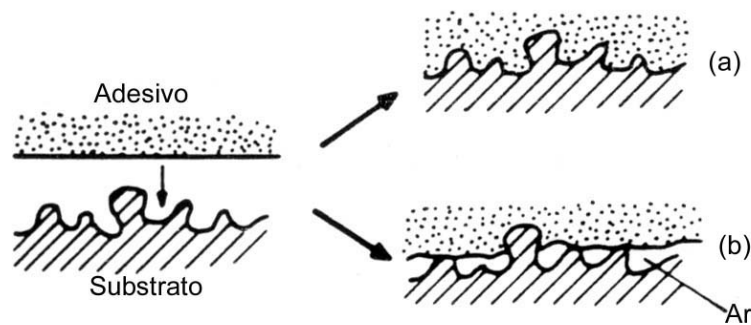
### **2.3.3.2 - Ligação Química.**

A teoria que defende a contribuição da ligação química na adesão enfoca a formação de ligações covalentes, iônicas ou pontes de hidrogênio entre o adesivo e o aderente e confunde-se com a teoria de adsorção, alguns autores preferem considerar as contribuições da ligação química na adesão como mecanismos de adsorção química.

Esta teoria pode ser ilustrada ao observar o sucesso dos produtos industriais denominados primers, que são líquidos poliméricos aplicados nos aderentes antes da aplicação do adesivo e que promovem um aumento da capacidade de adesão. Esse material tem terminações ativas [27] que devem tomar parte no processo de ligação levando a crer que primers quimicamente ativos melhoram a adesão e que a teoria da ligação química é válida.

### 2.3.3.3 - Interligação Mecânica.

De acordo com esta teoria, o adesivo deve preencher as irregularidades do aderente antes de se solidificar. A idéia da ligação mecânica para colagem é antiga e intuitiva, há um aumento da resistência da junta com o aumento da irregularidade da superfície aderente, seja ela efetuada por um processo mecânico ou químico. Promover irregularidades no aderente, além de aumentar a contribuição da interligação mecânica, cria uma superfície limpa, livre de óxidos e aumenta a área superficial a ser colada. Na realidade não é um mecanismo de adesão a nível molecular, é uma técnica para aumentar a adsorção do adesivo no substrato. A Figura 2.5 mostra o esquema deste mecanismo.



**Figura 2.5 - Influência da Rugosidade na Molhabilidade: (a) Boa molhabilidade e (b) Molhabilidade Insuficiente [30].**

A rugosidade em escala relativamente macroscópica, não promove uma boa aderência em estruturas coladas, que podem impedir a frente de avanço do adesivo.

Com técnicas mais sofisticadas observa-se que as melhores contribuições são das rugosidades em menor escala ou ao nível de micrômetros.

KINLOCH em [31] sugere que é necessário levar em conta não só o efeito da interligação mecânica, mas também o efeito químico interfacial, onde a componente química interfacial surge como duas vezes mais importante que o efeito da interligação mecânica. Contudo, segundo o autor, esta componente química pode ser removida pelo possível tratamento superficial a ser empregado ou pela seleção do tipo de adesivo ou aderente a ser colado, fazendo com que a contribuição da componente mecânica, devido a rugosidade, esteja presente de forma mais expressiva e influenciando a adesão.

#### 2.3.3.4 - Teoria da Difusão.

A teoria da difusão pode ser vista como uma forma de interligação mecânica que ocorre a nível molecular em polímeros [29]. Esta teoria foi proposta inicialmente por Voyutskii [31], e afirma que polímeros em contato podem interdifundir, de forma que a interface inicial desaparece, como mostrado no esquema da Figura 2.6.

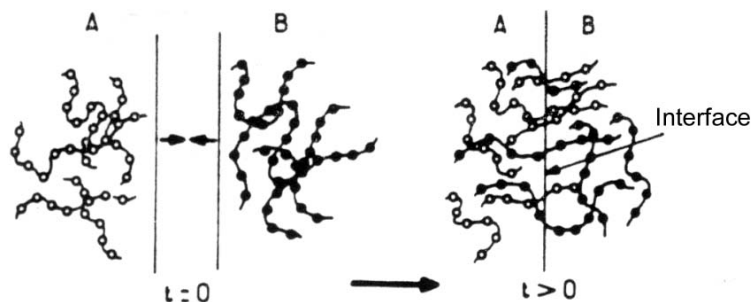


Figura 2.6 - Interdifusão Através da Interface [30]

Para que a interdifusão ocorra é necessário que dois fundamentos sejam satisfeitos:

- as macromoléculas devem ter compatibilidade ou seja devem ser mutuamente solúveis,
- as macromoléculas dos polímeros necessitam ter mobilidade suficiente, e conseqüentemente que a temperatura esteja acima da temperatura de transição vítrea.

Entretanto, poucos são os polímeros que podem ser considerados compatíveis, mesmo aqueles com estruturas químicas similares como o polietileno e o polipropileno, são incompatíveis [29]. Com isso, esta teoria aplica-se para ligações de polímeros do tipo borracha, onde as superfícies em contato com o adesivo são mantidas unidas por pressão, e na soldagem de polímeros termoplásticos por solvente, onde o papel do solvente é abaixar a temperatura de transição vítrea para abaixo da temperatura ambiente enquanto a interdifusão ocorre e posteriormente o solvente evapora.

Resumindo, esta teoria tenta relacionar a resistência do adesivo com a quantidade de polímero que foi difundido através da interface e tem como pré-requisitos a mobilidade das cadeias poliméricas e a solubilidade mútua dos aderentes e adesivo poliméricos envolvidos. Tais condições são mais facilmente encontradas em ligações polímero-polímero ou auto-adesão, e na soldagem por solvente já mencionada; nestes casos estudos mostram que o mecanismo de difusão contribui para a resistência do adesivo. No entanto, quando os materiais não são compatíveis, ou o polímero apresenta



ligações cruzadas, ou é cristalino ou está acima da sua temperatura de transição vítrea, a interdifusão é um mecanismo improvável [31].

#### **2.3.3.5 - Teoria Eletrostática.**

Esta teoria propõe que, caso o adesivo e o substrato apresentem estruturas de bandas eletrônicas diferentes, existe a possibilidade de transferência de elétrons por contato, que irá resultar na formação de uma dupla camada de cargas elétricas na interface. Assim, surgiriam forças eletrostáticas que podem contribuir para a adesão.

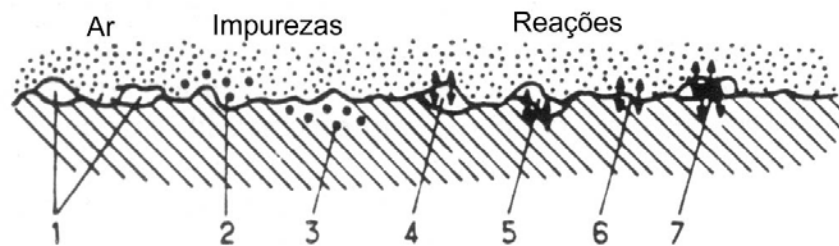
A teoria eletrostática gera controvérsias pois a constatação da formação de cargas de sinais opostos, através de materiais dissimilares, é vista como a causa da adesão intrínseca, mais do que uma consequência, da alta resistência da junta.

Mesmo assim, a teoria é aceita e por analogia à eletricidade, considera o conjunto adesivo/aderente como um capacitor carregado, devido ao contato dos diferentes materiais. A separação das partes do capacitor durante a ruptura da interface, leva a uma separação de cargas e a um potencial diferente que aumenta até ocorrer a descarga. A resistência do adesivo é a força necessária para separar as placas do capacitor carregado [29, 30, 31].

### 2.3.3.6 - Teoria da Camada Fraca.

Muitas vezes, na falha de um adesivo, a ruptura não se dá na interface de ligação, mas um pouco dentro do aderente ou do adesivo, bem próximo à interface.

De acordo com esta teoria, a adesão fraca ou a falha do adesivo em uma junta ocorre devido a inclusão de um líquido de baixo peso molecular ou até mesmo uma fração de líquido não polimerizado do adesivo presente na interface adesivo-aderente ou ainda devido a presença de alguma impureza [27]. Neste caso, o tal líquido forma uma camada de ligação fraca que impede uma ligação apropriada. Na realidade são sete as classes de camadas de ligações fracas, representadas na Figura 2.7.



**Figura 2.7 - Modelo de Camadas Fracas: 1) Ar Aprisionado, 2) e 3) Impurezas na Interface e 4) a 7) Reações entre os Componentes [30].**

Segundo a teoria da ligação fraca, todos os casos de resistência fraca do adesivo e todas as falhas na interface ocorrem devido a existência de camadas de ligação fraca. A superfície do aderente é considerada rugosa e se o adesivo estava em contato íntimo com a superfície, a falha não deve ocorrer exatamente ao longo da interface, somente no

caso em que um contaminante está presente. Como o contaminante é considerado coesivamente mais fraco do que o adesivo ou o aderente, a falha da junta deve ocorrer dentro da camada de contaminante.

### 2.3.4 – Rugosidade

A rugosidade é um parâmetro muito importante para adesão, influenciando fortemente na molhabilidade e no espalhamento do adesivo, como visto anteriormente.

As superfícies de peças, em geral, apresentam perfis bastante diferentes entre si e ao conjunto de picos e vales presentes na superfície de um material dá-se o nome de rugosidade. Para determinar o nível das rugosidades um parâmetro é adotado para possibilitar a avaliação do perfil da peça.

Uma porção de uma superfície é composta de elementos que podem ser vistos na Figura 2.8 [32].

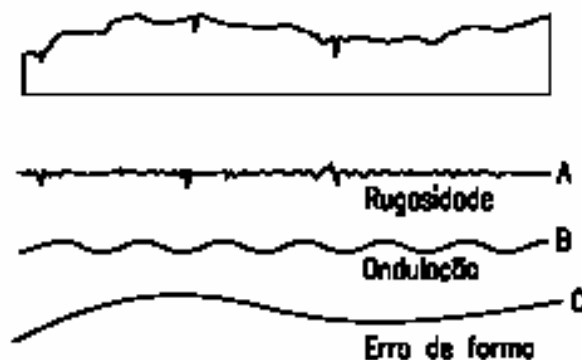


Figura 2.8 - Elementos que compõe a superfície [ 32].

Um rugosímetro, ao varrer uma superfície, fornece um perfil de rugosidade que leva em conta os três componentes da Figura 2.21, quando na verdade o que interessa é somente a rugosidade da superfície, por isso muitas vezes são usados filtros que tendem a minimizar as ondulações e os erros de forma presentes no material.

A rugosidade superficial pode ser definida de várias formas, [32] sendo as mais utilizadas apresentadas abaixo:

Desvio Médio Aritmético :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Y| dx$$

Desvio Médio Quadrático:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Y^2 dx}$$

O desvio médio aritmético ( $R_a$ ), fornece o valor da média aritmética dos desvios e o desvio médio quadrático ( $R_q$ ,  $R_{rms}$  ou  $R_c$ ) corresponde ao valor da média quadrática dos desvios do perfil, tanto para cima como para baixo de sua linha central. Este último parâmetro era comumente encontrado em instrumentos de medição, mas foi substituído em grande parte pelo parâmetro  $R_a$ .

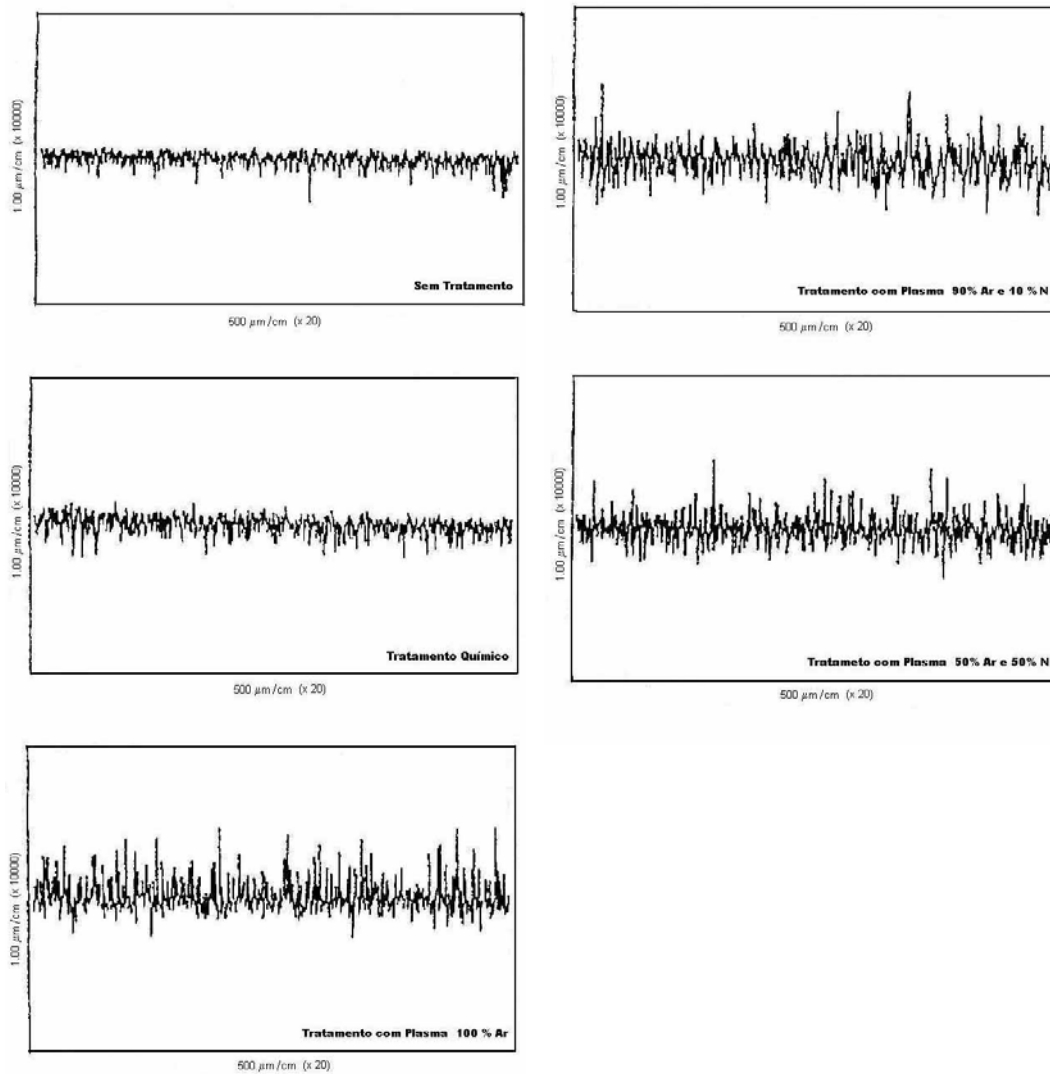
O parâmetro  $R_a$  refere-se a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à uma linha média, dentro do percurso de medição.

O parâmetro  $R_a$  tem como vantagem o fato de ser o mais usado em todo o mundo e seus valores estarem de acordo com a curva de Gauss que caracteriza a distribuição de amplitude. Porém como este parâmetro indica a média da rugosidade em um comprimento de amostragem, apresenta a desvantagem de sofrer grande alteração na

leitura da rugosidade se um pico ou vale aparecer na superfície. Além disso o valor de  $R_a$  não define a forma das irregularidades do perfil, ou seja, pode-se ter um mesmo valor de  $R_a$  para superfícies originadas de processos diferentes de usinagem.

Em [33] foi conduzido um estudo para avaliar a melhoria da adesão entre uma resina de base epóxi (Epi-coat 828) e a superfície de aço inoxidável tratada por plasma. A resistência da ligação adesiva foi medida através de testes de tração e a rugosidade da superfície metálica (inox AISI 304) medida por um perfilômetro Surftest SV-642, da Mistsytoyoy. Para comparação dos tratamentos superficiais, as placas de inox para os testes foram lixadas, com lixa de granulometria 200  $\mu\text{m}$  e expostas aos gases de plasma por 5 minutos e outras foram tratadas quimicamente com água régia.

As curvas de rugosidade para superfícies de inox não tratadas apresentaram rugosidade leve, entretanto, quando se trata das superfícies tratadas com plasma a quantidade de rugosidade é maior, como pode ser visto na Figura 2.9. Os resultados obtidos foram comparados qualitativamente, utilizando um parâmetro descrito como  $L_r$ , definido como a razão entre o comprimento total expandido da curva de rugosidade e o comprimento varrido da superfície.



**Figura 2.9 – Medida de Rugosidade Amostras de Inox [33].**

Para os ensaios de tração, uma área de 10 x 14 mm do corpo de prova de inox foi imersa em um dispositivo contendo resina, e o teste foi realizado após a cura da resina. As superfícies não tratadas apresentaram a pior adesão e as superfícies tratadas apresentaram adesão consideravelmente melhor, com seus resultados fortemente dependentes da rugosidade e da variação da quantidade de Nitrogênio na composição química do gás de plasma, como pode ser visto nas Figuras 2.10 e 2.11.

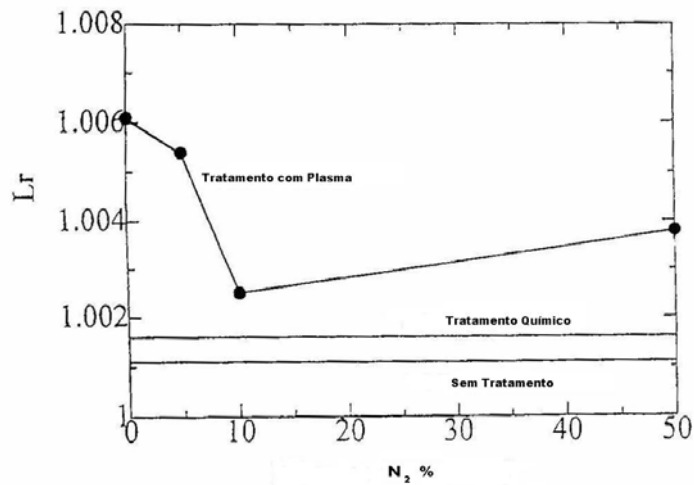


Figura 2.10 – Medidas de Lr versus % de Nitrogênio do Plasma, por XPS [33].

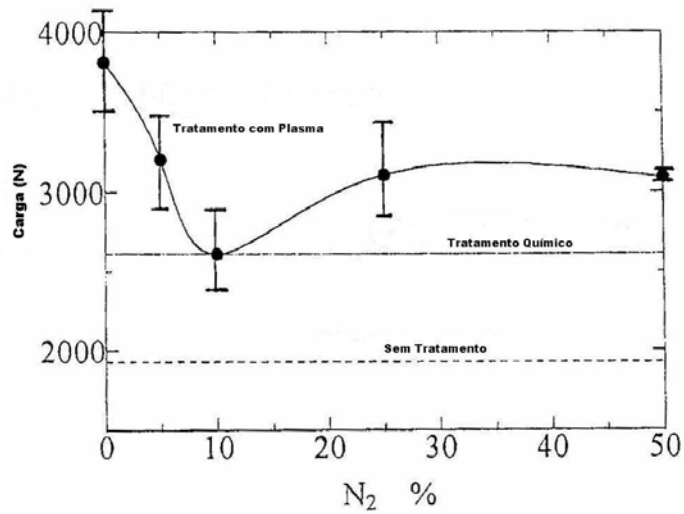


Figura 2.11 – Teste de Resistência a Tração [33].

Estes resultados sugerem que o efeito da ancoragem devido a rugosidade superficial está relacionado com a adesão, e que o tratamento com plasma melhora significativamente a adesão.

Em Jennings [34], dezesseis adesivos diferentes foram testados, treze deles apresentavam como base a resina DER 332, uma mistura de Dimetil Éter de Bisfenol A com Dimetil Aminopropilamina. Neste trabalho [34], juntas adesivas de topo foram utilizadas para estudar a influência do tratamento superficial na resistência à tração. Os testes foram padronizados pela norma ASTM D2095, e como material dos aderentes foi utilizado uma liga de alumínio, Al 6061 T6 e um aço inoxidável, o AISI 304. Foi observado que a resistência das juntas adesivas varia com o tipo de tratamento superficial, tanto para o aderente de alumínio como para o de aço inoxidável. A maior resistência para o aderente de alumínio foi obtida com a lixa seca de 40-50 mesh, enquanto para o aderente de inox uma lixa mais grossa forneceu o melhor resultado. As curvas das superfícies traçadas por um perfilômetro Talysurf mostraram que o alumínio é mais macio para ser desbastado do que o aço inoxidável.

As maiores resistências obtidas para as juntas cujos aderentes foram lixados em relação as juntas polidas indicam que a rugosidade promove uma melhora na adesão, mas não se pode afirmar que o aumento da rugosidade é condição suficiente para obtenção da adesão ótima, pois outros fatores devem ser analisados, como por exemplo, as ligações químicas e a presença de contaminantes estáveis nas superfícies.

## **2.4 - Juntas Adesivas.**

A técnica de adesão está bastante difundida nas indústrias aeroespacial, naval, nas áreas de aplicações não-estruturais como no recobrimento com filmes protetores sobre peças metálicas para proteção contra corrosão e também em aplicações que



requerem elevados valores de resistência mecânica, como reparos de dutos sujeitos a altas pressões.

Há um grande interesse em analisar juntas adesivas do tipo compósito/metal, devido ao crescente avanço dos materiais compósitos em aplicações industriais. Compósitos são mais eficientes estruturalmente quando comparados aos metais, e além disso não sofrem corrosão galvânica. Entretanto, os metais apresentam maior tolerância à deformação e não são afetados por solventes ou temperaturas moderadamente altas nas quais os polímeros tendem a se degradar. Assim, muitas aplicações para estruturas compósito/metal vêm sendo desenvolvidas de forma que se otimize as propriedades oferecidas por cada material. Por exemplo, em [35], é investigado o uso de irradiação laser como tratamento superficial de ligas de titânio para união por adesivo a um material compósito de matriz polimérica reforçado por fibras de vidro produzido por RTM. O ensaio de cisalhamento padronizado por uma das normas da ASTM, comitê D, permitiu a comparação do tratamento superficial por irradiação laser com outros processos de tratamento de base química e eletroquímica comumente utilizados nestas superfícies. Outro exemplo pode ser visto em [28], onde os mesmos autores avaliaram as técnicas alternativas para adesão de ligas de titânio à compósitos poliméricos, para aplicações aeroespaciais.

A confiabilidade de uma junta unida por adesão depende de fatores da própria junta, como, por exemplo, sua geometria, e também de fatores externos como as condições operacionais às quais a junta é submetida além da possível presença de defeitos que podem ou não ser admissíveis.

A qualificação da junta com adesivo é efetuada mediante ensaios mecânicos, químicos e físicos através de métodos bem especificados pela ASTM, comitê D e paralelamente, pelo modo de fratura da junta após os esforços mecânicos. Segundo a

literatura, os esforços mecânicos podem ser classificados em três grandes grupos: tração, cisalhamento e *pell*. Um critério importante na qualificação da junta adesiva é a análise da fratura da junta com adesivo, onde uma das normas do comitê D classifica os modos de fratura de juntas adesivas.

Os ensaios de juntas adesivas avaliam a resistência do adesivo, as técnicas de obtenção da junta, limpeza da superfície, eficiência dos tratamentos de superfície, ataque químico da superfície, aplicação e distribuição do adesivo e método de cura.

As juntas do tipo simples estão entre as mais estudadas, por serem usadas com muita frequência em ensaios de adesividade.

Damasco *et al* [36] compararam as propriedades mecânicas de juntas soldadas com juntas coladas com adesivo estrutural utilizando testes de cisalhamento, torção e tração das juntas. Para o ensaio de cisalhamento foram confeccionadas juntas simples de acordo com a norma ASTM D1002 [37] que padroniza os testes de resistência ao cisalhamento de juntas metal-metal.

