

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Estudo da utilização de adesivo estrutural para redução de pontos de solda nas partes  
móveis de veículos e correlação da estrutura do compósito  
metal/recobrimento/adesivo formado com seu desempenho mecânico

Autor: Juliana Lopes Hoehne  
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Maio/2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Juliana Lopes Hoehne

Estudo da utilização de adesivo estrutural para redução de pontos de solda nas partes  
móveis de veículos e correlação da estrutura do compósito  
metal/recobrimento/adesivo formado com seu desempenho mecânico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,  
Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Engenharia de Materiais  
Orientador: Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2013

"Algo só é impossível até que alguém  
duvide e acabe provando o contrário."

*Albert Einstein*

## **Agradecimento**

Ao professor e orientador Wander Luiz Vasconcelos, pela dedicação, paciência e ensinamentos, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos – LMC, pelo ambiente acolhedor e pela disposição em ajudar. Em especial, ao Eduardo Nunes, pelo treinamento no MEV e pelas análises químicas; ao Manuel Houmard, pelas diversas sugestões e; ao Douglas, pela persistência em me ajudar com o software do EDS.

Aos meus antigos colegas de trabalho da Fiat Automóveis S.A. que fizeram parte do nascimento deste projeto. Em especial, ao Paulo Roberto de Carvalho Coelho Filho, pela contribuição técnica e acompanhamento de importantes etapas deste trabalho e; as minhas queridas amigas Milvia Oliveira dos Reis e Paula Emília Souza Prates, pelo apoio, torcida, conselhos, conversas e enorme contribuição técnica durante todo este período.

Aos meus colegas de trabalho da Lord Industrial pela paciência, preocupação e incentivo. Em especial, ao Gabriel Matos, pelos ensaios mecânicos e de envelhecimento; ao Samuel Bragagnolo, pelos desenhos dos dispositivos e corpos de prova; ao Bruno Fragoso, que não mediu esforços para me auxiliar; ao Helvio Manke, por compreender as minhas ausências; à Cecília França, pela amizade e carinho.

Aos funcionários do PPGEM, Cida e Nelson pelo apoio, auxílio e ajuda.

A minha grande família, sempre presente. Em especial, Ana Luisa, responsável pela logística das amostras SENAI-UFMG; aos meus pais, meu irmão e o Gabriel, que estiveram ao meu lado nesta batalha contra o tempo e a distância, com muita paciência e amor, sempre disponíveis para me ajudar.

Ao SENAI-Itaúna e ao CCDM, empenhados em fornecer um serviço rápido e de qualidade, com foco nas necessidades do cliente.

A todos meus amigos pelas alegrias e pensamentos positivos durante toda esta caminhada. Aos meus amigos de Minas que compreenderam minha ausência e aos amigos de São Paulo que tornaram os dias mais agradáveis.

## SUMÁRIO:

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xvi</b>
<b>LISTA DE NOTAÇÕES:</b> .....	<b>xviii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xx</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
2.1. OBJETIVOS GERAIS .....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3. REVISÃO BIBIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
3.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS AUTOMÓVEIS .....	4
3.1.2. <i>Processo de fabricação das partes móveis dos automóveis</i> .....	7
3.2. COMPÓSITO METAL/RECOBRIMENTO/ADESIVO.....	8
3.2.1. <i>Metais</i> .....	8
3.2.2. <i>Recobrimentos: método de proteção de metais</i> .....	11
Galvanização.....	13
Fosfatização .....	15
3.2.3. <i>Adesivos para a união de metais</i> .....	17
Adesivos monocomponentes epoxídicos .....	20
Adesivos bicomponente acrílicos.....	23
3.2.4. <i>Teoria da adesão</i> .....	25
Teoria mecânica .....	26
Teoria da adsorção.....	27
Teoria da difusão .....	28
Teoria eletrostática .....	29
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	30
3.3.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	30
3.3.2. <i>Rugosidade superficial</i> .....	33
3.3.3. <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	35
3.3.4. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	38