Os corpos de prova eram constituídos de duas chapas de aço baixo carbono, unidas no caso das juntas coladas por um adesivo estrutural de base epóxi da 3M® e para as juntas soldadas foi utilizada solda a ponto por resistência elétrica. A determinação do limite de resistência ao cisalhamento ( $\tau_c$ ) foi realizada pela divisão da carga máxima aplicada ( $P_{m\acute{a}x.}$ ) e a área inicial da união. Entretanto, a área de colagem das juntas soldadas era circular, com diâmetro médio de 5,5 mm, e a área da superfície das juntas coladas retangular medindo 12,7 x 25,4 mm. Os autores mostraram que os valores das cargas máximas das juntas soldadas foram 14% maiores que as das juntas coladas, mas o limite de resistência ao cisalhamento das juntas soldadas foi 94% maior, mas o ponto de solda possui área de união 93% menor do que a união com epóxi. Com isso, os autores concluíram que apesar das juntas soldadas apresentarem valores de tensão

cisalhante máxima superiores, as cargas máximas em cisalhamento foram próximas, indicando que ambas podem ser utilizadas sob a mesma intensidade de esforços cisalhantes. Este estudo comprova a resistência das juntas adesivas.

Silva *et al* [38] estudaram a adesividade e efetuaram uma caracterização microestrutural de um compósito de hidroxiapatita reforçado com partículas de CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, usado em aplicações biomédicas como revestimento de ligas de titânio para implantes. Os autores estudaram a aderência de um compósito de matriz cerâmica reforçado por partículas cerâmicas dispersas à superfície de uma liga de titânio mediante o emprego de ensaios de cisalhamento padronizados pelo comitê D da ASTM. A norma ASTM D 1002 [37] foi utilizada neste estudo para determinar a resistência ao cisalhamento do sistema de revestimento comparando superfícies com revestimentos diferentes e variando parâmetros de preparação de superfície do substrato, situação em que a norma também pode ser empregada. Foram estudados dois tipos de revestimentos de hidroxiapatita (HA), um denominado HA-P fornecido pela Metco-Plasma Technick® e outro conhecido por HA-I manufaturado pela Plasma Biotal®.

A hidroxiapatita tem composição química muito similar ao osso humano e excelente biocompatibilidade em comparação com outros materiais de implantes, mas suas propriedades mecânicas, como tenacidade à fratura e resistência mecânica precisam ser melhoradas caso a hidroxiapatita necessite ser empregada em aplicações sujeitas a carregamentos. Por isso, este material é aplicado como revestimento em ligas metálicas. Trata-se de uma forma de manter as boas propriedades mecânicas do substrato metálico e, ao mesmo tempo, tirar vantagem da biocompatibilidade e similaridade química do revestimento.

Os autores concluíram que os dois substratos de HA (HA-P e HA-I) apresentaram resultados semelhantes nos testes de cisalhamento e superiores aos revestimentos de HA tradicionais, sem adição de CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Molitor *et al* [28] discutiram em seu artigo a adesão de ligas de titânio à compósitos poliméricos no que diz respeito aos possíveis tratamentos superficiais para os aderentes metálicos e compósitos.

Em um estudo posterior Molitor e Young [39] avaliaram as técnicas alternativas para adesão de ligas de titânio a compósitos poliméricos, para aplicações aeroespaciais, em que as juntas são submetidas a carregamentos cíclicos e a ambientes quentes e úmidos. Esta pesquisa foi conduzida em dois estágios, primeiro dois tratamentos superficiais selecionados para o aderente de titânio foram avaliados por testes do tipo *peel*, segundo a norma BS EN 2243. Os tratamentos superficiais que apresentaram melhores resultados nos testes tipo *peel*, a saber, a modificação da superfície da chapa de titânio por laser e a anodização da superfície por hidróxido de sódio, foram empregados nos aderentes de titânio utilizados para o teste de cisalhamento. A segunda fase consistiu em avaliar a durabilidade das juntas metal/compósito obtidas a partir da colagem de placas de titânio em placas de compósitos poliméricos reforçados por fibras de vidro. Nesta etapa utilizou-se a metodologia descrita na norma ASTM D5868 [40], que padroniza testes de cisalhamento para juntas simples metal-compósito. Esta norma é na verdade uma extensão da ASTM D1002 [37], que possibilita a realização de testes de cisalhamento em juntas simples que não são de metal, e sim juntas metal e compósitos reforçados por fibras.

No ensaio de cisalhamento alguns parâmetros variaram; dois tipos de compósitos foram avaliados, um de matriz termoplástica reforçado por fibras de vidro unidirecionais e outro compósito de matriz polimérica termorrígida reforçada por fibras

de vidro na forma de tecido, fabricado pelo método *resin transfer moulding*. Ambos aderentes compósitos foram tratados superficialmente com um enxágüe em acetona e posterior jateamento com grãos de alumina.

As juntas coladas para o ensaio de envelhecimento foram imersas em uma câmara de aço inox com água à 70° C por 30 dias. A combinação de dois compósitos, dois adesivos, dois tratamentos superficiais de titânio e envelhecimento em água resultaram em dezesseis grupos de amostras para cisalhamento, cada grupo com cinco corpos de prova.

Do cruzamento e análise de todos os resultados os autores concluíram que o tratamento de anodização proporcionou juntas duráveis e de elevada resistência ao descascamento. Já as juntas com aderentes tratados a laser mostraram boa resistência ao cisalhamento mas pouco duráveis se comparadas às juntas com aderentes anodizados, e que os compósitos de matriz termorrígida fornecem juntas mais duráveis que as termoplásticas.

Berry e D'Almeida [41] avaliaram o comportamento de juntas sobrepostas coladas em função da presença de defeitos na área sobreposta de colagem. Neste estudo as juntas foram confeccionadas de acordo com a ASTM D3163 [42], que é uma extensão da norma ASTM D1002 [37] para aderentes constituídos de plásticos rígidos. As dimensões dos corpos de prova são quase as mesmas que as da ASTM D1002 [37], somente o tamanho da sobreposição tende a variar devido ao menor limite de escoamento dos plásticos.

Os autores utilizaram como aderentes duas placas de material compósito cuja matriz era composta de uma resina epoxídica reforçada por fibras de carbono, com fração volumétrica de 55% de fibras. Como adesivo empregou-se uma resina epóxi bifuncional de cura a frio formada pelo monômero epóxi diglicil éter de bisfenol A

(DGEBA) e pela amina alifática hexafuncional trietileno tetramina (TETA) atuando como endurecedor. Os defeitos foram introduzidos colocando-se no centro da junta discos de Teflon, de diâmetros que variavam de 4 a 20 mm.

Neste trabalho, foi revisada a distribuição das tensões em uma junta sobreposta, uma vez que em uma junta deste tipo os aderentes estão necessariamente deslocados axialmente entre si por pelo menos sua espessura, como mostra a Figura 2.12 [41].



**Figura 2.12 - Representação da flexão do aderente [41] .**

Outros trabalhos [43, 44] também propõem uma análise detalhada das distribuições de tensões e expressões para essas distribuições. Os modelos mais empregados são: a análise de Volkersen [41], o modelo de Goland e Reissner [43] e o modelo de Hart-Smith [43]. No entanto, o emprego de tais modelos são mais expressivos quando os aderentes se comportam como sólidos extensíveis, quando a espessura da camada de adesivo é demasiado espessa ou ainda, quando o comprimento de cada membro fora do sobreposto é semelhante ao comprimento do sobreposto. Desta

forma, como para os experimentos deste trabalho estas contribuições não são significativas para o presente trabalho, elas não serão abordadas.

#### **2.4.1 - Classificação dos Modos de Fratura em Juntas.**

O carregamento mecânico no plano dos aderentes produz tensões cisalhantes e tensões normais no adesivo e nas faces coladas das placas. As juntas coladas, uma vez carregadas podem falhar tanto no adesivo quanto na interface ou nos aderentes, de acordo com as tensões desenvolvidas em cada uma destas partes e também de acordo com a resistência do adesivo, da interface e dos aderentes [45].

Os tipos mais freqüentes de falhas de adesivos modernos são as falhas adesivas ou coesivas ou ainda os dois tipos de falhas mescladas. A norma ASTM 5573-94 [46], classifica os modos de fratura de juntas plásticas da seguinte maneira:

- Fratura adesiva: ocorre na interface entre o adesivo e o aderente, há a separação em uma das interfaces.
- Fratura coesiva: é a falha no adesivo, em ambas as superfícies do aderente fica uma camada de adesivo.
- Fratura coesiva de uma camada fina: fratura na interface semelhante a fratura coesiva, porém a falha ocorre em uma camada muito próxima à superfície do substrato.
- Fratura por rasgamento: a falha que ocorre com arrancamento do aderente.
- Fratura por rasgamento leve: a falha ocorre no substrato na região próxima à interface.

- Fratura pela Quebra do Substrato: neste tipo de falha a fratura acontece fora da região sobreposta da junta com a quebra do substrato.

## **2.5 - Envelhecimento de Materiais Compósitos de Matriz Polimérica**

Os materiais compósitos têm sido usados extensivamente em vários setores industriais. O efeito ambiental da umidade nos materiais compósitos de matriz polimérica é de grande interesse, principalmente porque as modificações mecânicas e físicas destes materiais são geralmente manifestações da presença de umidade.

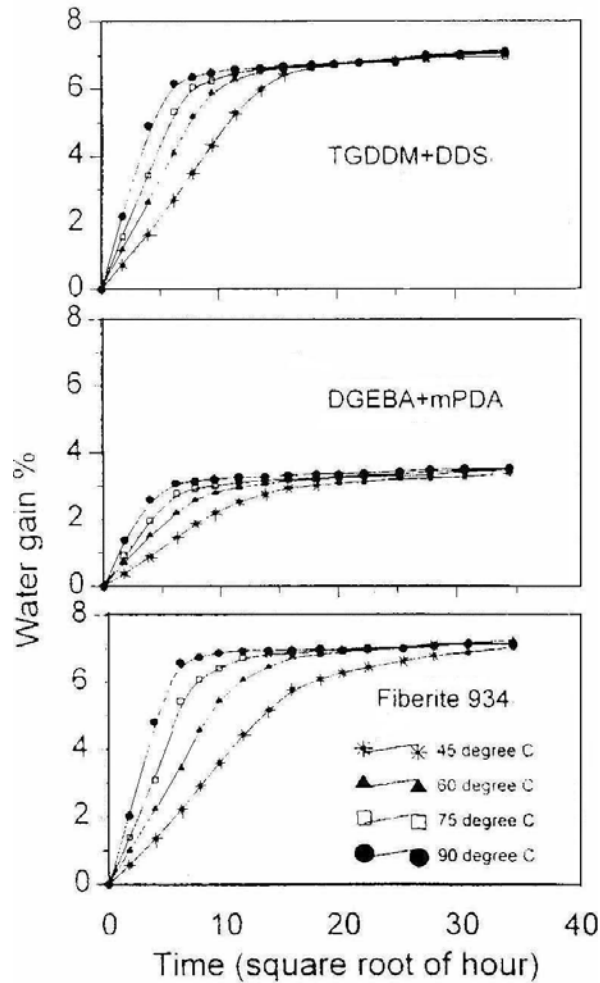
O material compósito pode falhar devido ao envelhecimento do material, ocasionado pelas condições ambientais a que o mesmo está submetido. Condições severas, combinações de fatores como calor, luz, água, ambientes quimicamente agressivos e tensão mecânica influenciam de forma significativa as propriedades do material [47]. Tais fatores podem gerar efeitos indesejáveis como degradação do polímero, danos de fadiga, descolamento fibra/matriz e ataque químico da superfície da fibra.

Muitas investigações [48] com respeito a difusão da umidade em materiais compósitos de matriz polimérica estão sendo conduzidas e um comportamento de difusão não Fickiano vem sendo observado por muitos autores.

Em [48] os autores estudaram o efeito higrotérmico em três sistemas epóxi muito utilizados em compósitos de matriz polimérica: o diglicil éter de bisfenol A com endurecedor mDPa, o TGDDM com endurecedor DDS e o Fiberite 934, uma resina epóxi cuja base é a resina TGDDM com endurecedor DDS acrescida de aditivos patenteados. As placas de resinas curadas de 38 x 25,4 x 1,15 mm foram imersas em



câmaras de climatização com água destilada a temperaturas constantes de 45°, 60°, 75° e 90°. As curvas de absorção para os três sistemas epóxi podem ser vistas na Figura 2.13.



**Figura 2.13 – Absorção de Água dos Três Sistemas Epóxi em Diferentes Temperaturas por 1530 horas [48].**

Na Figura 2.13, no primeiro estágio, a absorção de água é linearmente proporcional a  $t^{1/2}$  e, após 1530 horas, os corpos de prova dos três sistemas epóxi, em todas as condições alcançaram a saturação.

Até hoje, explicações deste fenômeno ainda não foram claramente apresentadas e existe muita controvérsia em relação ao modelo de difusão da umidade em materiais compósitos. Por exemplo, Rao *et al* [49] consideram que a absorção de umidade em compósitos poliméricos pode ser caracterizada pelo modelo de difusão Fickiano. Lee e Peppas [50] estudaram o transporte de água em compósitos de matriz epóxi reforçada por fibras de grafite. Eles observaram que a cinética de absorção de água para compósitos cuja matriz era constituída pela resina TGDDM podia ser modelada pela lei de Fick, mas os compósitos cuja matriz era constituída pela resina DGEBA apresentaram comportamento não-Fickiano. Imaz *et al* [51], em seu trabalho, observaram que a absorção de umidade de compósitos grafite/epóxi é Fickiana, mas para altas temperaturas, em torno de 90 e 100 ° C, há um aumento do nível de saturação devido a degradação do material. Loos e Springer [52] investigaram o comportamento de absorção de umidade de muitos tipos de compósitos de matriz polimérica. Os resultados obtidos mostram que estes materiais tendem a obedecer a lei de Fick em baixas temperaturas e a apresentar comportamento não-Fickiano em altas temperaturas. A explicação encontrada está no fato de que devido a umidade e as altas temperaturas ocorre o surgimento de trincas nas superfícies e no interior dos materiais, gerando perdas de massa. A medida que a absorção de umidade é maior que a perda de material, o peso do corpo de prova aumenta.

Os materiais compósitos formados a partir de matrizes poliméricas, em particular, são os que apresentam maiores problemas com os efeitos ambientais. Isto porque os polímeros podem se degradar se expostos a temperaturas moderadamente elevadas e através de absorção de umidade.

A resina epóxi foi escolhida para constituir o adesivo e o compósito para o sistema de reparo de tubos utilizado neste estudo por causa da variedade das resinas

epóxi e dos agentes de cura disponíveis e devido a sua habilidade em produzir ligações fortes. Entretanto, as propriedades mecânicas das resinas epóxi são extremamente afetadas pela presença da água,

O conhecimento do caráter das ligações das moléculas de água nas resinas epóxi é de fundamental importância para o entendimento dos efeitos higrotérmicos. Embora a literatura sobre o efeito higrotérmico em resinas epóxi seja ampla, o modelo de difusão e os mecanismos relacionados ainda não são completamente entendidos.

Duas teorias caracterizam a natureza da água no epóxi [50]. Uma é a teoria do volume livre que presume que a água difunde na resina epóxi e fica retida no volume livre do material. De acordo com essa teoria a ligação entre a molécula de água e a estrutura da resina epóxi é insignificante. Outra teoria, é o conceito de interação que sugere que as moléculas de água ligam-se fortemente com certos grupos funcionais hidrofílicos como o hidroxil ou amina na resina epóxi

Adamson [53] estudando a absorção de água em compósitos de matriz polimérica reforçado por fibras de carbono concluiu que algumas moléculas de água interagem formando ligações de hidrogênio com grupos hidrófilos das resinas epóxi enquanto outras moléculas ficam retidas no volume livre do material. Apicella *et al* [54], investigaram também a absorção de água em resinas epóxi e propuseram a existência de três modos de absorção: dissolução da água na rede polimérica, absorção de umidade nos interstícios superficiais da estrutura e ligação de hidrogênio entre os grupos hidrofílicos e água.

Zhou e Lucas [48] verificaram que as moléculas de água ligam-se com as moléculas do epóxi através de ligações de hidrogênio. Dois tipos de ligações com a água foram encontrados no epóxi, classificadas como ligações do tipo I ou do tipo II, dependendo da diferença entre a complexidade da ligação e da energia de ativação. A

energia de ativação das ligações do tipo I é de 10 kcal/mol e a energia para o tipo II de 15 cal/mol. A ligação do tipo I corresponde a ligação da molécula de água através de ligações simples de hidrogênio com a rede da resina epóxi, tal ligação apresenta baixa energia de ativação e por isso é mais fácil remover estas moléculas de água da resina epóxi. São ligações que ocorrem em maior quantidade na resina. Entretanto, a ligação do tipo II ocorre com menor frequência e é o resultado da molécula de água formando múltiplas ligações de hidrogênio com a rede epóxi, conseqüentemente apresentando maior energia de ativação e de mais difícil remoção da resina. Os autores comprovaram que quanto maior o tempo e a temperatura de exposição higrotérmica maior a tendência de formação de ligações do tipo II, e as moléculas de água ligadas a epóxi por ligações do tipo II, são difíceis de serem desorvidas da matriz, ficando muitas vezes retidas na rede da resina epóxi.

A absorção de umidade do ambiente causa em polímeros o fenômeno conhecido por inchamento, resultando em mudanças dimensionais no material. Além disso, outra conseqüência possível causada pelo efeito higrotérmico é a redução da temperatura de transição vítrea (Tg) pela plastificação da rede polimérica [55]. Esses efeitos podem produzir elevadas tensões internas no material compósito, principalmente na interface fibra/matriz.

Em polímeros a difusão da umidade é um processo termicamente ativado, e o coeficiente de difusão depende fortemente da temperatura, com isso, quanto maior a temperatura de exposição do material maior será a sua absorção de água.

### 2.5.1 Influência da Absorção de Água no Modo de Falha de Juntas Adesivas .

Tavakoli *et al* [56] estudaram a influência da absorção de umidade no comportamento mecânico de juntas adesivas através de ensaios de cisalhamento de juntas sobrepostas simples utilizando aderentes e adesivo de epóxi. As juntas foram imersas em água destilada a 40 ° C em diferentes intervalos de tempo: 0, 500, 1000, 2000 e 4000 horas. O resultado dos ensaios de cisalhamento das amostras envelhecidas pode ser visto na Figura 2.14.

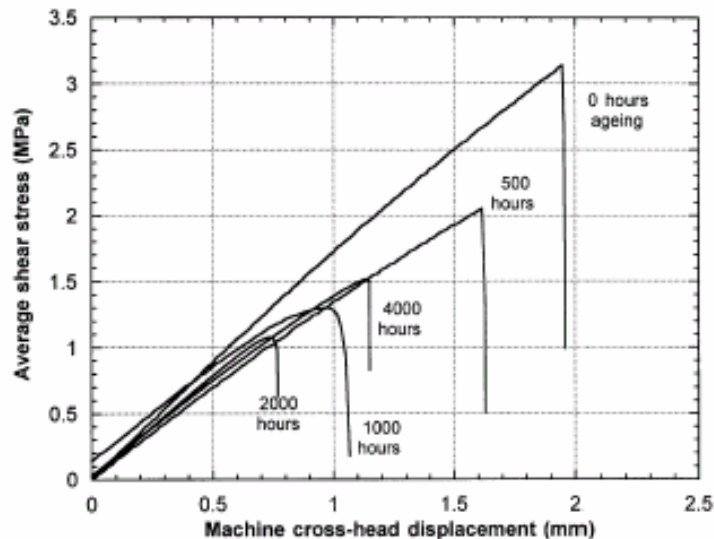


Figura 2.14 – Tensão Cisalhante Média x Deslocamento da Máquina de Tração para Vários Tempos de Envelhecimento [56].

Observa-se, de acordo com a Figura 2.14, que as juntas adesivas sofrem influência do tempo de imersão, quanto maior o tempo de envelhecimento menor a tensão cisalhante observada. Há um decaimento da tensão cisalhante máxima com o

aumento do tempo de envelhecimento, evidenciando uma perda de propriedade mecânica com a absorção da umidade.

Alguns autores [48, 57] explicam a diferença no comportamento das resinas epóxi devido a absorção de água mostrando que as moléculas de água ligam-se as resinas epóxi através de ligações de hidrogênio ficando retidas na rede polimérica, podendo atuar até como plastificadoras das resinas epóxi.

Três fatores principais afetam a durabilidade de uma junta metal-compósito [58]: a natureza dos tratamentos superficiais (no caso de metais, produção de uma camada estável de óxido), o filme adesivo (porosidade do adesivo) e a natureza do material aderente (efeito da umidade nas propriedades do material).

### **Capítulo 3 – Metodologia Experimental.**

Neste trabalho como dito anteriormente, foi feito um estudo sobre a aderência do reparo de compósito à superfície externa do duto, e alguns fatores que podem influenciar o comportamento da interface metal/compósito e, conseqüentemente, o comportamento da junta adesiva como: a espessura de adesivo que une estes dois materiais, a limpeza e o tratamento superficial dos aderentes, e a absorção de umidade da junta quando exposta à ambientes aquosos.

A pesquisa foi então conduzida em dois estágios:

I - Seleção de tratamentos superficiais para os aderentes de aço e investigação da influência da espessura do adesivo:

- Juntas metal-compósito confeccionadas com espessura de camada adesiva variável e dois tratamentos superficiais mecânicos: jateamento e lixamento da área de colagem do metal.

II - Estudo da absorção de umidade pela junta adesiva:

- As juntas com melhores resultados de tratamento superficial e espessura foram submetidas ao envelhecimento higrotérmico em diferentes intervalos de tempo.

### 3.1 – Materiais e Métodos.

Para avaliar a adesividade do sistema compósito/adesivo/material metálico, foram confeccionadas juntas adesivas do tipo sobrepostas simples. Tais corpos de prova foram confeccionados em conformidade com a norma ASTM D5868-01 [40] que padroniza testes de cisalhamento de juntas do tipo metal/compósito.

As dimensões dos corpos de prova recomendadas pela referida norma, utilizada neste trabalho, podem ser vistas na Figura 3.1.

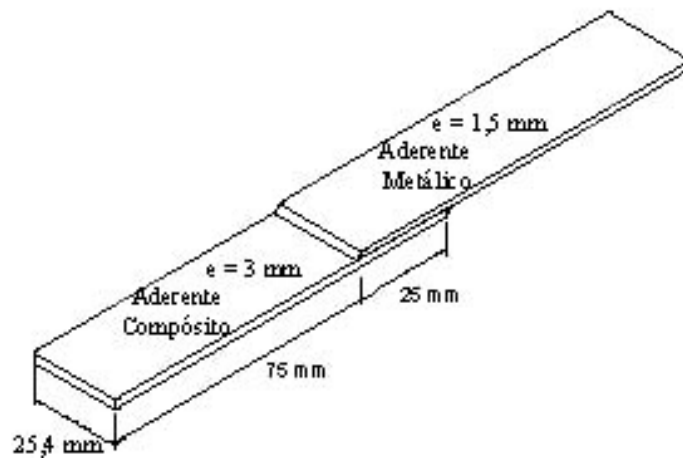


Figura 3.1 - Configuração e Dimensões da Junta Simples de acordo com ASTM D5868 [40].

#### 3.1.1 - Aderente Compósito.

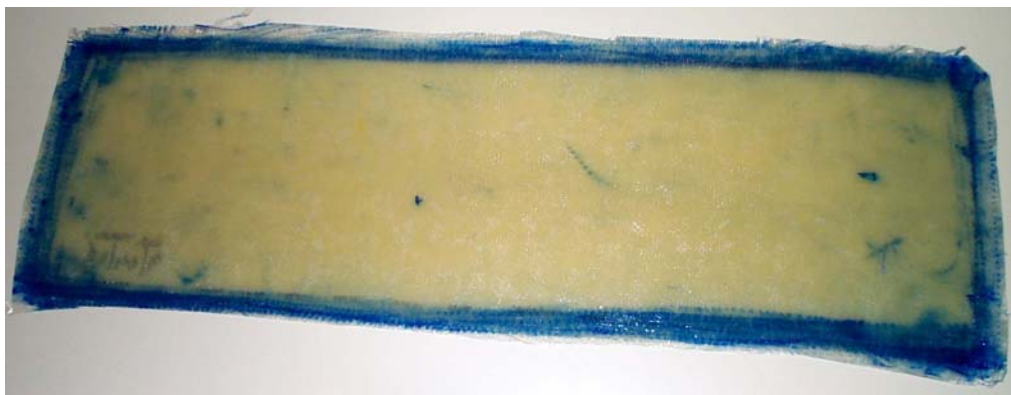
O compósito utilizado como um dos aderentes foi desenvolvido para reparos de dutos no Laboratório de Materiais Compósitos da UFRJ por SOUZA [59]. O material é composto de matriz polimérica reforçada por tecido de fibras de vidro, fabricado pelo método de *hand-lay-up* na proporção de 65% de fibras e 35% de matriz.