3.3.5. <i>Análise dinâmico-mecânica</i> .....	40
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>43</b>
4.1. MATERIAIS.....	43
4.1.1. <i>Metal</i> .....	43
Aço.....	43
Alumínio.....	43
4.1.2. <i>Recobrimento</i> .....	44
Zinco.....	44
Fosfato.....	44
4.1.3. <i>Adesivos estruturais</i> .....	44
Adesivo estrutural monocomponente.....	44
Adesivo estrutural bicomponente.....	46
4.2. MÉTODOS.....	47
4.2.1. <i>Caracterização do metal</i> .....	47
Espectrometria de emissão atômica.....	47
Análise por combustão.....	48
Espectrometria por energia dispersiva de raios X.....	48
Microscopia óptica.....	48
Propriedades mecânicas.....	48
4.2.2. <i>Caracterização dos recobrimentos/superfícies</i> .....	50
Microscopia eletrônica de varredura.....	50
Espectroscopia dispersiva de energia.....	50
Rugosidade superficial.....	50
Tensão superficial.....	52
4.2.3. <i>Caracterização dos adesivos estruturais</i> .....	53
Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	54
Análise termogravimétrica.....	54
4.2.4. <i>Caracterização das interfaces</i> .....	56
Microscopia eletrônica de varredura.....	57
Espectroscopia dispersiva de energia.....	57
4.2.5. <i>Comportamento mecânico e ensaios de durabilidade dos compósitos</i> ...58	
Resistência ao cisalhamento antes e após intempéries.....	58
Resistência ao cisalhamento em função do tempo de mistura das partes do adesivo estrutural bicomponente.....	62

Resistência ao cisalhamento em função da proporção do adesivo estrutural bicomponente .....	62
Resistência à corrosão .....	63
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>66</b>
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO METAL .....	66
5.1.1. <i>Espectroscopia de emissão óptica</i> .....	66
5.1.2. <i>Análise de combustão</i> .....	66
5.1.4. <i>Microscopia</i> .....	67
5.1.5. <i>Propriedades mecânicas</i> .....	67
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS RECOBRIMENTO/SUPERFÍCIES .....	69
5.2.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	69
5.2.2. <i>Espectroscopia dispersiva de energia</i> .....	71
5.2.3. <i>Rugosidade superficial</i> .....	75
5.2.4. <i>Tensão superficial na escala Dyne</i> .....	76
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS .....	80
5.3.1. <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	80
5.3.2. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	84
5.3.3. <i>Análise mecânica-dinâmica</i> .....	88
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES .....	90
5.4.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	90
5.4.2. <i>Espectroscopia dispersiva de energia</i> .....	96
5.5. COMPORTAMENTO MECÂNICO E ENSAIOS DE DURABILIDADE DOS COMPÓSITOS .....	107
5.5.1. <i>Resistência ao cisalhamento antes e após intempéries</i> .....	107
5.5.2. <i>Resistência ao cisalhamento em função do tempo de mistura das partes do adesivo estrutural bicomponente</i> .....	110
5.5.3. <i>Resistência ao cisalhamento em função da proporção do adesivo estrutural bicomponente</i> .....	111
5.5.4. <i>Resistência à corrosão</i> .....	113
5.6. RESUMO ESTRUTURA X PROPRIEDADE MECÂNICA .....	115
5.7. AVALIAÇÃO E PROPOSTA DE PROCESSO .....	116
5.7.1. <i>Processo atual</i> .....	116
5.7.2. <i>Processo proposto com adesivo estrutural monocomponente</i> .....	119
5.7.3. <i>Processo proposto com adesivo estrutural bicomponente</i> .....	121
5.7.4. <i>Comparação dos processos</i> .....	125

<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>128</b>
6.1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO .....	128
6.2. COMPÓSITO METAL/RECOBRIMENTO/ADESIVO ESTRUTURAL.....	129
<b>7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>131</b>
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>132</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>144</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. ESQUEMA DAS ETAPAS DE UM PROCESSO TÍPICO DE FABRICAÇÃO DE AUTOMÓVEIS. ....	4
FIGURA 3.2. ESQUEMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE UM PROCESSO TÍPICO DE <i>PRESS SHOP</i> . ....	4
FIGURA 3.3. ESQUEMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE UM PROCESSO TÍPICO DE <i>BODY SHOP</i> ... ..	5
FIGURA 3.4. ESQUEMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE UM PROCESSO TÍPICO DE <i>PAINT SHOP</i> . . .	6
FIGURA 3.5. ESQUEMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DE UM PROCESSO TÍPICO DE <i>ASSEMBLY SHOP</i> .....	6
FIGURA 3.6. PARTES MÓVEIS DE UM AUTOMÓVEL: PORTAS, CAPÔ E TAMPA TRASEIRA. (ALUMATTER, 2013) .....	7
FIGURA 3.7. COMPONENTES DAS PARTES MÓVEIS: PAINEL INTERNO COM REFORÇOS E PAINEL EXTERNO. (CAR, 2013) .....	7
FIGURA 3.8. ESQUEMA DE UM TÍPICO HEM FLANGE, COM ADESIVOS E SOLDA UNINDO OS PAINÉIS INTERNO E EXTERNO. (CAR, 2013).....	8
FIGURA 3.9. DISTRIBUIÇÃO SETORIAL DO CONSUMO DE PRODUTOS SIDERÚRGICOS EM 2010. (IAB, 2012) .....	10
FIGURA 3.10. CONTRIBUIÇÃO DE CINCO PRINCIPAIS SETORES COM OS CUSTOS DA CORROSÃO. (NACE, 2013) .....	11
FIGURA 3.11. ESQUEMA DE UMA LINHA CONTÍNUA DE GALVANIZAÇÃO POR IMERSÃO A QUENTE. (ADAPTADO DE SHANYI, 2013).....	14
FIGURA 3.12. ESQUEMA DE UMA LINHA TÍPICA DE FOSFATIZAÇÃO POR IMERSÃO DA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA. (ADAPTADO DE SONG, 2011). .....	16
FIGURA 3.13. PRINCIPAIS REGIÕES DE APLICAÇÕES DE ADESIVO EM UM VEÍCULO. (NETO, 2010).....	19
FIGURA 3.14. ESTRUTURA DO EPOXIEANO (QUANDO $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ ). .....	21
FIGURA 3.15. REAÇÃO ENTRE EPICLORIDINA E BISFENOL PARA PRODUÇÃO DE RESINA EPÓXI. (PACKHAM, 2005) .....	22
FIGURA 3.16. REAÇÃO ENTRE A RESINA EPÓXI, PROVENIENTE DA REAÇÃO DA EPICLORIDINA COM O BISFENOL A, E O ENDURECEDOR. (PACKHAM, 2005) .....	22
FIGURA 3.17. ESTRUTURA DO ACRILATO OU METACRILADO.....	23
FIGURA 3.18. PERFIL DE CURA DA POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO E CONDENSAÇÃO. ....	23
FIGURA 3.19. PROCESSO DE CURA DE UM ADESIVO BICOMPONENTE.....	24
FIGURA 3.20. ESQUEMA DA TEORIA DA ADESÃO MECÂNICA. (SILVA, 2007) .....	26
FIGURA 3.21. ESQUEMA DA TEORIA DA ADESÃO POR ADSORÇÃO FÍSICA. (SILVA, 2007) ....	28