Como matriz, utilizou-se a resina a base de epóxi, Diglicil Éter de Bisfenol A (DGEBA), pertencente à família de resinas D.E.R da companhia Dow Química® com um agente flexibilizador de média viscosidade denominado DY104, produzido pela companhia Ciba Geisy®. O reforço é constituído de fibras de vidro do tipo E, na forma de tecido com gramatura de 120g/m<sup>2</sup>, fabricado pela companhia Texiglass®.

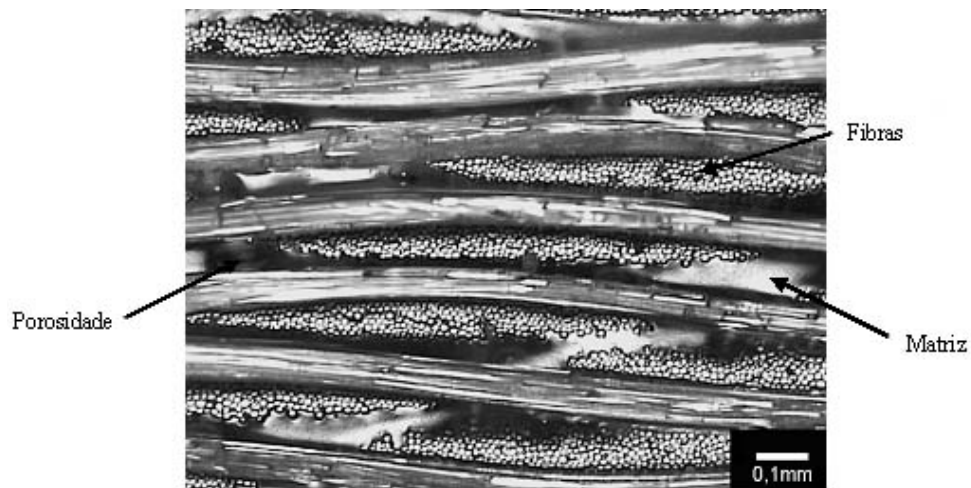
O compósito apresenta cerca de 3 mm de espessura sendo constituído por 25 camadas do tecido de fibra de vidro alternadas com 27 camadas de mais ou menos 5 gramas cada de resina [59]. Quatro placas nas dimensões 150 x 500 mm foram laminadas para posterior seccionamento nas dimensões dos aderentes normalizados. O aspecto final da placa laminada pode ser visto na Figura 3.2, após cura por 24 horas a temperatura ambiente.

O procedimento de corte e retificação das placas aderentes de aço e de compósito foi todo realizado no Laboratório de Usinagem no Departamento de Engenharia Mecânica da UFRJ.

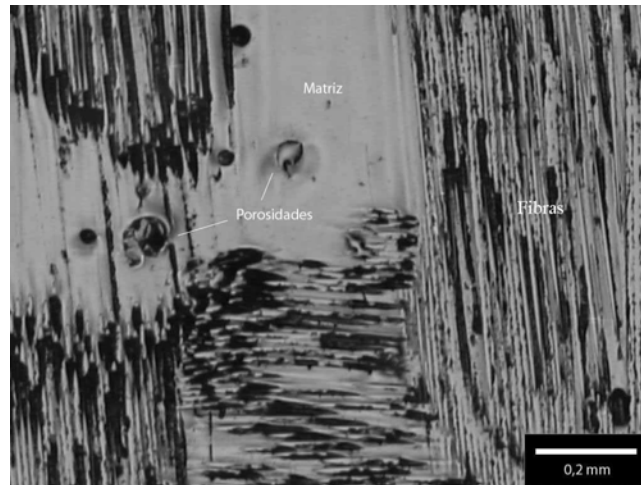


**Figura 3.2 - Placa de Compósito, após Cura a Temperatura Ambiente por 24 horas.**

Para caracterização microestrutural do compósito, duas amostras foram retiradas do centro da placa de compósito, uma embutida em resina epóxi na direção transversal da laminação do material compósito e outra na direção longitudinal de laminação. Posteriormente, as amostras foram metalograficamente preparadas e observadas no microscópio ótico. As Figuras 3.3 e 3.4 mostram a caracterização do compósito utilizado como um dos aderentes, por microscopia ótica, ambas com aumento de 50 vezes.



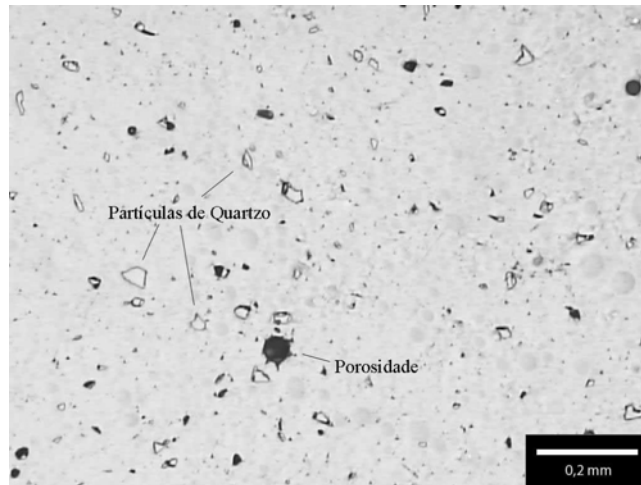
**Figura 3.3 – Caracterização do Compósito Utilizado como Aderente por Microscopia Ótica com Aumento de 50 vezes, Direção Transversal.**



**Figura 3.4 - Micrografia Ótica da Superfície do Material compósito Utilizado como Aderente, com Aumento de 50X.**

### **3.1.2 – Adesivo**

Como adesivo utilizou-se material compósito reforçado por partículas pequenas dispersas, desenvolvido para sistema de reparos dutos de aço por SOUZA [59], cuja matriz é constituída de resina epóxi (DGEBA), a D.E.R 331, pertencente à família de resinas da companhia Dow Química<sup>®</sup> com um agente de cura de média viscosidade denominado DY 12 fabricado pela companhia Ciba Geisy<sup>®</sup>. A fase dispersa é constituída por partículas de quartzo em 5% em peso. Na Figura 3.5 podem ser observadas as fases constituintes do adesivo compósito por microscopia ótica: partículas irregulares de quartzo finamente dispersas em matriz polimérica de base epóxi.

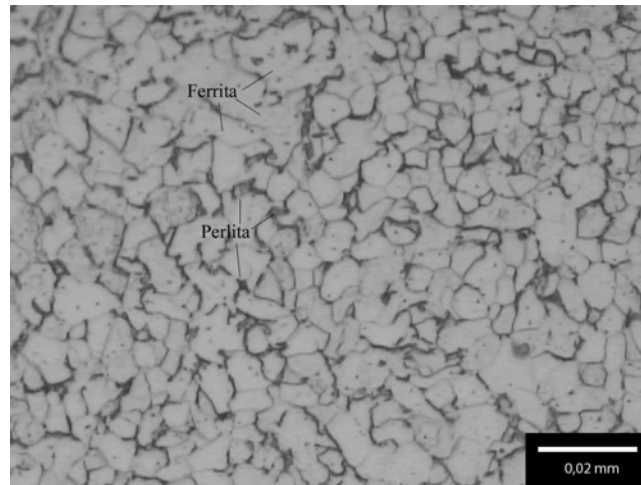


**Figura 3.5 - Micrografia do Adesivo Reforçado com 5% de Quartzo em MO com Aumento de 200x.**

### **3.1.3 – Aderente Metálico**

O aderente utilizado para simular o que seria a superfície externa do duto foi uma placa de aço carbono ABNT 1010. Duas chapas desse aço foram adquiridas nas dimensões de 600 x 500 mm com 1,9 mm de espessura. As placas foram posteriormente seccionadas e usinadas, nas dimensões da norma mencionada anteriormente, no Laboratório de Engenharia Mecânica da UFRJ.

A micrografia do aço utilizado pode ser vista na Figura 3.6, revelando a presença de ferrita e perlita por ataque químico de Nital a 2%, tais fases são características deste tipo de aço carbono.

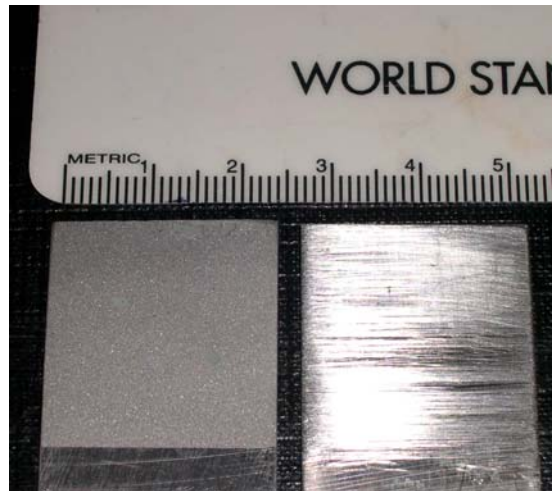


**Figura 3.6 – Micrografia de Aço Carbono Utilizado como Aderente com aumento de 500 vezes.**

## **3.2 - Metodologia**

### **3.2.1 – Tratamento Superficial dos Aderentes.**

Com intuito de estudar a influência do tratamento superficial na adesão do metal com o compósito, na área de colagem do aderente metálico foram aplicados dois tratamentos superficiais distintos, muito empregados em campo: o jateamento com gralha de escória de Alumínio de 60 mesh da ANCOBLAST® e lixamento com lixa seca 80 de granulometria. Tais superfícies metálicas tratadas podem ser observadas na Figura 3.7.



**Figura 3.7 - Superfícies dos Aderentes Metálicos: à Esquerda a Superfície Jateada, e à Direita, a Lixada.**

O aderente compósito também foi levemente lixado com lixa seca de granulometria 80. As superfícies tratadas mecanicamente, prontas para colagem, podem ser vistas nas Figuras 3.8 e 3.9, a primeira com acabamento do metal jateado e a segunda com acabamento lixado.

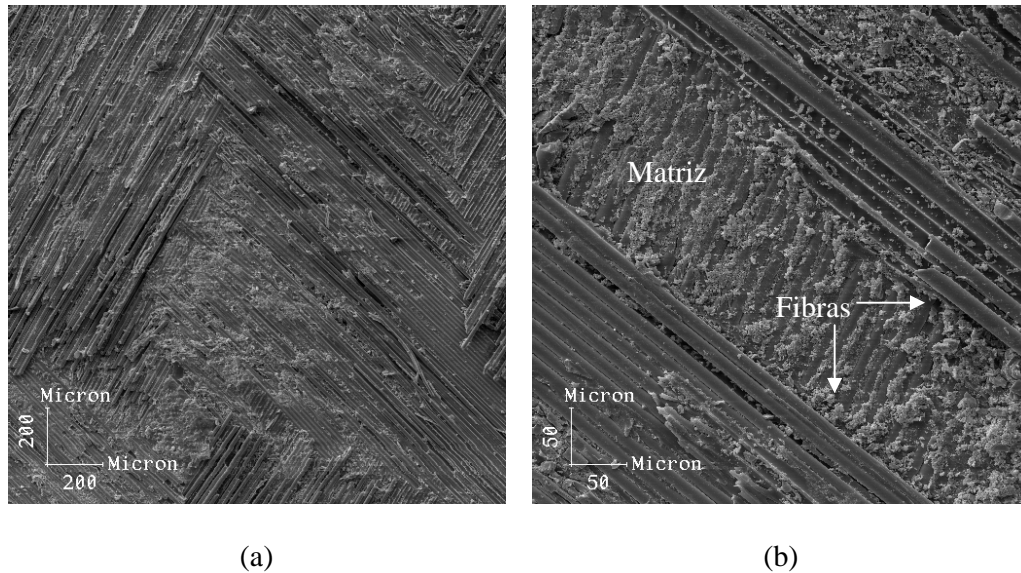


**Figura 3.8 – Placas para Confeção das Juntas, Metal Jateado.**



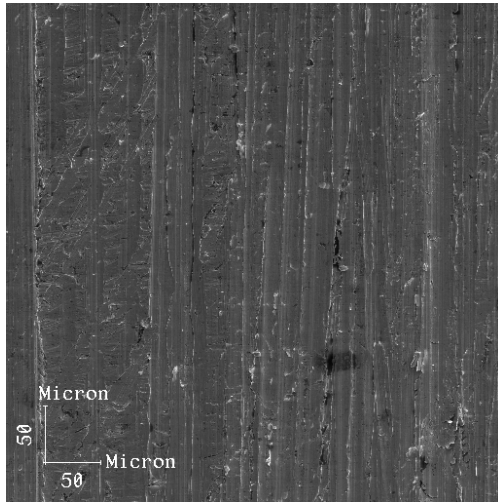
**Figura 3.9 – Placas para Confeção das Juntas, Metal Lixado.**

Tais tratamentos mecânicos têm como objetivo aumentar a área superficial de contato promovendo ancoragem mecânica otimizando, conseqüentemente, a adesão. As superfícies estão caracterizadas nas Figuras 3.10 a 3.12 por Microscopia Eletrônica de Varredura com diferentes aumentos.

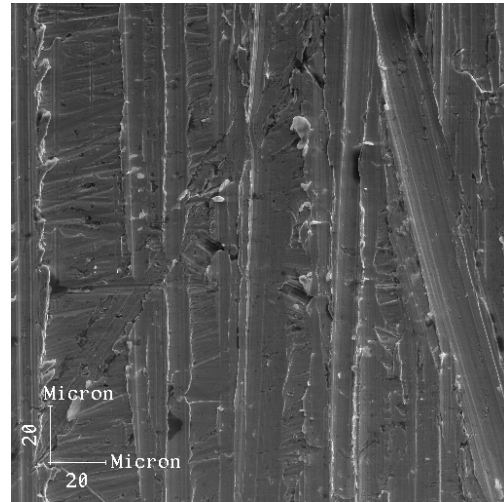


**Figura 3.10 – Superfície do Material Compósito Levemente Lixada com Aumento de: (a) 200 vezes e (b) 500 vezes.**



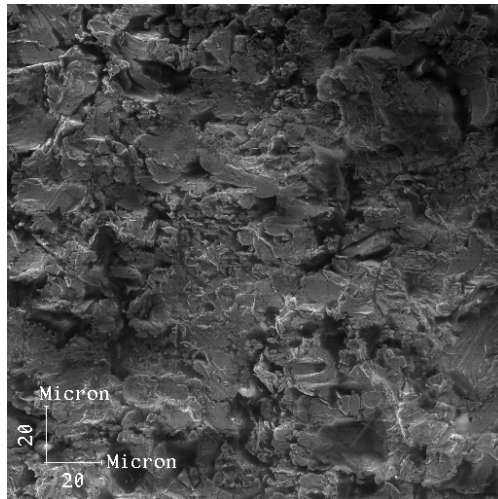


(a)

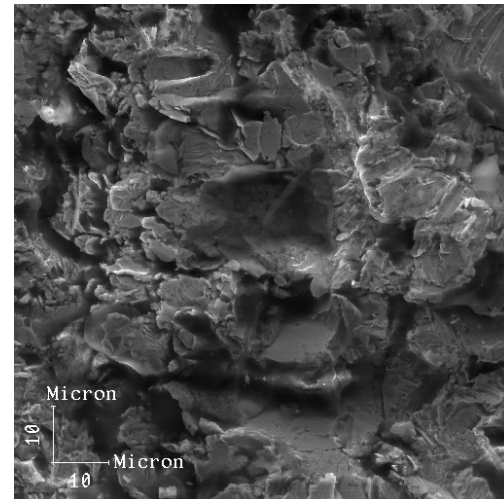


(b)

**Figura 3.11 - Superfície do Metal Lixada com Aumento de: (a) 200 vezes e (b) 500 vezes.**



(a)



(b)

**Figura 3.12 - Superfície do Metal Jateada com Aumento de: (a) 500 vezes e (b) 1000 vezes.**



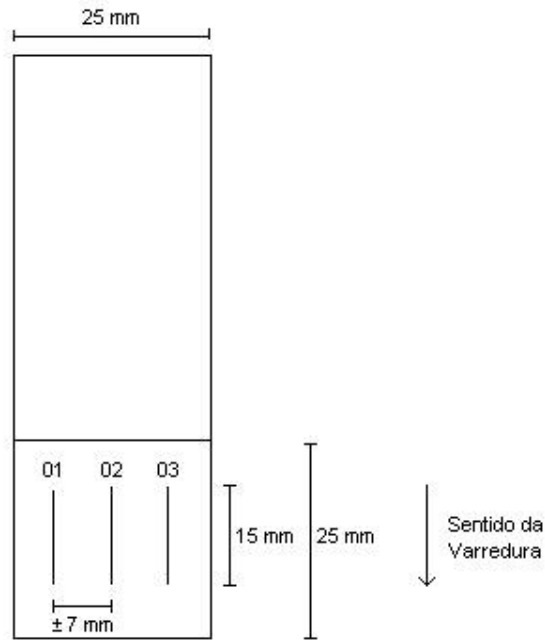
Nas micrografias pode-se observar a diferença de topografia nas superfícies metálicas com tratamentos superficiais diferentes. A superfície jateada apresenta uma topografia mais acentuada do que a observada na superfície lixada.

### **3.2.2 – Ensaio de Rugosidade.**

Para avaliar a rugosidade das superfícies dos aderentes metálicos a rugosidade foi expressa em  $R_a$  e  $R_q$  com medições de perfil realizadas em um rugosímetro Bendix modelo BX 21, disponível no Laboratório de Metrologia no Departamento de Engenharia Mecânica da UFRJ.

Um microcomputador acoplado ao rugosímetro recebe as informações da varredura em volts e através de uma placa de aquisição, e com um software apropriado, é possível converter os esses valores em rugosidade, que permitem a posterior construção dos gráficos de perfil de rugosidade.

Para cada um dos dois tratamentos superficiais três amostras foram analisadas mediante varredura no sentido longitudinal, em três posições diferentes, denominadas 01,02 e 03 na Figura 3.13, com cerca de 7 mm de distância entre as varreduras, como pode ser visto no esquema da mesma Figura.



**Figura 3.13 – Esquema de Varredura dos Ensaios de Rugosidade.**

O perfilômetro foi calibrado para uma velocidade de varredura baixa de 0,127 mm/s, comprimento de amostragem de 15 mm e “cut-off” de 0,08 mm.

Em todas as amostras as superfícies lixadas e jateadas das placas metálicas receberam um recobrimento de silicone líquido para evitar a oxidação. As que foram submetidas ao ensaio de rugosidade, antes de serem levadas para o rugosímetro, tiveram o recobrimento removido com estopa embebida com solvente comercial e após secagem com secador por cerca de dois minutos, foi realizada limpeza com álcool etílico e estopas. Em seguida as amostras ficaram por mais dez minutos no equipamento de ultrassom em Becher com álcool etílico, de onde foram retiradas, secas e levadas diretamente para o rugosímetro.

### **3.2.3 – Limpeza das Superfícies**

As placas metálicas, uma vez tratadas superficialmente, como já foi dito, receberam um recobrimento de silicone líquido para evitar a oxidação, e imediatamente antes da colagem de cada junta, a solução de silicone foi removida com estopa embebida com solvente comercial e a superfície, após secagem com secador por cerca de dois minutos, foi limpa com álcool etílico e estopa. Em seguida as amostras ficaram por dez minutos no equipamento de ultra-som em Bécher com álcool etílico, de onde foram retiradas direto para a etapa de colagem. As placas de compósito foram lavadas com piset com álcool etílico e em seguida ficaram por cerca de dez minutos no ultra-som em Béquer com álcool etílico absoluto para em seguida serem coladas.

### **3.2.4 – Colagem**

Para que a influência da espessura da camada de adesivo pudesse ser avaliada se fez necessária a confecção de um dispositivo de colagem que permitiu o controle das variações de espessura de adesivo. O primeiro dispositivo constituído de acrílico pode ser visto nas Figuras 3.14 e 3.15. Esta primeira tentativa não obteve êxito, pois a retirada da junta colada era muito difícil, o acesso à junta muito complicado e, além disso, o dispositivo poderia gerar tensões internas no adesivo uma vez que este era impedido de escoar pelas laterais, e ainda dificultar o controle da espessura de adesivo.

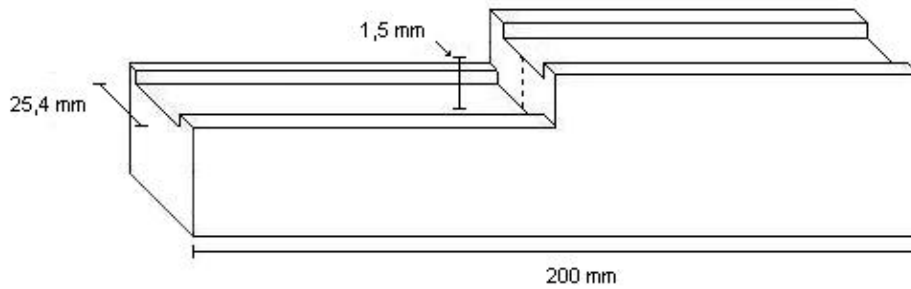


**Figura 3.14 – Primeiro Dispositivo de Colagem.**



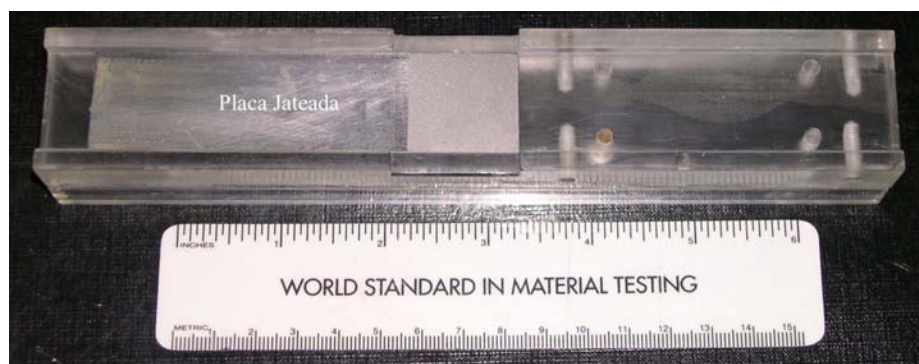
**Figura 3.15 - Primeiro Dispositivo de Colagem com as Placas Aderentes.**

O segundo dispositivo de colagem foi elaborado também em acrílico na forma de um degrau com 1,5 mm de altura, dimensão idêntica à espessura da placa de metal, para que, na parte superior do degrau, plaquetas com espessuras conhecidas pudessem ser sobrepostas entre o compósito e o metal a fim de garantir o controle da espessura da camada de adesivo das juntas. O esquema das dimensões deste dispositivo de colagem pode ser visto na Figuras 3.16.



**Figura 3.16 – Dimensões do Dispositivo de Colagem.**

As Figuras 3.17 a 3.19, mostram como exemplo, o sistema de colagem para uma espessura de 0,9 mm. A primeira Figura mostra o dispositivo com a placa de metal jateada na parte inferior do degrau, a segunda com a placa de espessura padrão de 0,9 mm que ficará entre as placas de metal e de compósito, como mostrado na Figura seguinte.