FIGURA 3.22. ESQUEMA DA TEORIA DA ADESÃO POR ADSORÇÃO QUÍMICA. (SILVA, 2007).	28
FIGURA 3.23. ESQUEMA DA TEORIA DA ADESÃO POR DIFUSÃO. (SILVA, 2007).....	29
FIGURA 3.24. ESQUEMA DA TEORIA DA ADESÃO ELETROSTÁTICA. (SILVA, 2007).....	29
FIGURA 3.25. ELÉTRONS E FÓTONS PRODUZIDOS PELA INTERAÇÃO DE UM FEIXE PRIMÁRIO. (MALISKA, 2012) .....	30
FIGURA 3.26. ESPALHAMENTO DOS ELÉTRONS NO FERRO USANDO DIFERENTES ENERGIAS NO FEIXE DE ELÉTRON PRIMÁRIO. (MALISKA, 2012).....	31
FIGURA 3.27. ESPECTRO POR ENERGIA DISPERSIVA MOSTRANDO A ORDEM DOS NÚMEROS ATÔMICOS PARA OS PICOS DA SÉRIE K. (MALISKA, 2012) .....	32
FIGURA 3.28. ESBOÇO REPRESENTATIVO DA RUGOSIDADE MÉDIA RA. ....	33
FIGURA 3.29. ESBOÇO REPRESENTATIVO DA RUGOSIDADE MÉDIA RZ. ....	34
FIGURA 3.30. REPRESENTAÇÃO DAS RUGOSIDADES MÁXIMAS: (A) RMÁX E (B) RY. ....	35
FIGURA 3.31. ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO. ....	36
FIGURA 3.32. VIBRAÇÕES MOLECULARES AXIAIS E ANGULARES. (SOLOMONS, 2009).....	36
FIGURA 3.33. ESQUEMA DE UM INTERFERÔMETRO DE MICHELSON E DO ESPECTRO RESULTANTE DA APLICAÇÃO DA TRANSFORMADA DE FOURIER.....	37
FIGURA 3.34. ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (A) TERMOBALANÇA LIGADA AO MICROCOMPUTADOR E EM DETALHE (B) A BALANÇA (LINDE, 2012).....	38
FIGURA 3.35. PRINCIPAIS TIPOS DE CURVAS TG. (A) AUSÊNCIA DE DECOMPOSIÇÃO COM LIBERAÇÃO DE PRODUTOS VOLÁTEIS. (B) CURVA CARACTERÍSTICA DE PROCESSOS DE DESSORÇÃO E SECAGEM. (C) DECOMPOSIÇÃO EM UM ÚNICO ESTÁGIO. (D) E (E) DECOMPOSIÇÃO EM VÁRIOS ESTÁGIOS. (F) REAÇÃO COM AUMENTO DE MASSA (OREFICE, 2005). ....	39
FIGURA 3.36. COMPARAÇÃO DE CURVAS DE (A) TG E (B) DTG (OREFICE, 2005).....	40
FIGURA 3.37. ESQUEMA DA DEFORMAÇÃO SOFRIDA POR AMOSTRA VISCOELÁSTICA QUANDO SUBMETIDA A UMA TENSÃO SENOIDAL EM UM ENSAIO DO TIPO TRAÇÃO. (CASSU, 2005) .....	41
FIGURA 3.38. TENSÃO E DEFORMAÇÃO EM ENSAIO MECÂNICO-DINÂMICO. (CASSU, 2005)	41
FIGURA 4.1. ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE DE BASE QUÍMICA EPOXÍDICA. ....	45
FIGURA 4.2. ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE DE BASE QUÍMICA HÍBRIDA: (A) RESINA, (B) ENDURECEDOR, E (C) RESINA E ENDURECEDOR MISTURADOS NA PROPORÇÃO DE 4:1 EM VOLUME. ....	47