**Figura 3.17 – Sistema de Colagem com uma Placa Jateada.**



**Figura 1.18 - Sistema de Colagem com Placa Jateada e Espaçador de 0,9 mm de Espessura.**



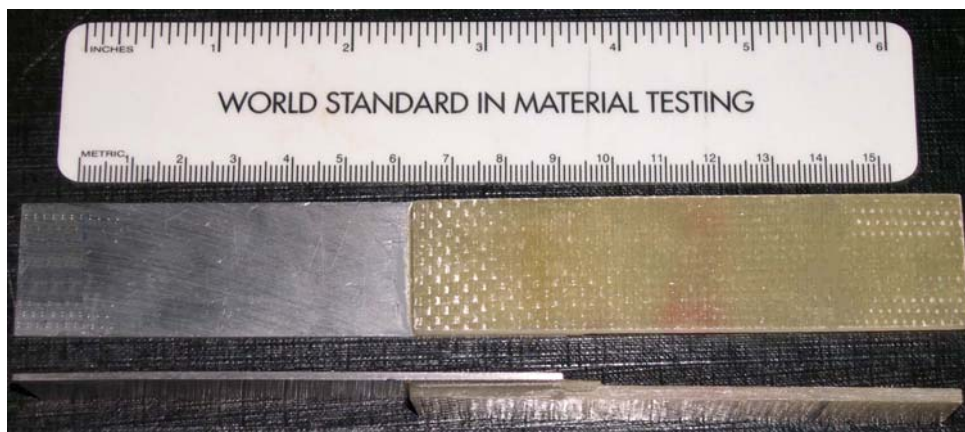
**Figura 3.19 - Sistema de Colagem com Placa Jateada Metálica, Espaçador de 0,9 mm e Placa de Compósito.**

Utilizando este dispositivo, a espessura de adesivo foi variada de 0,2 a 1,4 mm com cinco corpos de prova para cada conjunto, em um total de 50 amostras, conforme mostra a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 - Esquema dos Tratamentos dos Corpos de Prova.**

<b>Tratamento</b>	<b>Espessura da Camada adesiva (mm)</b>	<b>Qtde. de cp's</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Espessura da Camada adesiva (mm)</b>	<b>Qtde. de cp's</b>
Lixamento	0,2	5	Jateamento	0,2	5
	0,3	5		0,3	5
	0,6	5		0,6	5
	0,9	5		0,9	5
	1,4	5		1,4	5

Os componentes do adesivo foram misturados (resina, endurecedor e quartzo) e este foi espalhado com auxílio de uma espátula, sempre sobre as superfícies metálicas, após a limpeza. Na Figura 3.20 pode-se observar a junta sobreposta simples com área de colagem jateada após ter sido retirada do dispositivo de colagem, pronta para o ensaio de cisalhamento, após cura de 7 dias ao ar livre. As laterais das juntas adesivas foram lixadas para remoção do excesso de adesivo, mas nenhuma solução protetora foi aplicada nesta região.



**Figura 3.20 – Aspecto Final da Junta Jateada para Ensaio de Cisalhamento.**

### **3.2.5 – Ensaios de Cisalhamento**

As juntas simples depois de confeccionadas foram ensaiadas seguindo o procedimento descrito na norma ASTM D 5868 [36], porém com taxa de carregamento de 1 mm/minuto, muito inferior a recomendada pela norma de 13 mm/minuto. A velocidade recomendada pela norma, para o material deste estudo, apresentou-se inviável por ser muito alta, e conseqüentemente não permitir aquisição de dados de forma adequada para posterior construção dos gráficos tensão *versus* deslocamento.

Os ensaios de cisalhamento foram conduzidos em uma máquina de tração universal da marca INSTRON modelo TTDML, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânicas da UFRJ, a deslocamento constante. Para garantir uma medida de deslocamento mais precisa foi acoplado um sistema de extensometria, constituído de um extensômetro, modelo 2620-525 da INSTRON, com comprimento inicial de 50 mm e uma placa de aquisição de sinais acoplada a um microcomputador com software apropriado. Dessa forma foi possível converter em milímetros o deslocamento relativo

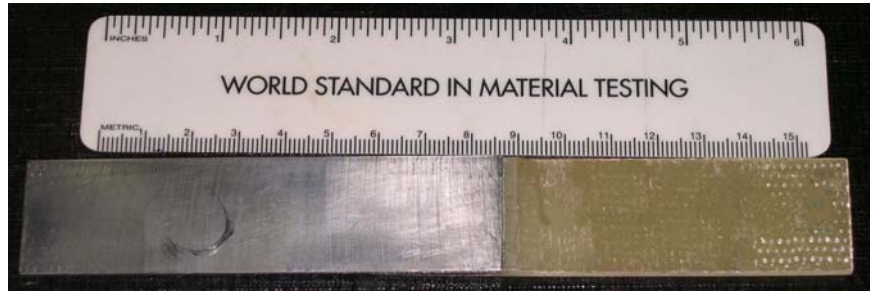


medido pelo extensômetro em volts, e converter em Newtons a carga aplicada na junta também fornecida em volts. A máquina de tração pode ser vista na Figura 3.21.



**Figura 3.21 – Equipamento de Tração.**

Para que a fixação do extensômetro fosse a melhor possível foram coladas no aderente compósito placas de apoio com dimensões de 25 x 25 mm, distando 1 mm da área sobreposta de colagem como visto em detalhe nas Figuras 3.22 e 3.23, de forma que as garras do equipamento ficassem niveladas.



**Figura 3.22 – Corpo de Prova.**



**Figura 3.23 – Corpo de Prova com Placa de Apoio.**

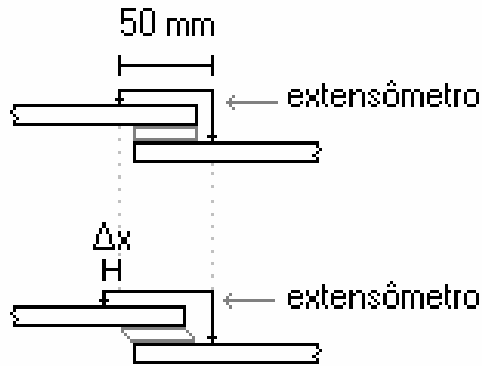
O extensômetro foi posicionado de modo centralizado, com cada uma de suas garras distando 25 mm do centro da junta colada, com o centro do extensômetro coincidindo com o centro da área de colagem. Esta configuração pode ser observada na Figura 3.24.



**Figura 3.24 – Posicionamento do Extensômetro com Auxílio de Placa Metálica de Apoio.**

Os dados obtidos nos ensaios de cisalhamento, juntamente com as medidas das áreas de colagem de cada junta metal/composito e o conhecimento prévio do comprimento inicial do extensômetro permitiram a construção de gráficos tensão *versus* deslocamento para cada um dos corpos de prova de espessura variável e tratamento superficial diferenciado. Na abscissa destes gráficos foi plotada a grandeza deslocamento, pois a medida fornecida pelo extensômetro, de acordo com sua posição no corpo de prova, é na verdade um deslocamento relativo, proporcional à deformação do adesivo, conforme mostra o esquema da Figura 3.25. Dessa forma, a abscissa é dada pela Equação 3.1, em que os 50 mm correspondem ao comprimento inicial do extensômetro.

$$\text{deslocamento}(\%) = \frac{(50\text{mm} + \Delta x) - 50\text{mm}}{50\text{mm}} * 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$



**Figura 3.25 – Deslocamento Relativo do Extensômetro.**

Esta proporcionalidade pode ser admitida assumindo que os aderentes comportam-se como materiais inextensíveis em relação ao adesivo, observando as propriedades mecânicas dos aderentes e do adesivo listadas na Tabela 3.2 [19].

**Tabela 3.2 Propriedades Mecânicas Típicas dos Materiais Utilizados [19].**

<b>Material</b>	<b>Módulo de Young</b>
Aderente Compósito	21 GPa
Adesivo	13 MPa
Aderente Metálico (aço 1010)	210 GPa

Através dos gráficos de tensão cisalhante *versus* deslocamento, as propriedades mecânicas em cisalhamento das juntas jateadas e lixadas foram comparadas, com auxílio de ferramentas de estatística básica, possibilitando a obtenção da junta otimizada, com melhor tratamento superficial e a melhor espessura. É importante

ressaltar que o modo de falha foi também um critério adotado para seleção da junta ótima, uma vez que para garantir que a adesão seja efetiva deve-se observar uma fratura coesiva, no meio do adesivo que teoricamente é mais fraco, e nunca fratura adesiva, entre o adesivo e um dos aderentes.

As juntas fraturadas no ensaio de cisalhamento foram classificadas quanto ao modo de fratura de acordo com a norma ASTM D 5573 [46], com o auxílio de um microscópio estereoscópio.

### **3.2.6 – Envelhecimento**

Na segunda etapa dos experimentos, as juntas otimizadas em espessura e tratamento mecânico superficial foram submetidas ao envelhecimento em água a 60 ° C em diferentes intervalos de tempo. Os testes de envelhecimento seguiram a norma ASTM D 5229 [60]. Além disso, para estudar o efeito da absorção de umidade nas propriedades mecânicas do adesivo isoladamente, foram confeccionados cupons de adesivo mediante o vazamento e cura do adesivo em moldes de silicone, como mostrado nas Figuras 3.26 e 3.27, com cinco cupons iguais utilizados para cada intervalo de tempo.



**Figura 3.25 – Molde de Silicone para Confeção de Cupons de Adesivo para Envelhecimento.**



**Figura 3.26 – Cupons de Adesivo para Envelhecimento.**

No envelhecimento, as juntas foram submetidas a condições semelhantes às de operação. As amostras foram envelhecidas em água destilada em câmara de climatização de aço inoxidável à 60° C em intervalos de 24, 72, 120, 240 e 720 horas. Tais intervalos foram escolhidos de acordo com trabalhos anteriores sobre envelhecimento de materiais compósitos [19].

Na Figura 3.27 pode ser vista a câmara de climatização e a disposição dos corpos de prova para posterior ensaio de cisalhamento e os cupons de adesivo imersos em um Becher de vidro para medida de absorção de umidade por diferença de massa e dilatação volumétrica.



(a)



(b)

**Figura 3.27 – (a) Câmara de Climatização com Termômetro e (b) Disposição dos Corpos de Prova.**

Em cada intervalo de horas de envelhecimento foram utilizados cinco juntas otimizadas e cinco cupons adesivos. A área de colagem de cada junta foi medida com paquímetro digital antes do envelhecimento para os cálculos de tensão e cada cupom adesivo foi pesado em balança analítica de 4 casas decimais e medida sua altura e diâmetro com paquímetro digital.

Ao serem retirados, cada um a seu tempo, os corpos de prova envelhecidos foram cisalhados em média duas horas após a retirada da câmara de climatização, nas mesmas condições das juntas não envelhecidas e seus modos de falha classificados segundo a norma ASTM D 5573 [46] para posterior comparação com os resultados das amostras de referência. Os cupons adesivos por sua vez foram novamente pesados e medidos após o envelhecimento para observação da quantidade de umidade absorvida.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

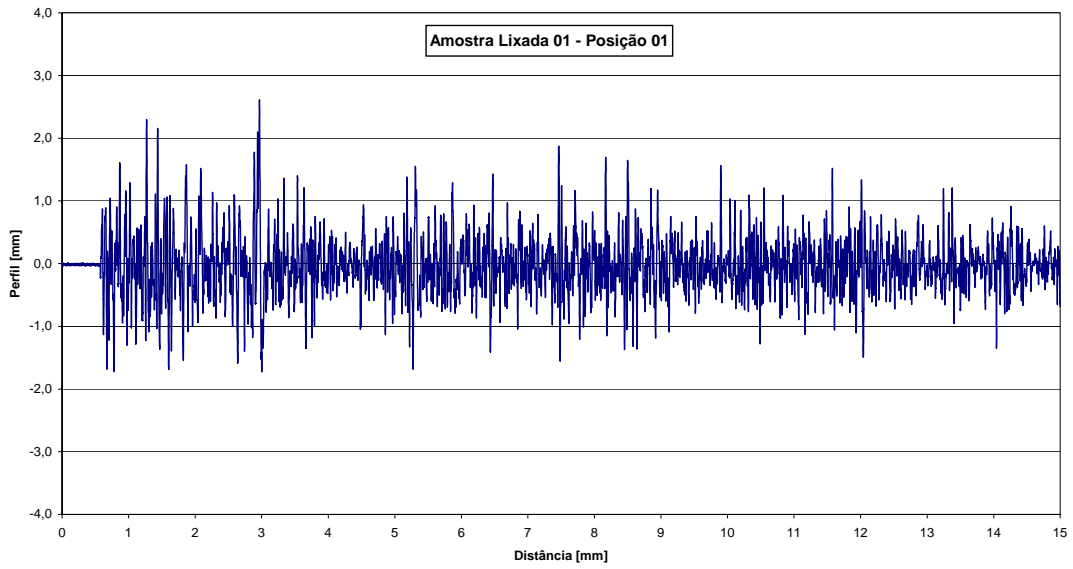
### 4.1 – Medidas de Rugosidade.

A preparação da superfície, e em particular sua rugosidade tem mostrado ter um efeito significativo na resistência à tração de juntas de topo confeccionadas com adesivos epóxi. [34].

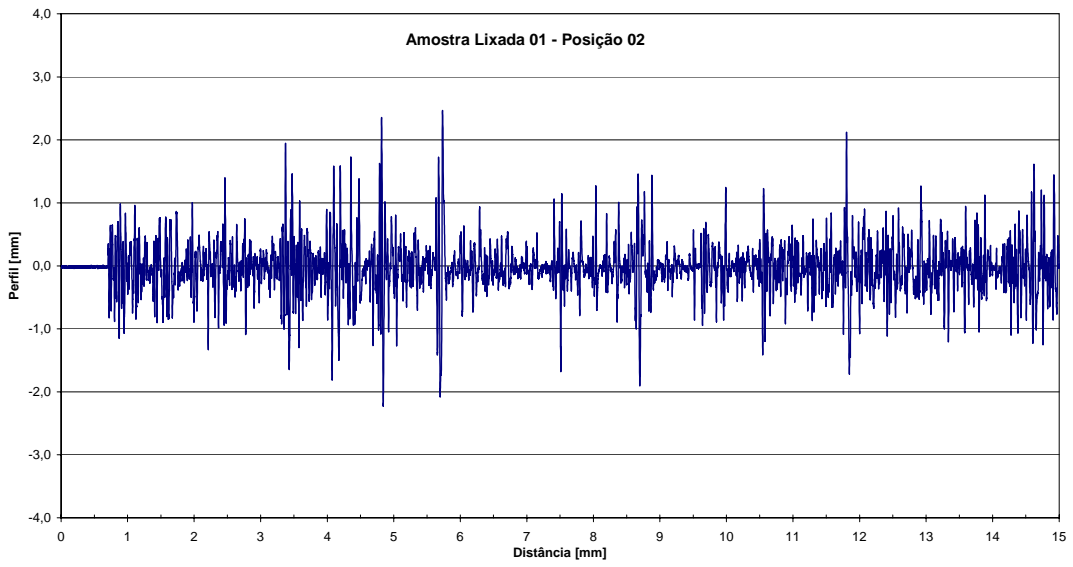
As rugosidades das superfícies lixadas e jateadas neste trabalho foram expressas por dois parâmetros diferentes, o  $R_a$ , ou desvio médio aritmético e o  $R_q$ , ou desvio médio quadrático. E para verificação da homogeneidade do acabamento superficial foram realizadas ainda medidas da maior profundidade de vale,  $R_{valley}$ , maior altura de pico,  $R_{peak}$ , altura de pico a vale,  $R_{total}$ , e o  $R_{sk}$ , que fornece a distribuição de picos e vales ao longo da varredura. Ao assumir valores positivos indica um maior número de picos presentes e quando negativo indica uma maior presença de vales na superfície.

O perfil de rugosidade de uma das três placas metálicas ensaiadas lixadas pode ser visto nas Figuras 4.1 a 4.3, nas três diferentes posições de varredura mostradas na Figura 3.13 no Capítulo Materiais e Métodos.

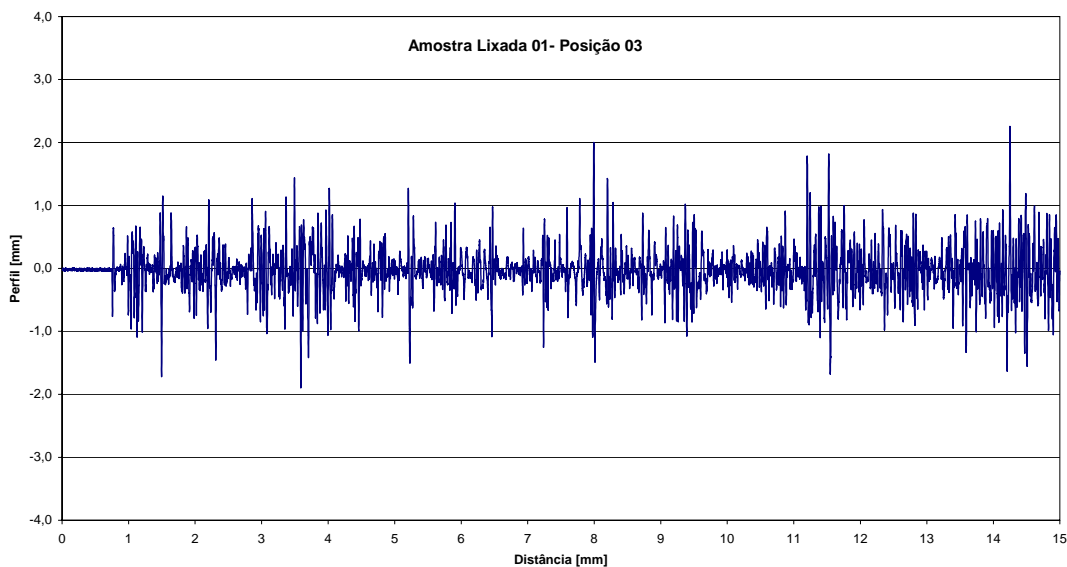




**Figura 4.1 Perfil de Rugosidade Amostra Lixada 01 – Posição01.**



**Figura 4.2 – Perfil de Rugosidade Amostra Lixada 01 – Posição 02.**



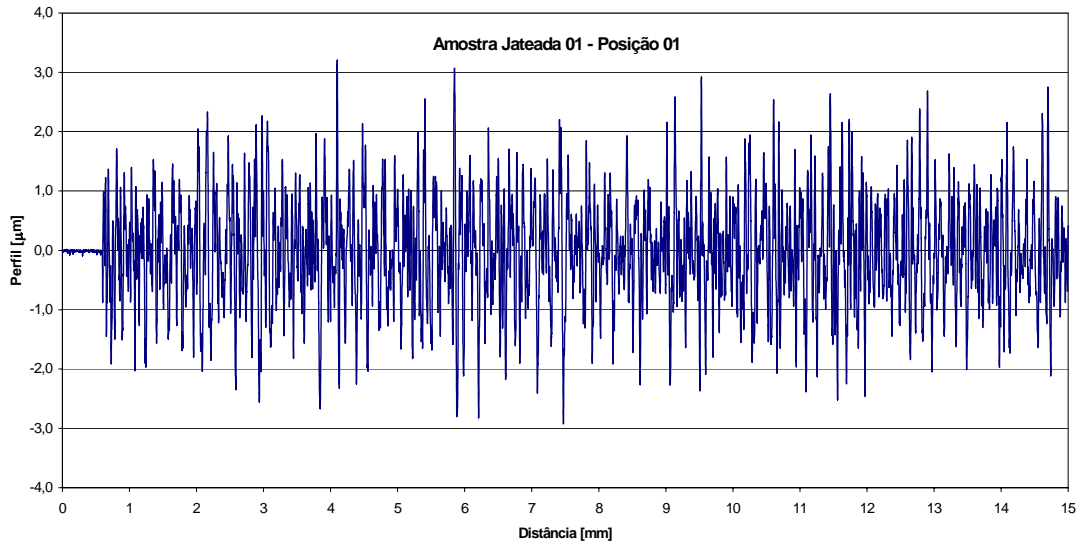
**Figura 4.3 – Perfil de Rugosidade Amostra Lixada 01- Posição 03.**

Na Tabela 4.1 pode-se observar os valores obtidos para os parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{valley}$ ,  $R_{peak}$ ,  $R_{total}$  e  $R_{sk}$  de cada amostra lixada em suas respectivas posições de varredura.

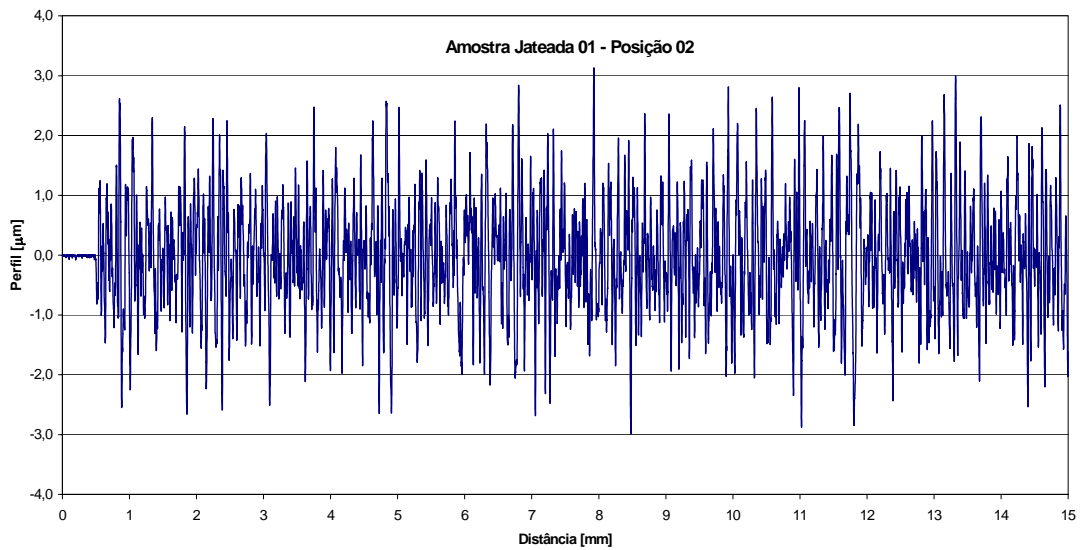
**Tabela 4.1 – Dados da Varredura das Amostras Lixadas no Ensaio de Rugosidade.**

<b>Amostra</b>	<b>Posição de Varredura</b>	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{valley}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{peak}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{total}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{sk}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Lixada 01</b>	<b>01</b>	0,333	0,459	-1,726	2,614	4,340	0,324
	<b>02</b>	0,277	0,413	-2,230	2,465	4,691	0,058
	<b>03</b>	0,243	0,354	-1,900	2,256	4,155	0,055
<b>Lixada 02</b>	<b>01</b>	0,378	0,520	-2,78	2,636	5,412	0,011
	<b>02</b>	0,332	0,466	-2,21	2,630	4,836	0,281
	<b>03</b>	0,412	0,568	-2,90	3,040	5,941	0,329
<b>Lixada 03</b>	<b>01</b>	0,365	0,528	-2,790	3,077	5,867	0,213
	<b>02</b>	0,362	0,514	-2,321	2,548	4,869	0,296
	<b>03</b>	0,356	0,514	-2,724	3,562	6,286	0,337
<b>Média</b>		0,340	0,482	2,398	2,759	5,155	0,212
<b>Desvio Padrão</b>		0,052	0,066	0,422	0,397	0,753	0,133

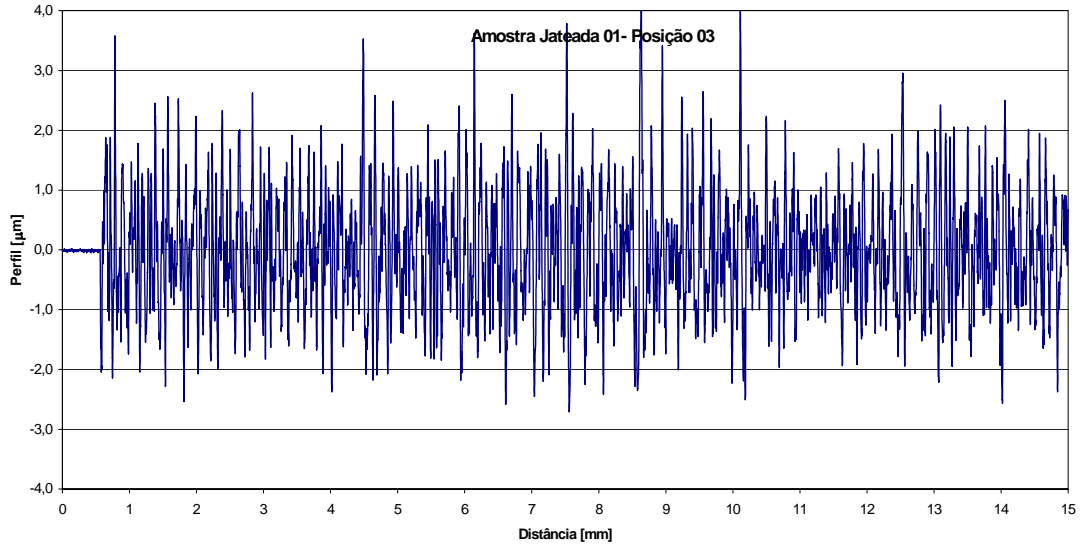
As Figuras 4.4 a 4.6 mostram o perfil de rugosidade de uma das três amostras jateadas, nas três posições de varredura.