FIGURA 4.3. FORMA E DIMENSÃO DO CORPO DE PROVA DE TRAÇÃO CONFORME UNI EN 10002-1, TIPO 2.; (A) DESENHO DE ENGENHARIA COM AS DIMENSÕES E (B) IMAGEM EM TRÊS DIMENSÕES. (LORD, 2012) .....	49
FIGURA 4.4. AMOSTRA DOS SUBSTRATOS (METAL/RECOBRIMENTO) AVALIADOS: (A) AÇO, (B) AÇO/ZINCO, (C) AÇO/FOSFATO (D) AÇO/ZINCO+FOSFATO, E (E) ALUMÍNIO. ÁREA DE LEITURA DA AMOSTRA DESTACADA PELA LINHA PONTILHADA VERMELHA. ....	51
FIGURA 4.5. CANETAS COM ESCALA DYN/CM. (CORONA, 2013).....	52
FIGURA 4.6. APARATOS PARA A APLICAÇÃO DO ADESIVO BICOMPONENTE: (A) ADESIVO EM BISNAGA, (B) BICO MISTURADOR E (C) APLICADOR PNEUMÁTICO. ....	54
FIGURA 4.7. ESQUEMA DO COMPÓSITO PARA ANÁLISE DAS INTERFACES, EM AMARELO REGIÃO ANALISADA POR EDS. ....	57
FIGURA 4.8. FORMA E DIMENSÃO DO CORPO DE PROVA DE CISALHAMENTO SIMPLES CONFORME NORMA ASTM D1002: (A) DESENHO DE ENGENHARIA COM AS DIMENSÕES E (B) IMAGEM EM TRÊS DIMENSÕES. (LORD, 2013).....	59
FIGURA 4.9. DISPOSITIVO PARA A CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE CISALHAMENTO SIMPLES: (A) DISPOSITIVO; (B) BERÇO, ONDE OS CORPOS DE PROVA SÃO COLOCADOS; E (C) TAMPA, QUE GARANTE O FECHAMENTO COM UMA PRESSÃO CONSTANTE. EM DETALHE OS DESENHOS DE ENGENHARIA DOS COMPONENTES DO DISPOSITIVO: (D) TAMPA E (E) BERÇO. (LORD, 2013) .....	60
FIGURA 4.10. ESQUEMA DOS MODOS DE FALHA NO ENSAIO DE CISALHAMENTO SIMPLES: (A) ADESIVA, (B) COESIVA DO ADESIVO E (C) COESIVA DO SUBSTRATO.....	62
FIGURA 4.11. FORMA E DIMENSÕES DO CORPO DE PROVA DO ENSAIO DE CORROSÃO: (A) DESENHO DE ENGENHARIA COM AS DIMENSÕES E (B) IMAGEM EM TRÊS DIMENSÕES. A PARTE RACHURADA REPRESENTA O ADESIVO ESTRUTURAL. (LORD, 2013) .....	64
FIGURA 5.1. MICROGRAFIA ÓPTICA DO AÇO UTILIZADO. ....	67
FIGURA 5.2. CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE ENGENHARIA DOS CINCO CORPOS DE PROVA DO AÇO UTILIZADO.....	68
FIGURA 5.3. FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO: (A) 500X E (B) 2500X. ....	69
FIGURA 5.4. FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO RECOBERTO COM ZINCO: (A) 500X E (B) 2500X.....	70
FIGURA 5.5. FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO RECOBERTO COM FOSFATO: (A) 500X E (B) 2500X.....	70
FIGURA 5.6. FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO AÇO RECOBERTO COM ZINCO E FOSFATO: (A) 500X E (B) 2500X. ....	70
FIGURA 5.7. FOTOMICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO: (A) 500X E (B) 2500X.....	71

FIGURA 5.8. ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO AÇO. ....	71
FIGURA 5.9. ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO AÇO/ZINCO. ....	72
FIGURA 5.10. ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO AÇO/FOSFATO.....	72
FIGURA 5.11. ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO AÇO/ZINCO+FOSFATO.....	73
FIGURA 5.12. ESPECTRO DE EDS DO SUBSTRATO ALUMÍNIO.....	73
FIGURA 5.13. CHAPA DE AÇO SEM RECOBRIMENTO, 34-36 DYN/CM DE TENSÃO SUPERFICIAL. .....	77
FIGURA 5.14. CHAPA DE AÇO ZINCADA, 34-36 DYN/CM DE TENSÃO SUPERFICIAL. ....	78
FIGURA 5.15. CHAPA DE AÇO FOSFATIZADA, >56 DYN/CM DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	78
FIGURA 5.16. CHAPA DE AÇO ZINCADA E FOSFATIZADA, >56 DYN/CM DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	79
FIGURA 5.17. CHAPA DE ALUMÍNIO, <32 DYN/CM DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	79
FIGURA 5.18. ESPECTRO DE FTIR DO ADESIVO MONOCOMPONENTE. ....	81
FIGURA 5.19. ESPECTRO DE FTIR DO ADESIVO BICOMPONENTE. ....	82
FIGURA 5.20. ESTRUTURA DOS CONSTITUINTES DAS RESINAS EPOXÍDICAS: (A) EPICLORIDINA E (B) BISFENOL.....	82
FIGURA 5.21. ESTRUTURA GENÉRICA DE UM ACRÍLICO.....	83
FIGURA 5.22. ESPECTRO DE FTIR DA RESINA DO ADESIVO BICOMPONENTE. ....	83
FIGURA 5.23. ESPECTRO DE FTIR DO ENDURECEDOR DO ADESIVO BICOMPONENTE.....	84
FIGURA 5.24. TERMOGRAMA DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS MONOCOMPONENTE E BICOMPONENTE. ....	85
FIGURA 5.25. DTG DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS MONOCOMPONENTE E BICOMPONENTE. .	85
FIGURA 5.26. TG E DTG DA RESINA DO ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE.....	87
FIGURA 5.27. TG E DTG DO ENDURECEDOR DO ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE....	87
FIGURA 5.28. CURVA DE AMORTECIMENTO MECÂNICO DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS. ....	88
FIGURA 5.29. CURVA DO MÓDULO ELÁSTICO DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS. ....	89
FIGURA 5.30. CURVA DO MÓDULO DE DISSIPACÃO VISCOSA DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS.	90
FIGURA 5.31. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	91
FIGURA 5.32. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	91
FIGURA 5.33. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	91

FIGURA 5.34. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	92
FIGURA 5.35. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	92
FIGURA 5.36. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	92
FIGURA 5.37. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	93
FIGURA 5.38. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	93
FIGURA 5.39. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	93
FIGURA 5.40. FOTOMICROGRAFIA DA INTERFACE DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE, COM AUMENTO DE: (A) 250X E (B) 1000X.....	94
FIGURA 5.41. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO MONOCOMPONENTE. ...	97
FIGURA 5.42. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO/ADESIVO MONOCOMPONENTE. ....	98
FIGURA 5.43. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO MONOCOMPONENTE. ....	99
FIGURA 5.44. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO MONOCOMPONENTE. ....	100
FIGURA 5.45. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO MONOCOMPONENTE. ....	101
FIGURA 5.46. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO BICOMPONENTE. ....	102
FIGURA 5.47. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO/ADESIVO BICOMPONENTE. ....	103
FIGURA 5.48. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO BICOMPONENTE. ....	104
FIGURA 5.49. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO BICOMPONENTE. ....	105
FIGURA 5.50. ESPECTROS DE EDS DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO BICOMPONENTE. ....	106