**Figura 4.4 – Perfil de Rugosidade Amostra Jateada 01 – Posição 01.**



**Figura 4.5 – Perfil de Rugosidade Amostra Jateada 01 – Posição 02.**



**Figura 4.6 – Perfil de Rugosidade Amostra Jateada 01 – Posição 03.**

Na Tabela 4.2 pode-se observar os valores obtidos para os parâmetros  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{valley}$ ,  $R_{peak}$ ,  $R_{total}$  e  $R_{sk}$  de cada amostra jateada em suas respectivas posições de varredura.

**Tabela 4.2 - Dados da Varredura das Amostras Jateadas no Ensaio de Rugosidade.**

<b>Amostra</b>	<b>Posição de Varredura</b>	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_q$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{valley}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{peak}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{total}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{sk}$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Jateada 01</b>	<b>01</b>	0,668	0,869	-2,927	3,205	6,132	-0,056
	<b>02</b>	0,755	0,971	-2,712	4,272	6,984	0,311
	<b>03</b>	0,704	0,910	-2,985	3,132	6,117	0,049
<b>Jateada 02</b>	<b>01</b>	1,153	1,496	-5,181	6,887	12,068	0,137
	<b>02</b>	1,092	1,422	-4,931	5,303	10,234	0,135
	<b>03</b>	1,085	1,406	-4,841	5,642	10,484	0,134
<b>Jateada 03</b>	<b>01</b>	0,919	1,205	-3,886	5,159	9,046	0,183
	<b>02</b>	0,927	1,220	-5,054	5,430	10,484	0,161
	<b>03</b>	0,964	1,285	-4,759	6,141	10,900	0,015
<b>Média</b>		0,919	1,198	4,142	5,019	9,161	0,119
<b>Desvio Padrão</b>		0,177	0,233	1,020	1,266	2,217	0,106

Os desvios padrão calculados para os valores dos parâmetros de rugosidade mensurados foram altos. Neste ponto vale ressaltar a dificuldade em reproduzir o mesmo nível de rugosidade em cada área de colagem de  $25,4 \times 25,4 \text{ mm}^2$  das juntas, embora os parâmetros de jateamento tenham sido mantidos constantes, como distância da pistola ao corpo de prova, tempo e velocidade de jateamento, e também os parâmetros de lixamento, como a pressão aplicada na lixa, por se tratar de uma pequena área, os altos valores dos desvios retratam a dificuldade em garantir boa reprodutibilidade das rugosidades.

Observa-se que as placas metálicas com acabamento superficial do tipo jateado apresentaram valores de rugosidade  $R_a$  e  $R_q$  mais elevados, bem como um perfil de rugosidade mais concentrado e homogêneo, e ainda uma maior predominância de picos em ambas as superfícies tratadas mecanicamente ao comparar o parâmetro  $R_{sk}$  obtido para ambos os tratamentos superficiais.

Estudos mostraram [25, 45] que uma maior rugosidade está associada a melhor aderência do adesivo devido a ancoragem mecânica e também por permitir um contato mais íntimo entre o adesivo e os aderentes podendo aumentar a contribuição da ligação química na adesão. Entretanto, como mostra a literatura discutida em capítulos anteriores, o aumento da área superficial não pode ser considerada condição suficiente para garantir a adesão ótima.

## 4.2 – Ensaios de Cisalhamento das Juntas Adesivas

Conforme a literatura atual para juntas simples metal/compósito, a norma ASTM D 5868 [40] mostra-se eficaz para seleção de tratamentos superficiais.

De forma semelhante à literatura [39] os corpos de prova foram ensaiados em cisalhamento, primeiramente para obtenção do melhor tratamento superficial do metal e melhor espessura e, em seguida para investigação da influência da absorção de umidade na adesão das juntas.

Após o processamento dos dados obtidos dos ensaios de cisalhamento e com o conhecimento da área de colagem, foi possível a construção de gráficos tensão *versus* deslocamento para cada junta adesiva.

As Figuras 4.7 a 4.11 mostram os gráficos tensão *versus* deslocamento para cada grupo de cinco amostras jateadas com diferentes espessuras de camada de adesivo.

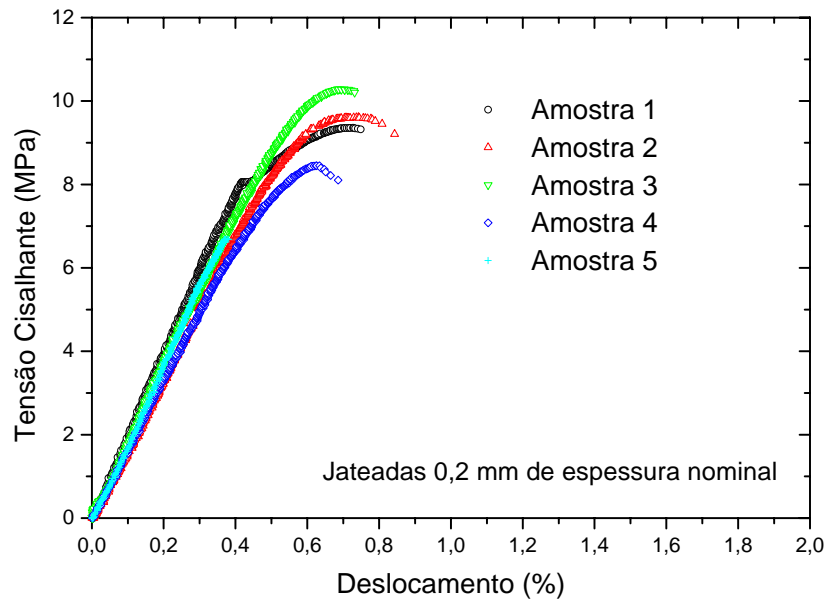


Figura 4.7 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Jateadas com 0,2 mm de Espessura Nominal.

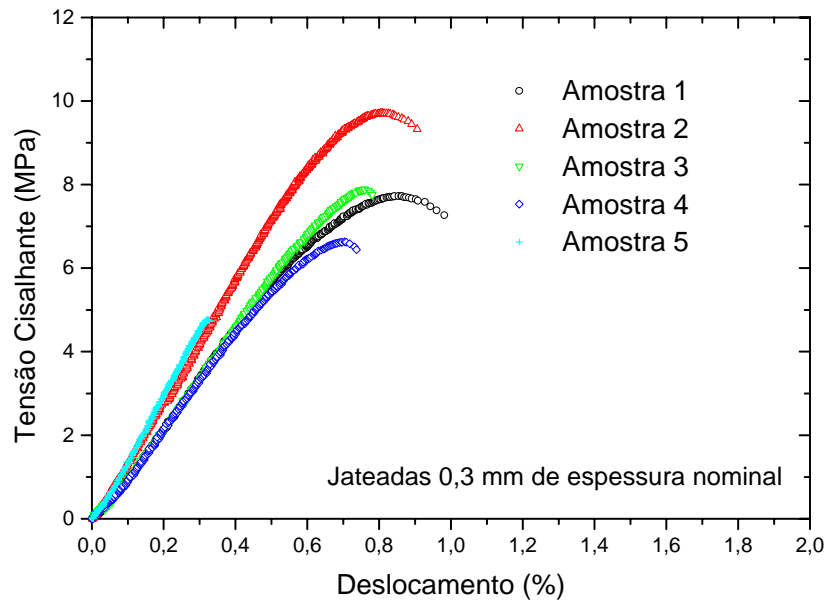
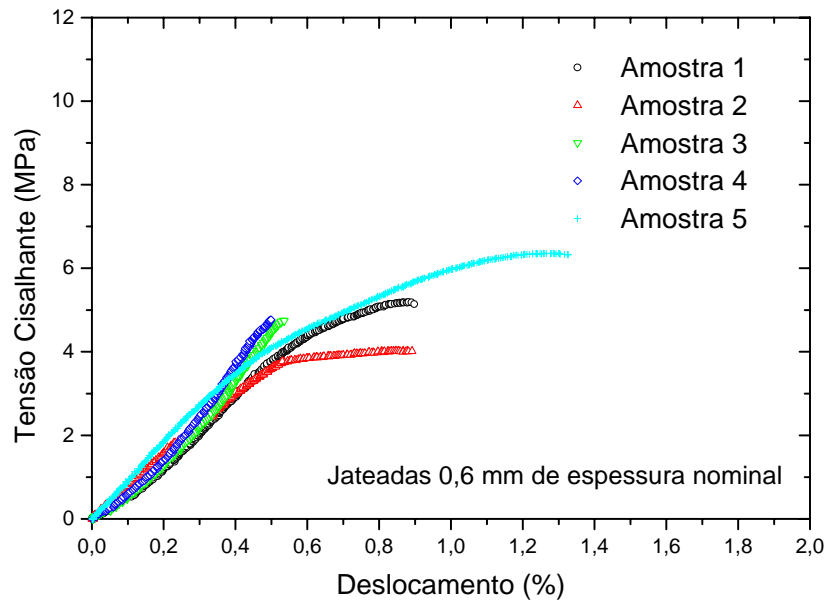
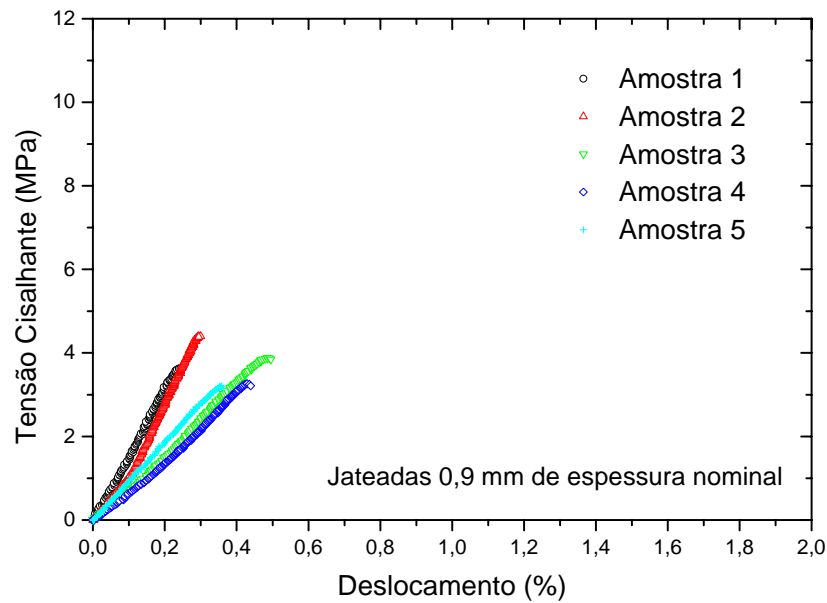


Figura 4.8 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Jateadas com 0,3 mm de Espessura Nominal.

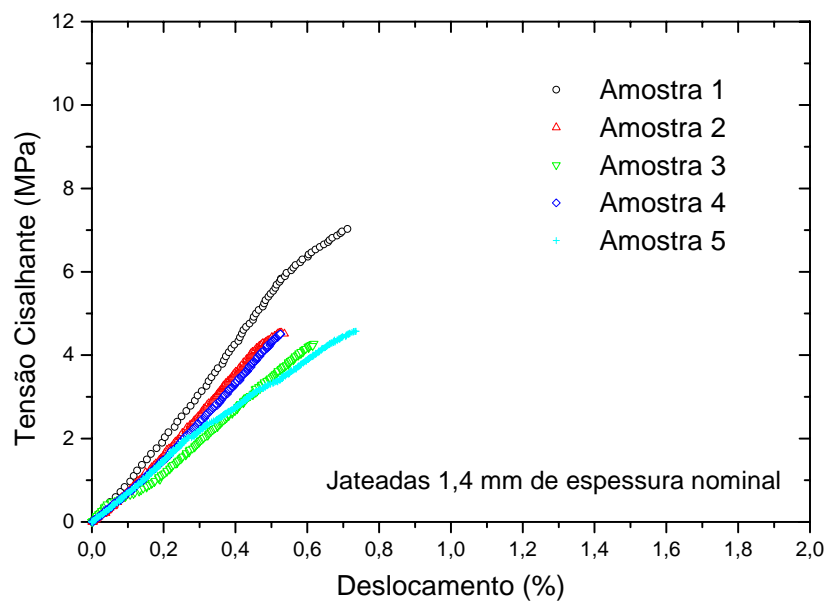


**Figura 4.9 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Jateadas com 0,6 mm de Espessura Nominal.**



**Figura 4.10 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Jateadas com 0,9 mm de Espessura Nominal.**





**Figura 4.11 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Jateadas com 1,4 mm de Espessura Nominal.**

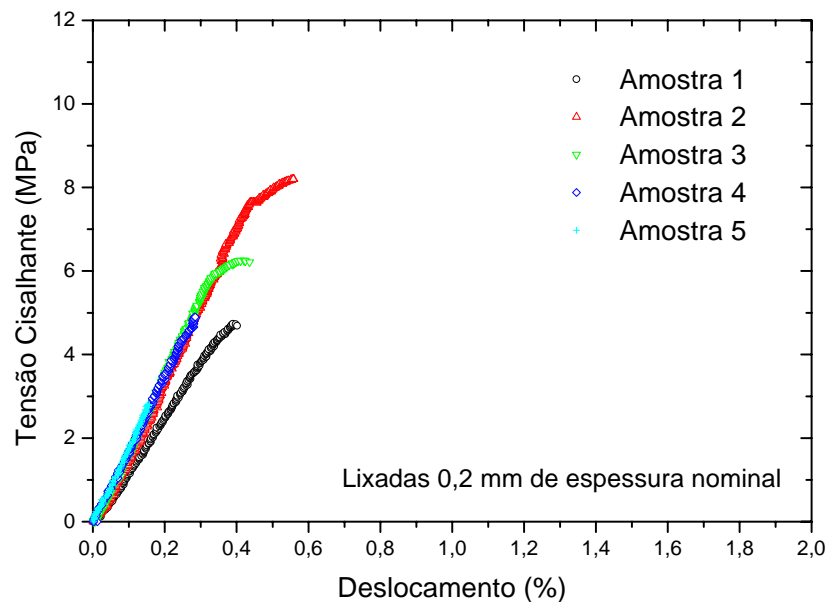
Na Tabela 4.3 estão os valores médios de tensão cisalhante máxima das curvas tensão *versus* deslocamento para juntas com áreas de colagem jateadas e espessuras variadas.

**Tabela 4.3– Valores Médios de Tensão Cisalhante Máxima para Juntas Jateadas.**

<b>Espessura Adesivo Nominal (mm)</b>	<b>Espessura Média Adesivo Obtida (mm)</b>	<b>Desvio Padrão Espessura de Adesivo</b>	<b>Média da Tensão Cisalhante Máxima (MPa)</b>	<b>Desvio Padrão Tensão Cisalhante Máxima</b>
0,2	0,272	0,048	8,876	1,389
0,3	0,304	0,135	7,344	1,814
0,6	0,640	0,092	5,018	0,859
0,9	0,987	0,177	3,680	0,488
1,4	1,420	0,113	4,984	1,147

Observa-se nos gráficos das Figuras 4.7 a 4.11 e nos valores da Tabela 4.3 uma sensível queda nos valores de tensão cisalhante máxima com o aumento da espessura de adesivo. Também é possível notar uma pequena variação na inclinação das retas dos gráficos tensão versus deslocamento, possivelmente devido a pequenas rebarbas de adesivo que possam ter ficado nas bordas das juntas adesivas. Embora tais excedentes tenham sido removidos o máximo possível, uma pequena quantidade presente pode ter atuado como reforço aumentando a rigidez das juntas.

As Figuras 4.12 a 4.16 mostram os gráficos obtidos dos ensaios de cisalhamento para as amostras lixadas com diferentes espessuras de adesivos.



**Figura 4.12 – Tensão Cisalhante versus Deslocamento para Amostras Lixadas com 0,2 mm de Espessura Nominal.**

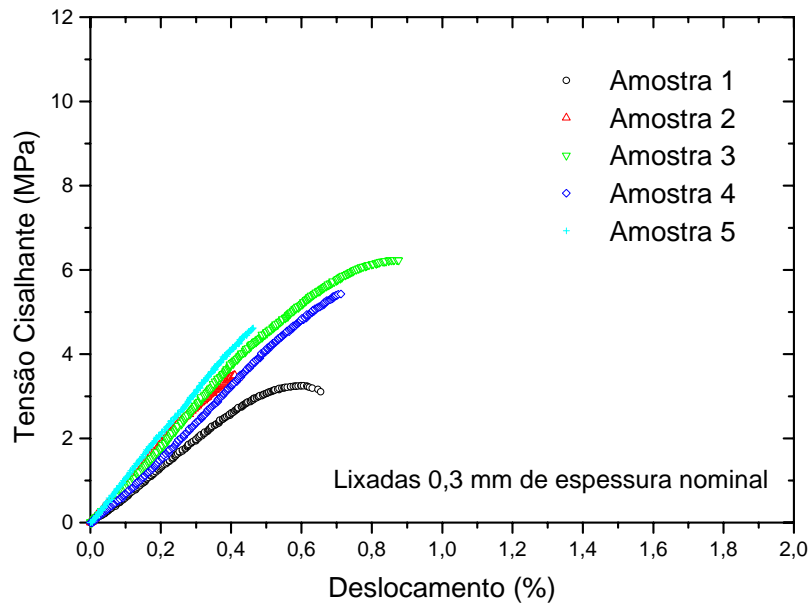


Figura 4.13 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Lixadas com 0,3 mm de Espessura Nominal.

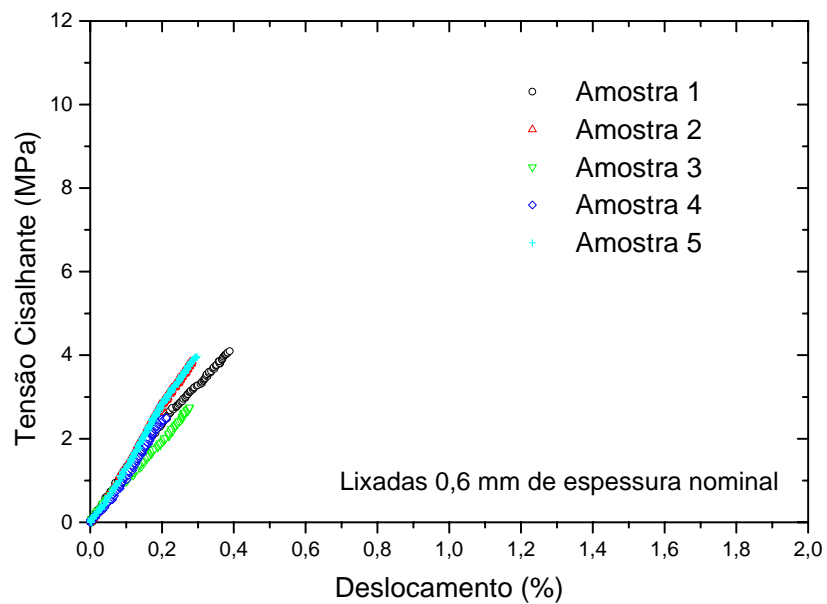
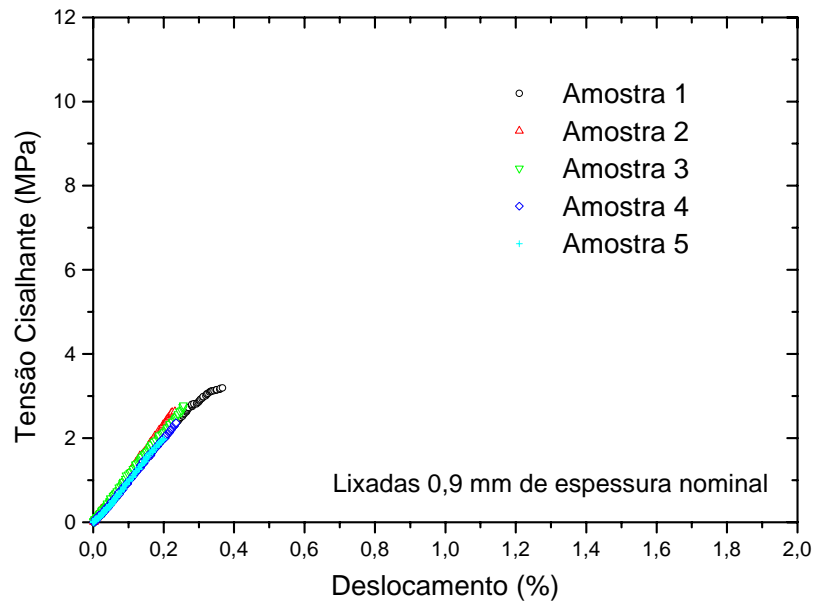
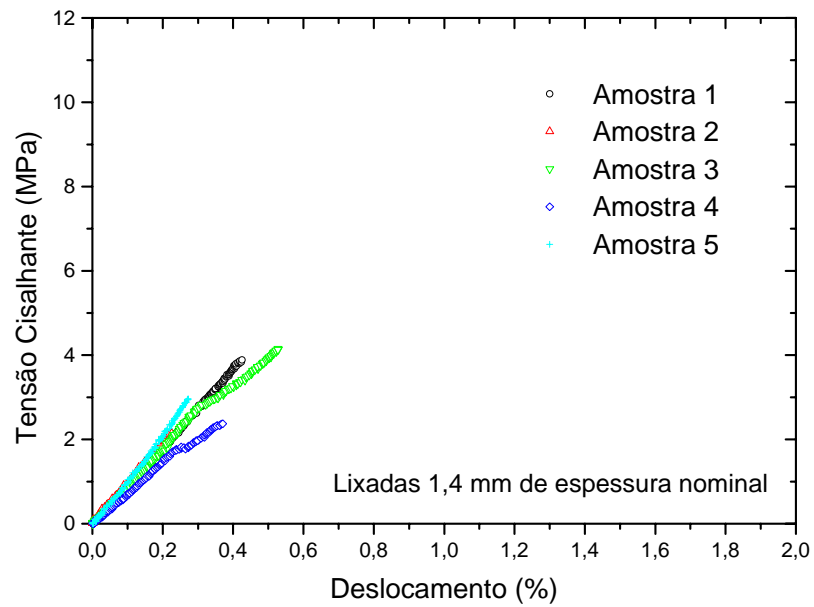


Figura 4.14 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Lixadas com 0,6 mm de Espessura Nominal.



**Figura 4.15 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Lixadas com 0,9 mm de Espessura Nominal.**



**Figura 4.16 – Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Lixadas com 1,4 mm de Espessura Nominal.**

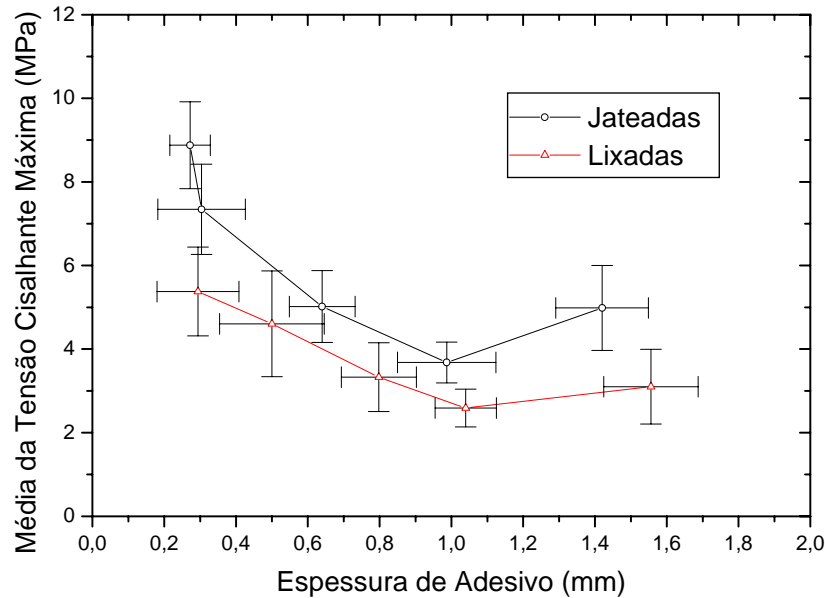
Na Tabela 4.4 estão os valores médios de tensão cisalhante máxima das curvas tensão *versus* deslocamento para juntas com áreas de colagem lixadas e espessuras variadas.

**Tabela 4.4 - Valores Médios de Tensão Cisalhante Máxima para Juntas Lixadas.**

<b>Espessura Adesivo Nominal (mm)</b>	<b>Espessura Média Adesivo Obtida (mm)</b>	<b>Desvio Padrão Espessura de Adesivo</b>	<b>Média da Tensão Cisalhante Máxima (MPa)</b>	<b>Desvio Padrão Tensão Cisalhante Máxima</b>
0,2	0,294	0,214	5,378	1,999
0,3	0,500	0,146	4,604	1,266
0,6	0,798	0,204	3,329	0,822
0,9	1,040	0,085	2,590	0,450
1,4	1,556	0,132	3,101	0,892

Da mesma forma que as amostras jateadas, para as amostras lixadas observa-se, de acordo com os gráficos das Figuras 4.12 a 4.16 e nos valores da Tabela 4.4, uma sensível queda nos valores de tensão cisalhante máxima com o aumento da espessura de adesivo. Igualmente nota-se uma pequena variação na inclinação das retas dos gráficos tensão *versus* deslocamento, possivelmente devido a pequenos excedentes presentes que podem ter atuado como reforço aumentando a rigidez de algumas amostras.

Um gráfico comparativo pode ser visto na Figura 4.17 utilizando os dados das Tabelas 4.3 e 4.4, mostrando a variação da média da tensão cisalhante máxima em função da espessura de adesivo para os dois tratamentos superficiais utilizados.



**Figura 4.17 – Variação da Média da Tensão Cisalhante versus espessura de adesivo para os dois tratamentos superficiais: jateamento e lixamento.**

De acordo com o gráfico da Figura 4.17 observa-se que a tensão cisalhante máxima da junta é afetada pela espessura da camada adesiva: com o aumento da espessura há um decaimento da tensão máxima cisalhante independente do tratamento superficial aplicado na área de colagem. No entanto, as juntas com áreas de colagem lixadas apresentaram valores de tensão cisalhante máxima menores do que os das juntas com áreas jateadas para espessuras de adesivos equivalentes.

Ainda conforme a Figura 4.17, observa-se que os valores das médias das tensões cisalhantes para os dois tratamentos superficiais distintos são aparentemente semelhantes com as barras de erros tendendo ao cruzamento em alguns pontos.

Dessa forma, os valores das médias das tensões cisalhantes máximas foram comparados par a par com auxílio de ferramentas de estatística básica. A média da

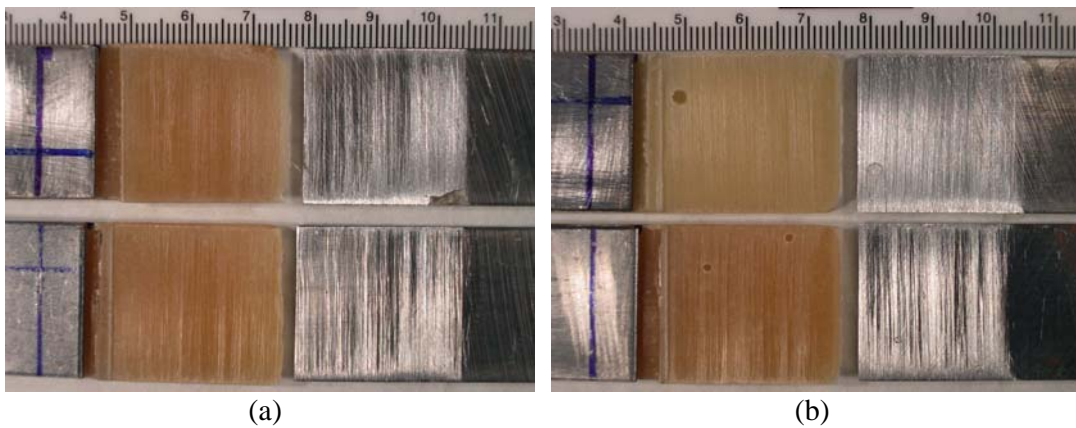
tensão cisalhante máxima para o acabamento jateado na espessura 0,2 mm de adesivo foi comparado com seu correspondente lixado de mesma espessura de camada adesiva, e assim sucessivamente para cada espessura. Para esta comparação utilizou-se a distribuição de Fisher para verificar se as variâncias das medidas de tensão cisalhante do acabamento lixado e do jateado eram iguais. De posse destes resultados aplicou-se o teste t-student para comparar as duas médias populacionais par a par, ou seja, a média da tensão cisalhante máxima de uma determinada espessura das amostras jateadas com a média da tensão cisalhante máxima de mesma espessura das amostras lixadas.

Os resultados destes testes mostraram que as médias são significativamente diferentes.

Uma outra comparação foi realizada, através do teste de Kruskal-Wallis para verificar se as variâncias das tensões cisalhantes máximas eram significativamente diferentes para amostras de mesmo acabamento superficial variando a espessura. Da mesma forma que o teste anterior, agora utilizando a distribuição  $\chi^2$  - quadrado, as médias das tensões para uma mesma família de acabamentos foram significativamente diferentes.

#### **4.2.1 – Modo de Falha das Juntas Adesivas.**

As superfícies de fratura das juntas adesivas após o ensaio de cisalhamento foram classificadas de acordo com a norma ASTM D 5573 [46]. As amostras cujas áreas de colagem foram lixadas apresentaram modo de falha adesiva, com o rompimento ocorrendo na interface adesivo/metal para todas as espessuras de adesivo, como pode ser visto na Figura 4.18.

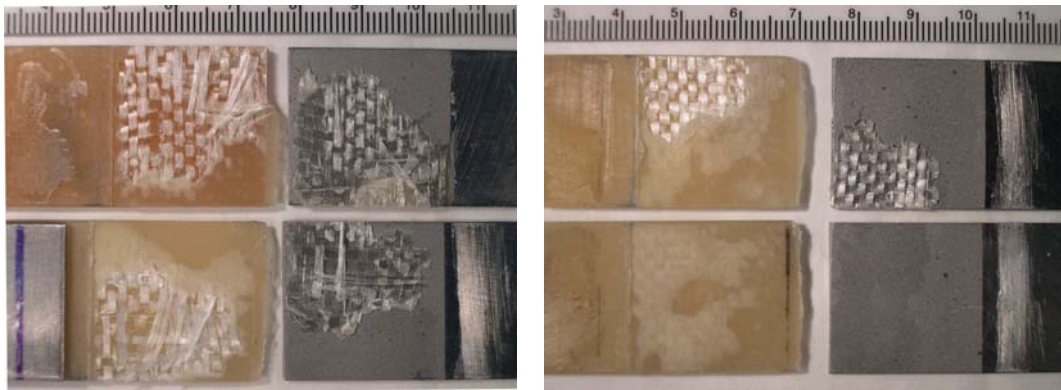


**Figura 4.18 – Modo de Falha Adesiva das Amostras Lixadas, (a) Amostras com 0,2 mm de Espessura Nominal, (b) Amostras com 1,4 mm de Espessura Nominal.**

Para as amostra com áreas de colagem jateadas observa-se uma influência da espessura nos modos de falha das juntas adesivas.

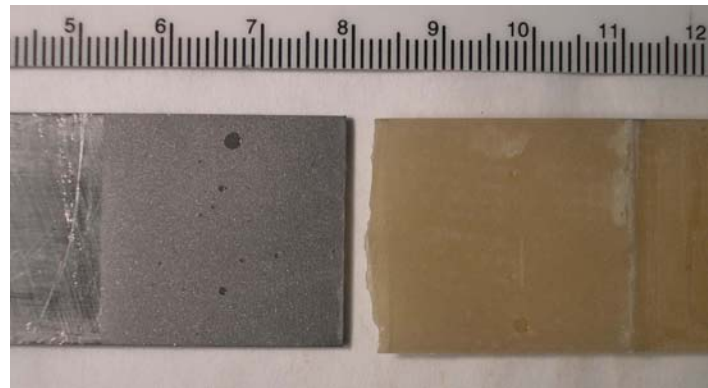
A Figura 4.19 mostra o modo de fratura por rasgamento que ocorreu em 60% do total de amostras jateadas com 0,2 mm de espessura nominal de adesivo. A falha ocorre na matriz do compósito reforçado por fibra.





(a)

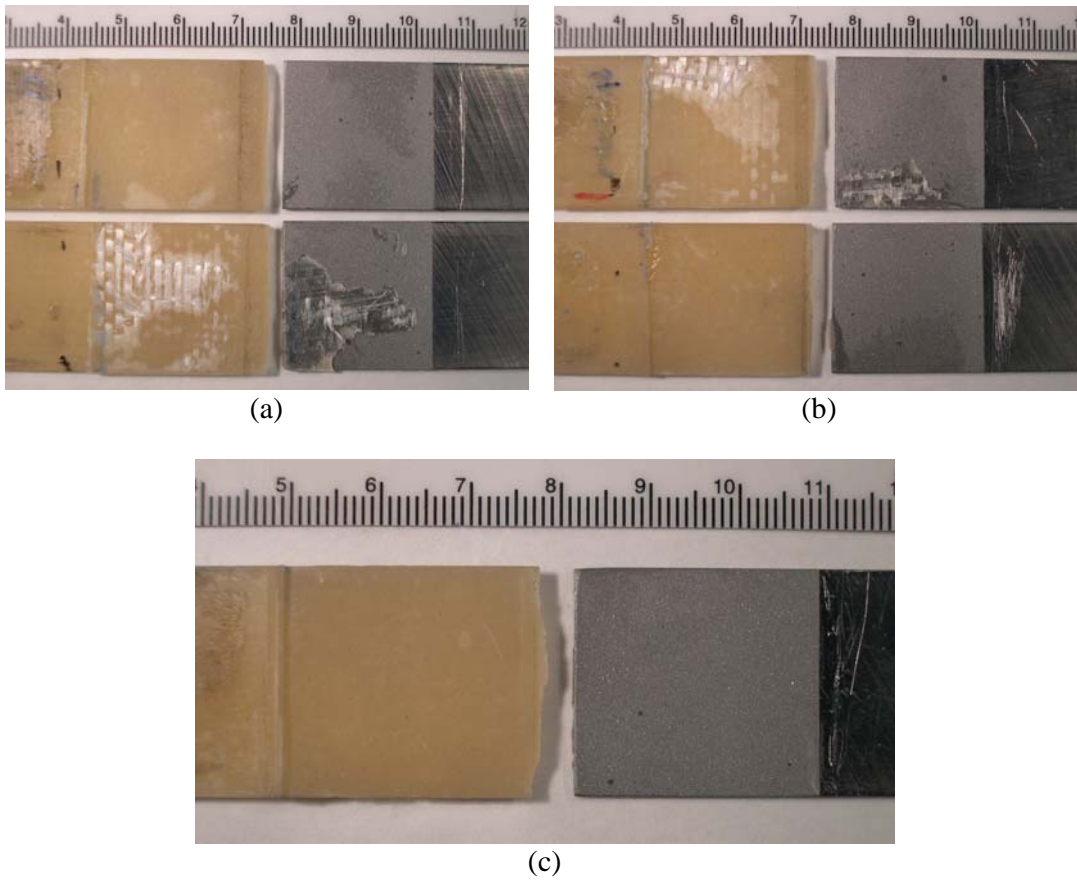
(b)



(c)

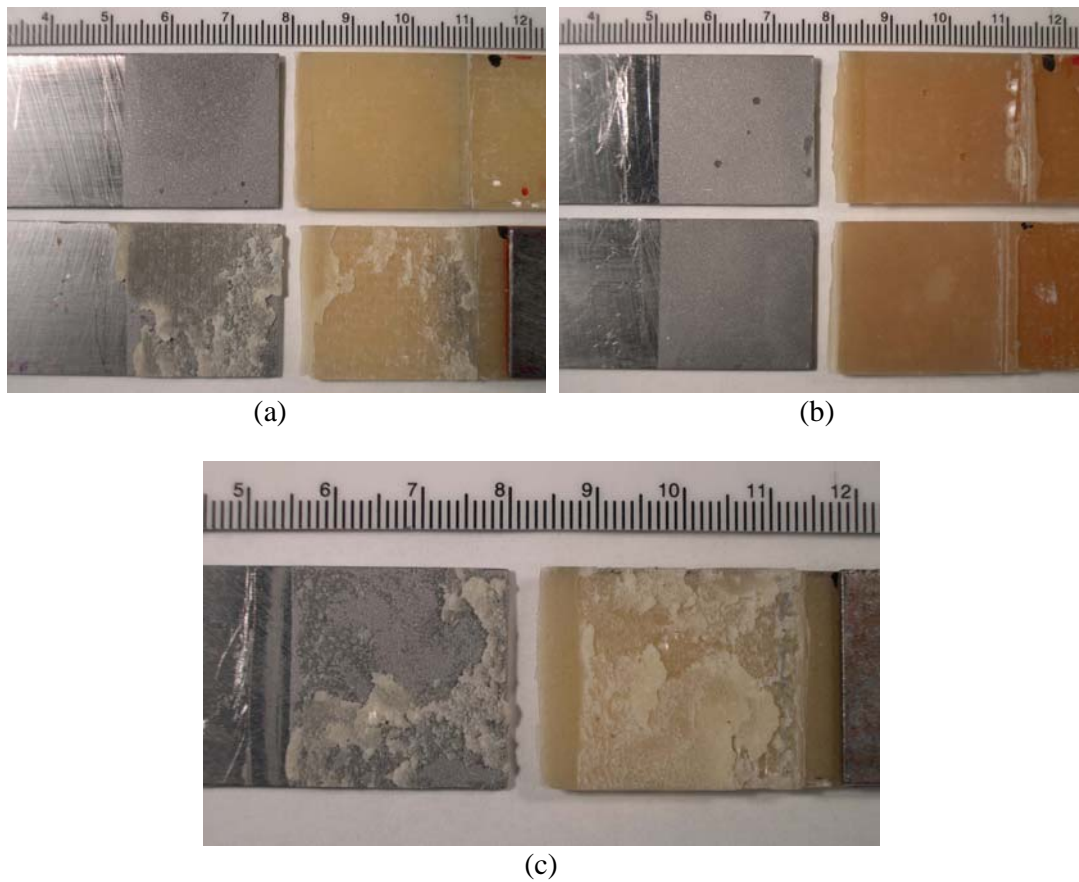
**Figura 4.19 – Modo de Falha das Juntas com Aderente Metálico Jateado com 0,2 mm de Espessura de Adesivo: (a) Fratura por Rasgamento, (b) Fratura por Rasgamento na Amostra Superior e Fratura Adesiva na Inferior e (c) Fratura Adesiva.**

A Figura 4.20 mostra fratura por rasgamento leve que ocorreu em 40 % do total de amostras jateadas com 0,3 mm de espessura nominal de adesivo.



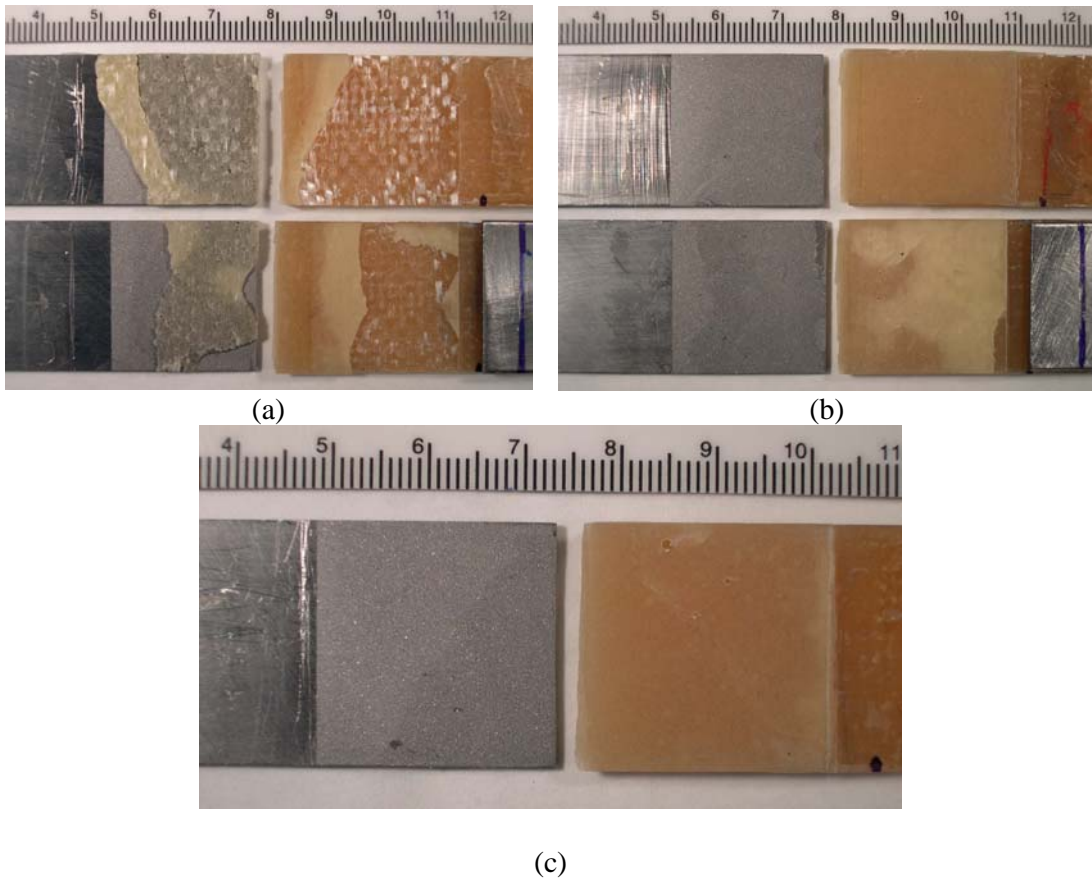
**Figura 4.20 - Modo de Falha das Juntas com Aderente Metálico Jateado com 0,3 mm de Espessura de Adesivo: (a) Fratura Adesiva na Amostra Superior e Fratura por Rasgamento Leve na Inferior, (b) Fratura por Rasgamento Leve na Amostra Superior e Fratura Adesiva na Inferior e (c) Fratura Adesiva.**

A Figura 4.21 mostra o modo de fratura coesiva que ocorreu em 40% do total de 5 amostras jateadas com 0,6 mm de espessura nominal de adesivo.



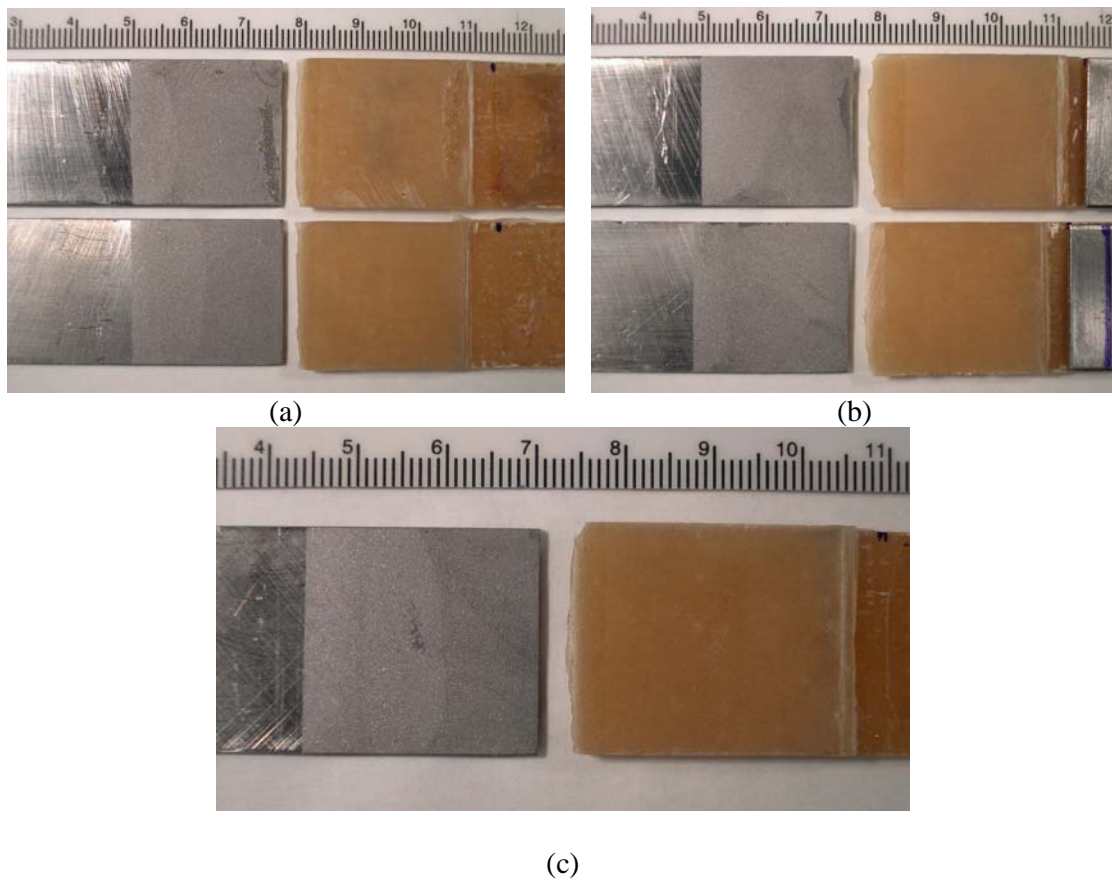
**Figura 4.21 - Modo de Falha das Juntas com Aderente Metálico Jateado com 0,6 mm de Espessura de Adesivo: (a) Fratura Adesiva na Amostra Superior e Fratura Coesiva na Inferior, (b) Fratura Adesiva e (c) Fratura Coesiva.**

A Figura 4.22 mostra o modo de falha coesiva de camada fina que ocorreu em 40 % do total de 5 amostras jateadas com 0,9 mm de espessura nominal de adesivo.



**Figura 4.22 - Modo de Falha das Juntas com Aderente Metálico Jateado com 0,9 mm de Espessura de Adesivo: (a) Fratura Coesiva de Camada Fina, (b) e (c) Fratura Adesiva.**

A Figura 4.23 mostra o modo de falha adesiva que ocorrem em 100 % das amostras jateadas com 1,4 mm de espessura nominal de adesivo.



**Figura 4.23 - Modo de Falha das Juntas com Aderente Metálico Jateado com 1,4 mm de espessura de Adesivo: (a), (b) e (c) Fratura Adesiva.**

### **4.3 – Envelhecimento Higrotérmico.**

De acordo com os resultados dos ensaios de rugosidade o tratamento superficial que proporcionou uma rugosidade mais severa e homogênea foi o jateamento. Associando este resultado com os obtidos no ensaio de cisalhamento das juntas secas, observa-se que as com espessura nominal de adesivo de 0,2 mm apresentaram as maiores tensões cisalhantes, com resultados melhores para as juntas jateadas. Nas fractografias dos modos de falha das juntas adesivas observa-se que as juntas lixadas em sua totalidade apresentaram fratura adesiva, e que mais da metade das juntas jateadas com 0,2 mm de espessura nominal de adesivo apresentaram fratura coesiva. Assim, conclui-se que a melhor junta foi aquela com área metálica de colagem jateada com 0,2 mm de espessura.