FIGURA 5.51. ESQUEMA DE UM COMPÓSITO DE ALUMÍNIO E ADESIVO, COM SUA SUPERFÍCIE OXIDADA E OS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO, QUE APRESENTAM MAIOR VOLUME (ADAPTADO DE PIZZI, 2003).	110
FIGURA 5.52. RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DO ADESIVO BICOMPONENTE APÓS A MISTURA DE SUAS PARTES.	111
FIGURA 5.53. TENSÃO DE CISALHAMENTO DO ADESIVO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA PROPORÇÃO DOS COMPONENTES.	112
FIGURA 5.54. VARIAÇÃO NA RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO AO VARIAR A PROPORÇÃO DA MISTURA DE RESINA: ENDURECEDOR DE 3,2:1 A 5:1 EM VOLUME.	113
FIGURA 5.55. CORPOS DE PROVA, APÓS 500H DE NÉVOA SALINA, COM ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE E SUBSTRATOS: (A) AÇO; (B) AÇO/ZINCO; (C) AÇO/FOSFATO; (D) AÇO/ZINCO+FOSFATO.	114
FIGURA 5.56. CORPOS DE PROVA, APÓS 500H DE NÉVOA SALINA, COM ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE E SUBSTRATOS: (A) AÇO; (B) AÇO/ZINCO; (C)AÇO/FOSFATO; (D) AÇO/ZINCO+FOSFATO.	114
FIGURA 5.57. ESQUEMA E DETALHES DE UM PROCESSO TÍPICO DE FABRICAÇÃO DE PARTES MÓVEIS DE VEÍCULOS.	117
FIGURA 5.58. ESQUEMA E DETALHES DO PROCESSO PROPOSTO COM ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE PARA A REDUÇÃO DE PONTOS DE SOLDA NA FABRICAÇÃO DE PARTES MÓVEIS DE VEÍCULOS.	120
FIGURA 5.59. INDUTORES LOCALIZADOS NO PERÍMETRO DO <i>HEM FLANGE</i> DE UMA PORTA. (SANTOS, 2005)	121
FIGURA 5.60. ESQUEMA E DETALHES DO PROCESSO PROPOSTO COM ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE PARA A REDUÇÃO DE PONTOS DE SOLDA NA FABRICAÇÃO DE PARTES MÓVEIS DE VEÍCULOS.	122
FIGURA 5.61. ESQUEMA DE ITENS UTILIZADOS PARA A APLICAÇÃO MANUAL POR BSNAGA: (A) BSNAGA PARA ADESIVO BICOMPONENTE E (B) APLICADOR PARA BSNAGA DUPLA. (COGNARD, 2006)	122
FIGURA 5.62. EQUIPAMENTO PARA APLICAÇÃO DE ADESIVO BICOMPONENTE: (A) MMD, (B) ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM MMD. (COGNARD, 2006; PETRIE, 2007)	123
FIGURA 5.63. CENTRAL DE BOMBEAMENTO PARA ADESIVO BICOMPONENTE. (PETRIE, 2007)	123
FIGURA 5.64. MISTURADOR ESTÁTICO: (A) ESTRUTURA EXTERNA E HELICOIDAL INTERNO E (B) FLUXO DA MISTURA DAS PARTES NO HELICOUDAL. (COGNARD, 2006)	124

FIGURA 5.65. ESQUEMA DE DISTORÇÕES QUE OCORREM NO *PAINT SHOP* QUANDO O ADESIVO SE ENCONTRA NOS ESTADOS (A) NÃO CURADO E (B) CURADO. ....127