#### **4.3.1 – Ensaio de Absorção.**

Como dito anteriormente, cinco corpos de prova com área de colagem jateada e com 0,2 mm de espessura nominal de adesivo, confeccionados na forma de juntas sobrepostas simples, foram envelhecidos para cada intervalo de tempo, juntamente com cinco cupons de adesivo.

Antes de serem imersos em água destilada, os cupons de adesivo apresentaram as massas e dimensões mostradas na Tabela 4.5. Cada cupom, na condição seca, apresentou em média 21,901 mm de diâmetro e 11,849 mm de altura e massa de 4,3 gramas.

**Tabela 4.5 – Dimensões e Massa dos Cupons Adesivos na Condição Não Envelhecida.**

<b>Tempo de Envelhecimento (horas)</b>	<b>Diâmetro Médio (mm)</b>	<b>Altura Média (mm)</b>	<b>Massa Média (g)</b>
<b>24</b>	22,03	11,59	4,5319
<b>72</b>	21,98	11,25	4,7401
<b>120</b>	21,73	12,65	4,2823
<b>240</b>	21,72	12,04	3,7882
<b>720</b>	21,98	11,72	3,9058
<b>Média Total</b>	<b>21,90</b>	<b>11,85</b>	<b>4,2497</b>

Os cupons foram imersos em água a 60 °C e, ao serem retirados, cada grupo de cinco amostras, de acordo com seu tempo de imersão na água, foram novamente medidos com paquímetro digital para verificar a ocorrência de dilatações volumétricas e pesados na balança analítica com quatro casas decimais para quantificar a absorção de umidade. As dimensões médias e a massa média na condição de pós-envelhecimento podem ser vistas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6 - Dimensões e Massa dos Cupons Adesivos na Condição Envelhecida.**

<b>Tempo de Envelhecimento (horas)</b>	<b>Diâmetro Médio (mm)</b>	<b>Altura Média (mm)</b>	<b>Massa Média (g)</b>
<b>24</b>	22,29	12,03	4,5652
<b>72</b>	22,14	11,18	4,8063
<b>120</b>	21,98	12,70	4,3599
<b>240</b>	21,93	11,95	3,9087
<b>720</b>	22,04	11,80	4,0916
<b>Média Total</b>	<b>22,08</b>	<b>11,93</b>	<b>4,3463</b>

Observa-se uma variação total menor que 1% nas dimensões dos corpos de prova de adesivos envelhecidos. Um acréscimo relativo de 0,82% no diâmetro e de 0,68% na altura dos cupons adesivos, mas um acréscimo total maior que 2 % na massa dos adesivos envelhecidos.

A Figura 4.24 mostra o gráfico de absorção em massa de umidade de cada grupo de amostras de adesivo, plotado em conformidade com a norma ASTM D5229, com o tempo em raiz das horas na abscissa e a porcentagem de umidade em peso na ordenada dada pela Equação 4.1.

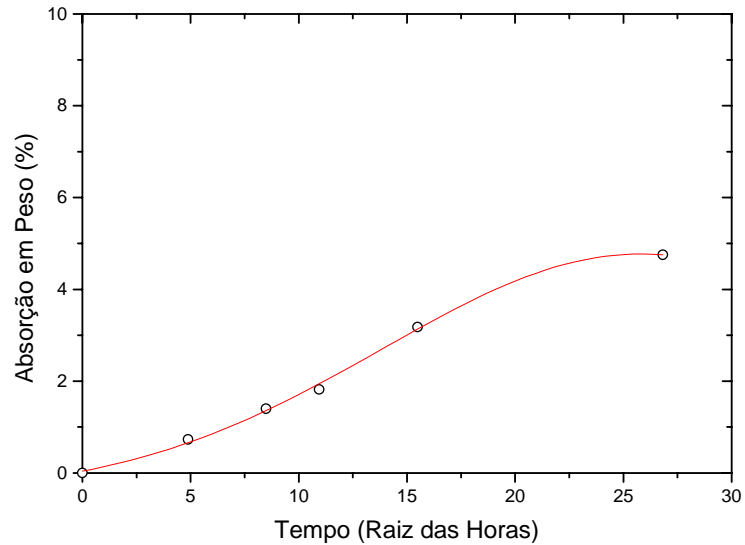
$$Absorção = \left( \frac{M_{envelhecida} - M_{sec a}}{M_{sec a}} \right) * 100 \quad \text{Equação (4.1)}$$

A Tabela 4.7 mostra os valores médios de massa absorvida obtidos pela Equação (4.1) de acordo com as Tabelas 4.5 e 4.6.

**Tabela 4.7 – Porcentagem de Massa Absorvida nos Intervalos de Envelhecimento.**

<b>Tempo de Envelhecimento (horas)</b>	<b>% de Massa Absorvida</b>
<b>24</b>	0,7337
<b>72</b>	1,3964
<b>120</b>	1,8124
<b>240</b>	3,1809
<b>720</b>	4,7558





**Figura 4.24 – Absorção de Umidade em Função do Tempo de Exposição.**

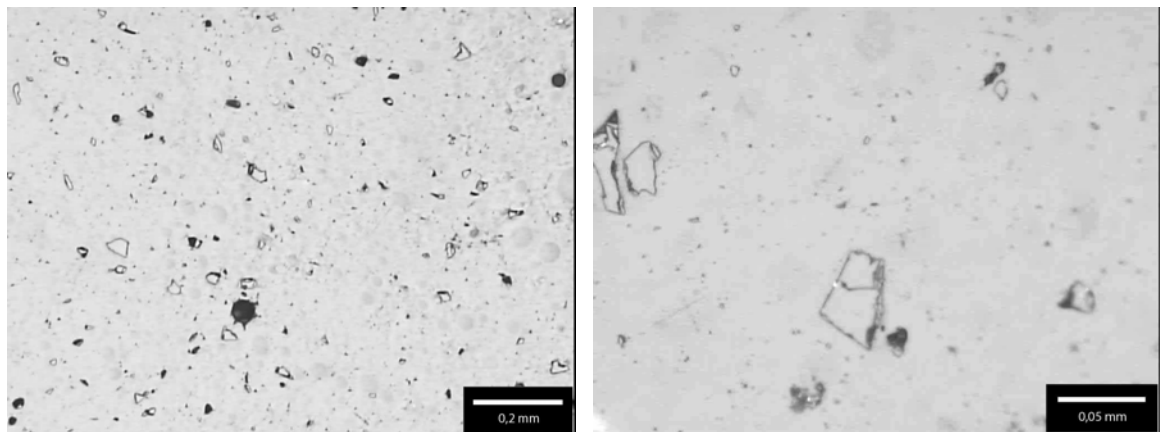
Na Figura 4.24 observa-se que a quantidade de umidade absorvida aumenta com o tempo de imersão. Neste experimento, embora o gráfico possa sugerir, o ponto de saturação não foi alcançado. O tipo de difusão não foi modelado, assim como não foi calculado o coeficiente de difusão do material adesivo. Para obtenção de tais dados ter-se-ia que seguir o procedimento A da norma ASTM D 5229 [60], com corpos de prova menos espessos, variações de temperatura e curvas de desorção.

Os cupons de adesivo deste trabalho não alcançaram ponto de saturação, pois suas geometrias foram inadequadas ao tempo máximo de exposição à umidade.

Não foi avaliada e quantificada a absorção de água pelo material compósito do aderente, somente o adesivo foi estudado de forma isolada. O aderente compósito também absorveu água, e certamente influenciou a ligação na interface da junta adesiva, como pode ser visto nos ensaios de cisalhamento. Entretanto não foi possível quantificar e diferir a influência da absorção de água pelo adesivo e pelo compósito de matriz polimérica reforçado por fibra de vidro.

#### 4.3.1.1- Análise Microestrutural do Adesivo Envelhecido.

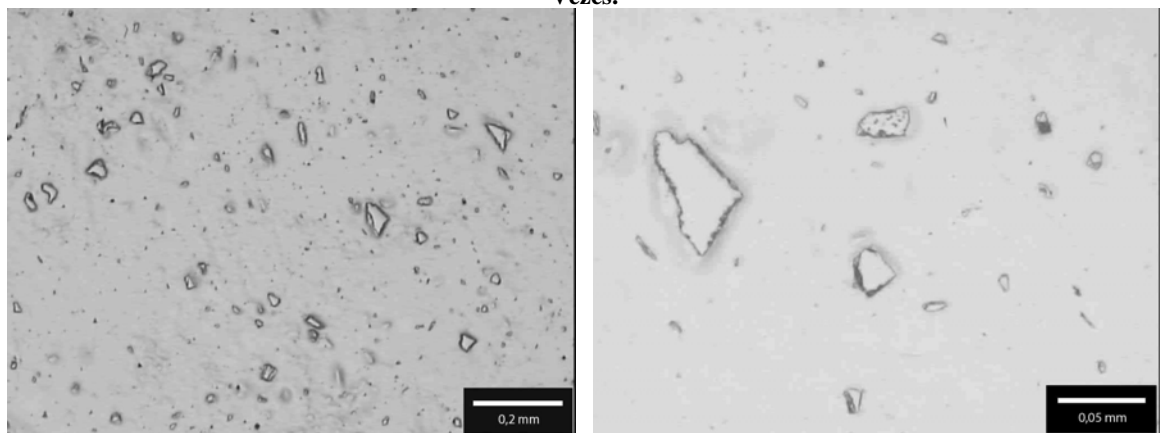
As micrografias das Figuras 4.25 a 4.30 mostram a variação microestrutural do adesivo envelhecido.



(a)

(b)

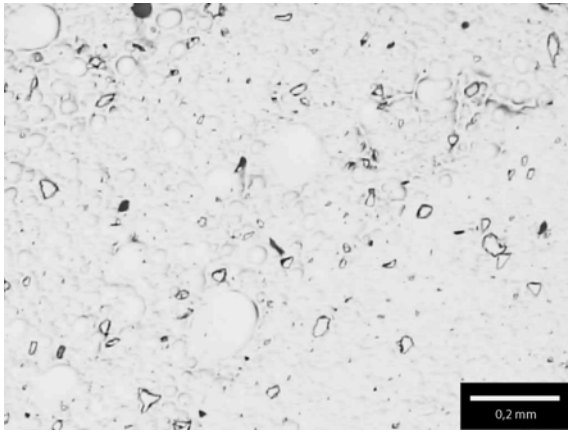
**Figura 4.25 - Micrografia do Adesivo Sem Envelhecimento: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**



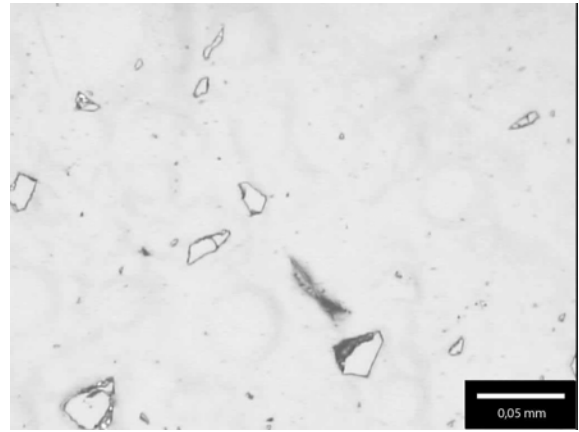
(a)

(b)

**Figura 4.26 - Micrografia do Adesivo Com Envelhecimento de 24 horas: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**

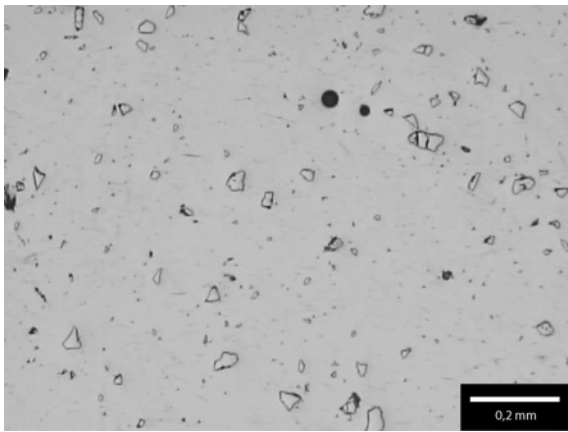


(a)

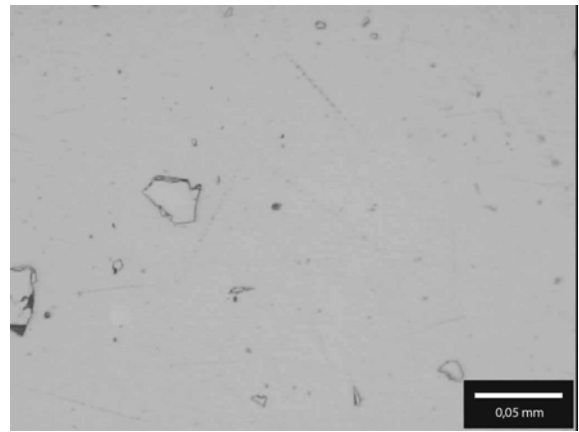


(b)

**Figura 4.27 - Micrografia do Adesivo Com Envelhecimento de 72 horas: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**

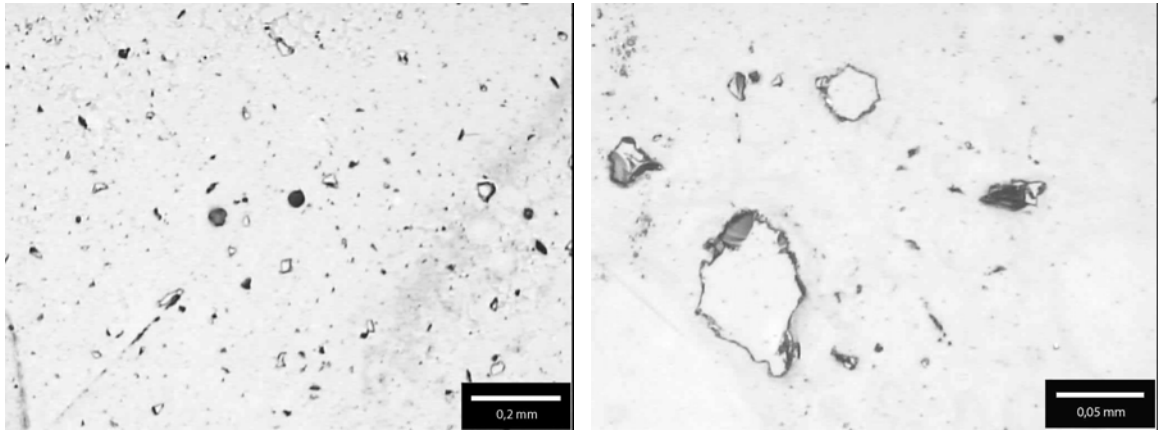


(a)



(b)

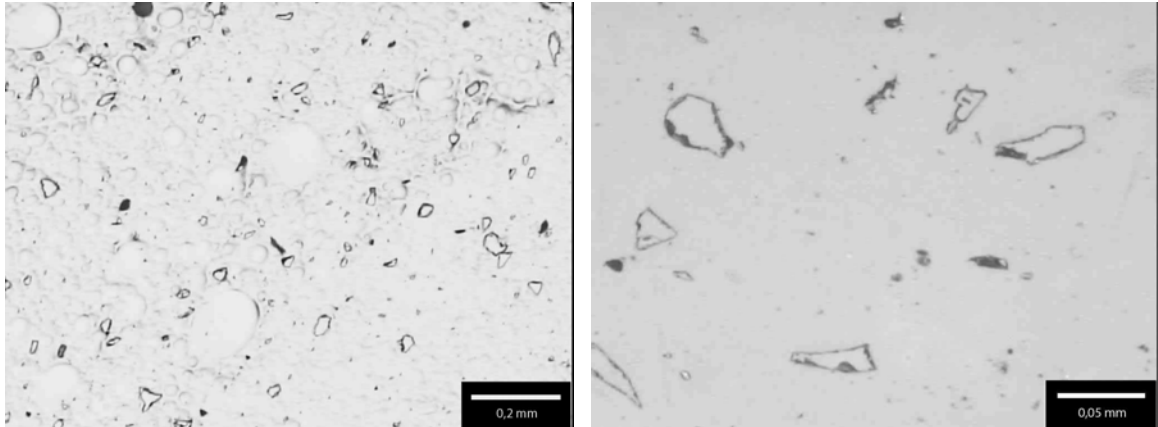
**Figura 4.28 - Micrografia do Adesivo Com Envelhecimento de 120 horas: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**



(a)

(b)

**Figura 4.29 - Micrografia do Adesivo Com Envelhecimento de 240 horas: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**



(a)

(b)

**Figura 4.30 - Micrografia do Adesivo Com Envelhecimento de 720 horas: (a) Aumento de 50 Vezes e (b) Aumento de 200 Vezes.**

De acordo com as Figuras 4.25 a 4.30, em microscopia ótica, não foi observada alteração microestrutural significativa na estrutura do adesivo no envelhecimento

### 4.3.2 – Ensaio de Cisalhamento das Juntas Adesivas Envelhecidas

As amostras otimizadas, aquelas com área de colagem jateada e 0,2 mm de espessura nominal de adesivo, foram submetidas ao envelhecimento em água à 60° C em diferentes intervalos de tempo: 24, 72, 120, 240 e 720 horas. Cinco juntas otimizadas foram confeccionadas para cada intervalo de tempo de envelhecimento, seguindo os mesmos procedimentos descritos para as juntas não envelhecidas.

As juntas envelhecidas foram também ensaiadas nas mesmas condições que as não envelhecidas. Os gráficos tensão cisalhante *versus* deslocamento para tais juntas podem ser vistos nas Figuras 4.31 a 4.35.

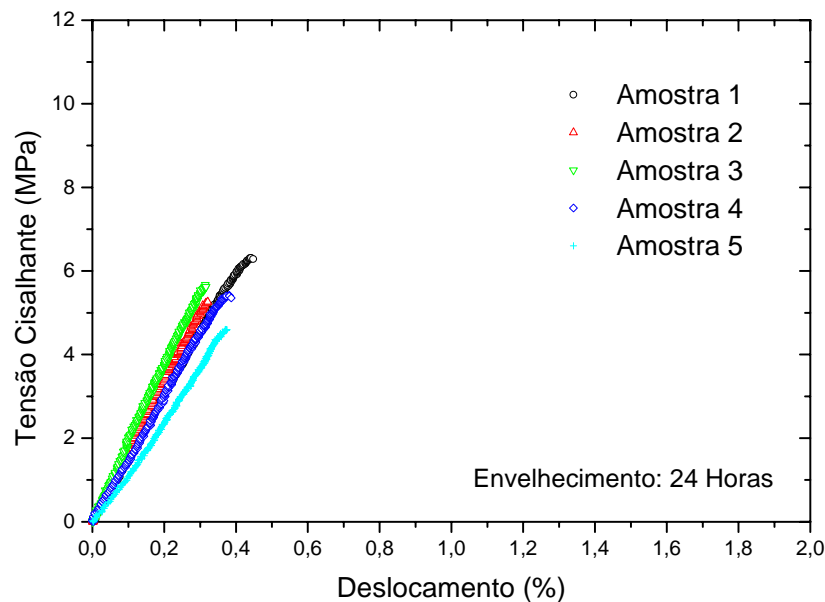
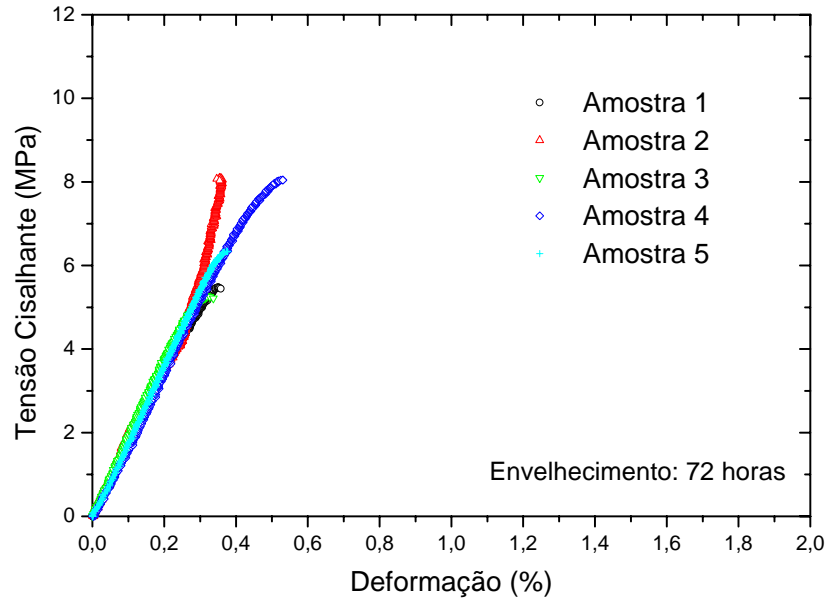
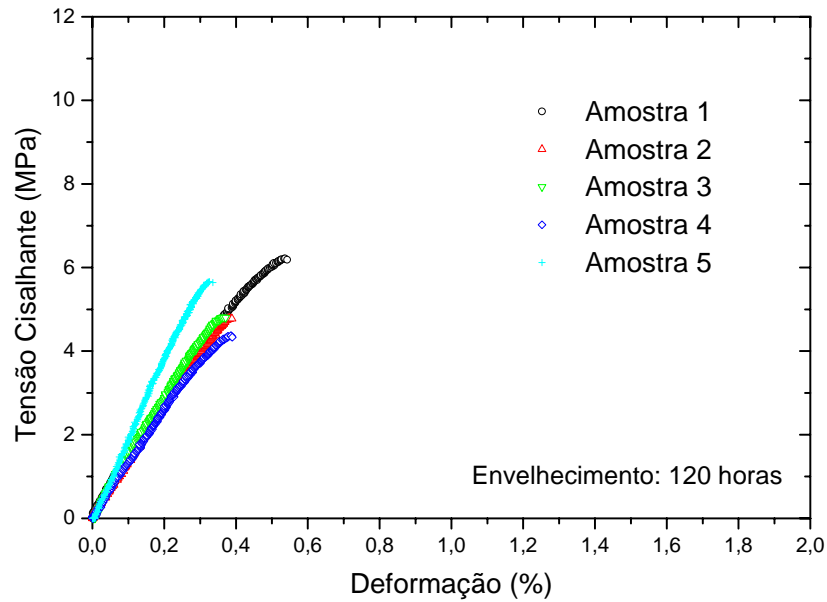


Figura 4.31 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Otimizadas Envelhecidas por 24 horas.



**Figura 4.32 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Otimizadas Envelhecidas por 72 horas.**



**Figura 4.33 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Otimizadas Envelhecidas por 120 horas.**

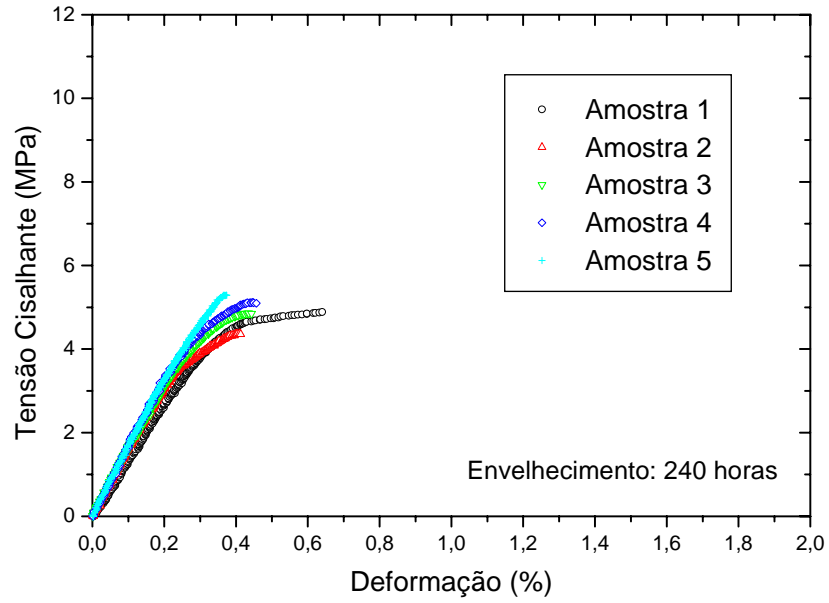


Figura 4.34 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Otimizadas Envelhecidas por 240 horas.

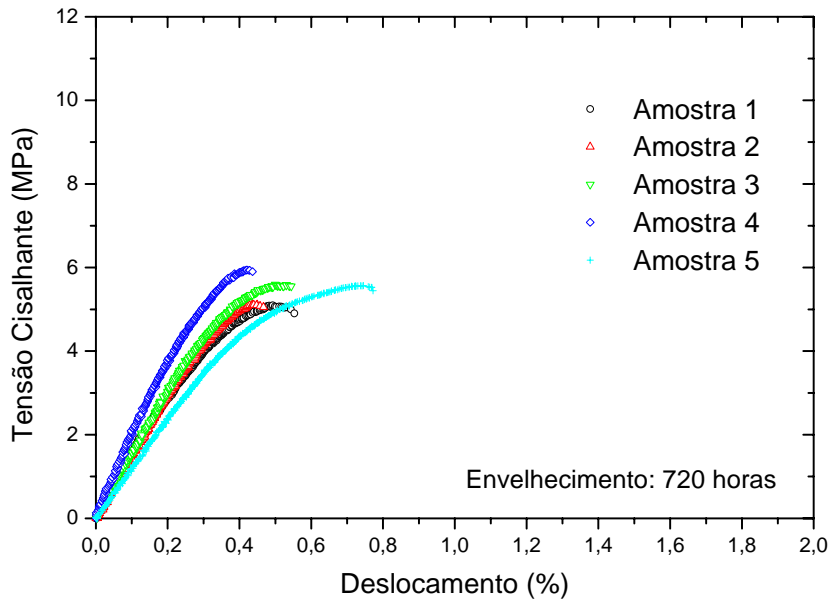


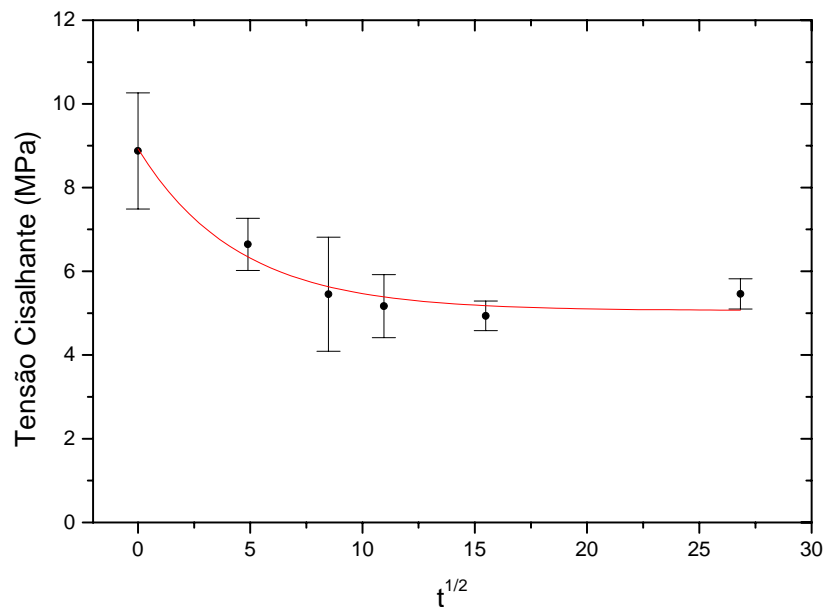
Figura 4.35 - Tensão Cisalhante *versus* Deslocamento para Amostras Otimizadas Envelhecidas por 720 horas.

Na Tabela 4.8 estão listados os valores médios de tensão cisalhante máxima das juntas envelhecidas de acordo com os valores obtidos nos gráficos das Figuras 4.31 a 4.35.

**Tabela 4.8– Valores Médios de Tensão Cisalhante Máxima das Amostras Otimizadas Envelhecidas.**

<b>Tempo de Envelhecimento (horas)</b>	<b>Média da Tensão Cisalhante Máxima (MPa)</b>	<b>Desvio Padrão Tensão Cisalhante Máxima</b>
0	8,876	1,389
24	6,644	0,622
72	5,451	1,361
120	5,168	0,752
240	4,936	0,353
720	5,461	0,360

Na Figura 4.36 pode-se observar o decaimento da tensão cisalhante média em função do tempo de exposição das amostras à umidade como, visto na Tabela 4.9.

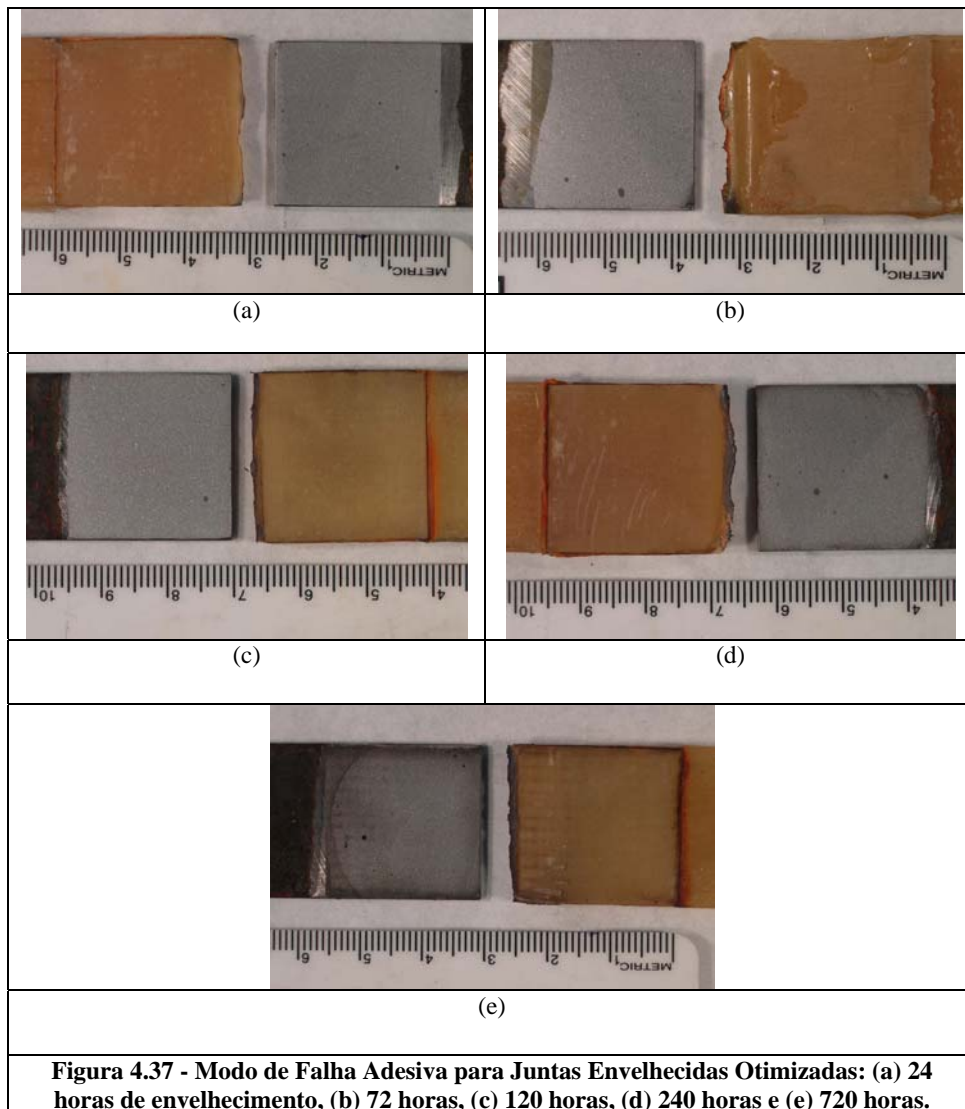


**Figura 4.36 - Decaimento da Tensão Cisalhante.**



#### 4.3.2.1 – Modo de Falha das Juntas Adesivas Envelhecidas.

As superfícies de fratura das juntas adesivas otimizadas envelhecidas após o ensaio de cisalhamento foram também classificadas de acordo com a norma ASTM D 5573 [46]. Todas as juntas nos diferentes intervalos de tempo apresentaram falhas adesivas, com o rompimento ocorrendo na interface adesivo/metal. A Figura 4.37 mostra uma das amostras fraturadas para cada intervalo de tempo de envelhecimento.



Alguns trabalhos [56,61] investigaram a durabilidade de juntas adesivas e revelaram que é freqüente a mudança do modo de falha da junta devido aos efeitos do envelhecimento. A principal mudança, segundo os autores, costuma ser da fratura coesiva para fratura na região mais próxima da interface do aderente/adesivo. Trabalhos anteriores estudaram a durabilidade das juntas adesivas mediante o uso de aderentes metálicos com adesivos epóxi. Por exemplo, um estudo com alumínio [62] apontou muitos fatores afetando a durabilidade das juntas, incluindo a permeabilidade da água no adesivo. Um outro trabalho [63], baseado na mecânica da fratura utilizou aderentes de aço e alumínio e adesivos de base epóxi, e identificou uma mudança de fratura coesiva para fratura adesiva, com a falha após o envelhecimento ocorrendo na camada de óxido metálico.

Embora tenha ocorrido uma mudança no modo de falha das juntas adesivas, na análise microestrutural nenhuma mudança significativa foi observada, da mesma forma que a superfície metálica da área colada não apresentou oxidação, apesar das superfícies laterais das juntas terem sofrido oxidação severa.

## Capítulo 5 – Conclusões

Considerando os resultados obtidos e as discussões apresentadas, pode-se concluir com este trabalho que:

- O tratamento superficial que confere maior nível de rugosidade para o aderente metálico e, conseqüentemente, melhor ancoragem mecânica, é o jateamento com granalha de alumínio. Nas medições de rugosidade as juntas com o aderente metálico jateado apresentaram maiores valores de  $R_a$  e  $R_q$  e, além disso, nos ensaios de cisalhamento, as juntas jateadas suportaram as maiores tensões cisalhantes.
- Não foi possível quantificar a contribuição das teorias de adesão dos materiais, mas pode-se destacar a contribuição da interligação mecânica na adesão das juntas deste estudo devido a melhor adesão encontrada nas amostras com rugosidades mais pronunciadas.
- A tensão cisalhante máxima na curva tensão cisalhante *versus* deslocamento das juntas adesivas é influenciada pela espessura do adesivo, independente do tratamento superficial aplicado na área de colagem. Com o aumento da espessura de adesivo há um decréscimo na tensão cisalhante máxima que pode ser suportada pelas juntas adesivas.
- A espessura nominal ótima de adesivo é de 0,2 mm, a menor espessura estudada. As juntas adesivas com a menor espessura nominal suportaram

as maiores tensões cisalhantes, independentemente do tratamento superficial utilizado no aderente de metal.

- O modo de falha das juntas adesivas sofre influência do tratamento superficial do aderente de aço e da espessura da camada de adesivo. Para família de juntas lixadas observou-se a fratura adesiva para todos os corpos de prova ensaiados nas diferentes espessuras. Nas juntas jateadas, observa-se nitidamente a influência da espessura. Nos corpos de prova com espessura nominal de 1,4 mm de adesivo a fratura adesiva ocorreu em 100% do total de cinco amostras ensaiadas e para as juntas jateadas com espessuras nominais menores, o modo de falha variou de fratura por rasgamento para as menores espessuras, a fratura coesiva para espessura intermediária.
- Das conclusões anteriores e de acordo com a classificação dos modos de falha das juntas adesivas, tem-se que a junta de adesivo ótima é a jateada com espessura nominal de 0,2 mm de adesivo.
- A absorção de umidade prejudica o desempenho mecânico das juntas adesivas. A tensão cisalhante máxima decresce com o tempo de exposição das amostras à umidade.
- O envelhecimento influencia o modo de falha da junta adesiva. As juntas otimizadas, na condição não envelhecida, apresentaram fratura por rasgamento, e após o envelhecimento, apresentaram falhas adesivas em todas as amostras ensaiadas nos diferentes intervalos de tempo de

imersão em água. Tal fato pode representar um comprometimento da junta quando exposta a umidade sem proteção.

- Nas juntas envelhecidas não foram observadas oxidações no aderente metálico após a fratura. Embora as faces laterais das juntas adesivas envelhecidas tenham sido atacadas pela umidade, o aderente de metal não sofreu corrosão, mesmo para o maior tempo de imersão em água.
- Não foi observada alteração microestrutural no adesivo após o envelhecimento.

Para continuação do estudo, são feitas as seguintes sugestões:

- Realizar medidas de ângulo de contato do adesivo com as superfícies aderentes.
- Utilizar a mesma metodologia adotada para as juntas de cisalhamento, nos estudos das juntas de topo.
- Verificar o modelo de absorção de água dos polímeros da matriz do aderente compósito e também do adesivo utilizando corpos de prova de dimensões adequadas.

- Verificar a influência da absorção de água na temperatura de transição vítrea dos polímeros utilizados nas matrizes do aderente compósito e do adesivo.
- Realizar envelhecimento a temperatura ambiente para verificar a possível influência da dilatação térmica dos materiais utilizados nas juntas adesivas.
- Verificar a contribuição da ligação química na adesão através da caracterização da superfície química do aço e do epóxi por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

## Capítulo 6 - Referências Bibliográficas

- 1 - FURTADO, F., FERNANDES, T., "A grande teia subterrânea", *Revista de Divulgação Científica da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – Ciência Hoje*, v.31, n.186, pp. 75-77, Setembro 2002.
- 2 - HASSUI, L.H., *Análise Estrutural de Dutos Reparados por Material Compósito*, Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- 3 - HULL, D., CLYNE, T.W., *An Introduction to Composite Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed., Great Britain, Cambridge University Press, 1996.
- 4 - CALLISTER, W. D., *Materials Science and Engineering*, 3<sup>rd</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons Inc., 1994.
- 5 - CHAWLA, K. K., *Composite Materials, Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, Springer-Verlag, 1988.
- 6 - MEATH, A.R., "Epoxy Resin Adhesives", In: Skeist, I., *Handbook of adhesives*, 3<sup>rd</sup> Ed., chapter 19, New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1990.
- 7 - MORAIS, W.A., *Estudo da Caracterização da Resistência a Impactos de Baixas Energias em Materiais Compósitos*, Tese de M.Sc., PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- 8 - LOUREIRO, S. M. N. A., *Reforço de vasos de pressão por material compósito de matriz polimérica*, Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Braisl, 1999.
- 9 - Site na internet: [www.silaex.com.br](http://www.silaex.com.br) (29/04/2003)
- 10 - MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*, Rio de Janeiro, Ed. Edgard Blucher LTDA, 1985.
- 11 - PLUEDDEMANN, E.P., *Silane and Coupling Agents*, New York, Ed. Plenum Press, 1992.

- 12 - Site da internet: [www.abraco.org.br](http://www.abraco.org.br) ( 8/5/2003)
- 13 - OKAMOTO Jr., J., ADAMOWSKI, M., TSUZUKI, S.G., BUIOCHI, F., CAMERINI, C. S., “Autonomous system for oil pipelines inspection”, *Mechatronics*, n.9, pp.731-743, 1999.
- 14 - CARNEVAL, R. C., SOARES, S. D., CARVALHO, J. F. A., FRANZOI, A. R., PEIXOTO, D. G., CURVELO, E. F., ROCHA, D. V., LOBATO, J. B. L., “Avaliação de PIGs Magnéticos com a Técnica de Ultrassom Automatizado”, *Boletim Técnico da Petrobras*, v.43, n.2, pp.84-91, abr./jun. 2000.
- 15 - PAES, M. T. P., FILLHO, B. G. S., “Reparo de Dutos Sem Interrupção Operacional – Revisão do Estado da Arte”, In: *3<sup>rd</sup> Seminar on Pipeline Brazilian Petroleum and Gas Institute*, Novembro 2001.
- 16 - OTEGUI, J. L., CISILINO, A., RIVAS, A. E., CHAPETTI, M., SOULA, G., “Influence of Multiple Sleeve Repairs on the Structural Integrity of Gas Pipelines”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v.79, pp. 759-765, 2002.
- 17 - PAES, M. T. P., *Estado da Arte para o Reparo por Soldagem de Dutos e Tubulações Industriais em Operação*, Seminário de Disciplina de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2002.
- 18 - TOUTANJI, H., DEMPSEY, S., “Stress modeling of pipelines strengthened with advanced composite materials”, *Thin-Walled Structures*, n.39, pp.153-165, 2001.
- 19 - FUJIYAMA, R. T., *Materiais Compósitos para reparos de dutos em ambiente terrestre com defeitos internos*, Exame de Qualificação PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 11/10/2002.
- 20 - BENJAMIN, A. C., “Avaliação de Dutos Corroídos: Situação Atual e Demanda Tecnológica”, *Boletim Técnico da Petrobras*, v.40, n.2/4, pp. 101-109, abr./dez., 1997.



- 21 - API RP 2200, "Repairing Crude Oil, Liquefied Petroleum Gas, and Product Pipelines", 3<sup>rd</sup> Ed., May, 1994.
- 22 - ASME 31.8, "Gas Transmission and Distribution Systems", 1995.
- 23 - ASME 31.4, "Pipeline Transportation System for Liquid Hydrocarbons and Other Liquids", 1998.
- 24 - CSA Z 662, "Oil and Gas Pipeline System", Canadian Standards Association, 1999.
- 25 - SAMPAIO, E.M., *Um Modelo de Dano em Juntas Coladas*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.
- 26 - CASTELLAN, G. W., *Physical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., EUA, Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1971.
- 27 - DELOLLIS, N.J., *Adhesives for Metals - Theory and Technology*, New York, Ed. Industrial Press Inc., 1970.
- 28 - MOLITOR, P., BARRON, V. e YOUNG T., "Surface Treatment of Titanium for Adhesive Bonding to Polymer Composites: a Review.", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.21, n.2, February, pp. 129-136, 2001.
- 29 - Site da internet: <http://joinplastics.eng.ohio-state.edu/kkwan/AdhesionTheory.html> (12/05/2003).
- 30 - FOURCHE, G., "An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part I: Fundamentals", *Polymer Engineering and Science*, v.35, n.12, pp.957-967.
- 31 - KINLOCH, A. J. , - "Review The Science of Adhesion", Part 1 – Surface and interfacial aspects *Journal of Materials Science* 15, 1980 , pag 2141-2166.

32 - SOUZA, S. D. I., Estudo das Superfícies Técnicas, São Paulo, Ed. Livraria Nobel, 1980.

33 – YOSHINO, T., CHEN, S., ONO, S., TEIL, S., “Improvement of the Adhesion of the Resin to the Metal Surface by Using Plasma Jet”, *Surface and Coatings Technology*, pp.378-384, 1997.

34 - JENNINGS, C. W., “Surface Preparation for Adhesive Bonding”, Applied Polymer Symposium, n° 19, pp.49-61, 1972.

35 – MOLITOR, P., YOUNG T., “Investigations into the use of Excimer Laser Irradiation as a Titanium Alloy Surface Treatment in a Metal to Composite Adhesive Bond.”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.24, June, pp. 127-134, 2004.

36 - DAMASCO, A.; FERREIRA, I., AZAMBUJA, S., ALCÂNTARA, N. G., “Propriedades Mecânicas de Juntas de Aço Soldadas a Ponto por Resistência Elétrica ou com Epóxi”, , *Revista Soldagem e Inspeção, Suplemento Técnicos*, v.5, n.10, pp.9-15.

37 - ASTM D 1002 - 94, “Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading”, In: 1994 Annual Book of ASTM Standards, v.15.06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.432-434 , 1994.

38 - SILVA, P. L., SANTOS, J. D., MONTEIRO, F. J., KNOWLES, J. C., “Adhesion and microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxiapatite/glass ceramic coatings onto Ti-6Al-4V substrates”, *Surface and Coatings Technology*, n.102, pp.191-196, 1998.

39 - MOLITOR, P., YOUNG, T., “Adhesives bonding of a titanium alloy to a glass fibre reinforced composite material”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.22, pp. 101-107, 2002.

- 40 - ASTM D 5868 - 01, "Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP)", In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, v.15.06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.1-2 ,2001.
- 41 - BERRY, N.G., D'ALMEIDA, J. R. M., "Efeito da Presença de Defeitos no Comportamento Mecânico de Juntas Coladas Carbono-Epóxi", *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, v.10, n.3, pp.1-16, 2001.
- 42 - ASTM D 3163 - 92, "Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading", In: 1992 Annual Book of ASTM Standards, v.15.06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.199-201 , 1992.
- 43 - WU, Z. J., ROMEIJN, A., WARDENIER, J., "Stress expressions of single-lap adhesives joints of dissimilar adherends", *Composite Structures*, v.38, n.1-4, pp.273-280, 1997.
- 44 - OWENS, J .F. P., SULLIVAN, P. L., "Stiffness behavior due to fracture in adhesively bonded composite-to-aluminium joints I. Theoretical model", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.20, pp. 39-45, 2000.
- 45 - KINLOCH, A. J. , "Review The Science of Adhesion, Part 2 – Mechanics and mechanisms of failure", *Journal of Materials Science* v.17, pp. 617-65, 1982.
- 46 - ASTM D 5573 – 94, "Standard Practice for Classifng Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP)", In: 1994 Annual Book of ASTM Standards, v.15.06, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp 456-457 , 1994.
- 47 - BERGERET, A., PIRES, I., FOULC, M. P., ABADIE, B., FERRY, L., CRESPIY, A., "The Hygrothermal Behaviour of Glass Fibre Reinforced Thermoplastic Composite: A Prediction of the Composite Lifetime", Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alés, 1995.

- 48 – LUCAS, P. J., ZHOU, J., “Hygrothermal Effects of Epóxi Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy”, *Polymer*, v.40, pp. 5505-5512, 1999.
- 49 – RAO, R. M.V. G.K., CHANDN, M., BALASUBRAMANIAN, N., “ A Fickian Diffusion Model for Permeable Fiber Polymer Composite”, *Environmental Effects on Composite Materials*, v. 2, pp. 179-189, USA, 1984.
- 50 – LEE, M. C., PEPPAS, N. A., “ Water Transport in Graphite/Epoxy Composites”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.47, pp. 1349-1359, 1993.
- 51 – RODRIGUEZ, I. J., “Hydrothermal Environment Influence on Water Diffusion and Mechanical Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Laminates”, *Journal of Material Science Letters*, v.10, pp. 662, 1991.
- 52 – LOOS, A. C., SPRINGER, G.S., “Moisture Absorption of Polyester-E Glass Composites”, *Environmental Effects on Composite Materials*, pp. 51-62, USA, 1981.
- 53 – ADAMSON, M. J., *International Journal of Material Science*, v.15, pp. 1736, 1980.
- 54 – APICELLA, A., TESSIERI, R., *Journal of Membrane Science*, v.18, pp. 211, 1984.
- 55 - COMYN, J., *Interaction of Water with Epoxy Resins*, Leicester Polytechnic, Marine Management (Holdings) Ltd., 1989.
- 56 – TAVAKOLI, S. M., SUTCLIFFE, M. P. F., COURT, R. S., “Ageing of Adhesively Bonded Joints – Fracture and Failure Analysis Using Video Imaging Techniques.”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.21, pp. 455-463, 2001.
- 57 – SERAFIM, D. P., MARSH L. L., “Environmental Effects on Composite Materials”, Techomic Publishing Co., v.3, pp. 51, 1998.

58 - CHAVES, G. Q., *Influência da Umidade sobre a Tenacidade à Fratura de Laminados Fibras-Metal*, Seminário de Proposta de Tese de M.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 07/2002.

59 - SOUZA, A. N., *Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais Compósitos*, Exame de Qualificação PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 18/10/2002.

60 - ASTM D 5229 – 01, “Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials”, In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, v.15.03, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 550 - 563 , 2001.

61 – GLEDHILL, R. A., KINLOCH, A. J., “Environmental Failure of Structural Adhesive Joints”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.17, pp. 338-355, 1994.

62 – ARMSTRONG, K. B., “Long-term Durability in Water of Aluminium Alloy Adhesive Joints Bonded with Epoxy Adhesives”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.17, pp.89, 1997.

63 – TAYLOR, A. C., KINLOCH, A. j., “The Durability Performance of Structural Epoxy Adhesives”, Fifth International Conference, Structural Adhesives in Engineering, pp.53, 1998.