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1. PRODUÇÃO SIDERÚRGICA BRASILEIRA EM 10 <sup>3</sup> TON. (IAB, 2013).....	9
TABELA 3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS IF. (SILVA, 2006).....	11
TABELA 3.3. CARACTERÍSTICAS DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS UTILIZADOS EM APLICAÇÕES INDÚSTRIAS. (PACKHAM, 2005).....	20
TABELA 3.4. ENERGIA DAS LIGAÇÕES PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS. (PACKHAM, 2005).....	25
TABELA 4.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO ASTM A1008 DS-B. (USIMINAS, 2011) .....	43
TABELA 4.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ADESIVO MONOCOMPONENTE DE BASE QUÍMICA EPOXÍDICA. (COLAUTO, 2011).....	45
TABELA 4.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ADESIVO BICOMPONENTE DE BASE QUÍMICA HÍBRIDA – ACRÍLICO MODIFICADO E EPÓXI. (LORD, 2011).....	46
TABELA 4.4. CÁLCULOS UTILIZADOS NO PROGRAMA BLUEHILL 2, VERSÃO 2.16, DO FABRICANTE INSTRON, PARA A OBTENÇÃO DOS RESULTADOS DESEJADOS. ....	49
TABELA 4.5. PARÂMETROS RECOMENDADOS PARA DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL. (ISO, 1996).....	52
TABELA 4.6. CICLO TÉRMICO BASEADO NAS TEMPERATURAS DOS FORNOS DE PINTURA DE UMA MONTADORA.....	53
TABELA 4.7. COMPÓSITOS METAL/RECOBRIMENTO/ADESIVO UTILIZADOS NO ENSAIO DE CISALHAMENTO ANTES E APÓS NÉVOA SALINA. ....	56
TABELA 4.8. VARIAÇÃO DE PROPORÇÃO ENTRE AS PARTES DO ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE EM V/V E M/M. ....	63
TABELA 5.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, EM PERCENTUAL MASSA/MASSA, DAS CHAPAS DE AÇO ASTM A1008 DS-B.....	66
TABELA 5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, EM PERCENTUAL M/M, DAS CHAPAS DE ALUMÍNIO.....	67
TABELA 5.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO UTILIZADO, CONFORME NORMA UNI EN 10002-1 (UNI,2004).....	68
TABELA 5.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA, EM ORDEM DECRESCENTE DE INTENSIDADE DE PICO, DOS RECOBRIMENTOS/SUPERFÍCIES OBTIDAS POR EDS. ....	74
TABELA 5.5. PARÂMETROS DE RUGOSIDADE DOS SUBSTRATOS (METAL/RECOBRIMENTO), EM µM.....	75
TABELA 5.6. TENSÃO SUPERFICIAL, À TEMPERATURA AMBIENTE, DOS SUBSTRATOS DO ESTUDO.....	77

TABELA 5.7. GRUPOS FUNCIONAIS E SUAS RESPECTIVAS REGIÕES DE ABSORÇÃO. (SILVERSTEIN, 2006).....	80
TABELA 5.8. VALORES DE TEMPERATURA DE INÍCIO DE DEGRADAÇÃO E PERCENTUAL DE RESÍDUO PARA OS ADESIVOS ESTRUTURAIS E OS COMPONENTES DO ADESIVO BICOMPONENTE. ....	86
TABELA 5.9. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTRIA (TG) E SECUNDÁRIA (B) DOS ADESIVOS ESTRUTURAIS. ....	88
TABELA 5.10. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE. ....	97
TABELA 5.11. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE. ....	98
TABELA 5.12. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE. ....	99
TABELA 5.13. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE. ....	100
TABELA 5.14. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO ESTRUTURAL MONOCOMPONENTE. ....	101
TABELA 5.15. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE. ....	102
TABELA 5.16. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE. ....	103
TABELA 5.17. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE. ....	104
TABELA 5.18. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO AÇO/ZINCO+FOSFATO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE. ....	105
TABELA 5.19. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS REGIÕES DO COMPÓSITO ALUMÍNIO/ADESIVO ESTRUTURAL BICOMPONENTE. ....	106
TABELA 5.20. RESULTADOS DE TENSÃO DE CISALHAMENTO ANTES E APÓS INTEMPÉRIES.	107
TABELA 5.21. TENSÃO DE CISALHAMENTO APÓS ENVELHECIMENTO POR UMIDADE E CALOR. ....	109
TABELA 5.22. RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADE MECÂNICA AVALIADA DOS COMPÓSITOS METAL/RECOBRIMENTO/ADESIVO ESTRUTURAL. ....	115
TABELA 5.23. ESQUEMA DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DAS PARTES MÓVEIS: ATUAL E PROPOSTO. ....	125

## LISTA DE NOTAÇÕES:

A-B	Compósito Aço/Adesivo estrutural bicomponente
AES	<i>Atomic emission spectrometry</i> – Espectroscopia de emissão atômica
AF-B	Compósito Aço/Fosfato/Adesivo estrutural bicomponente
AF-M	Compósito Aço/Fosfato/Adesivo estrutural monocomponente
Al-B	Compósito Alumínio/Adesivo estrutural bicomponente
Al-M	Compósito Alumínio/Adesivo estrutural monocomponente
A-M	Compósito Aço/Adesivo estrutural monocomponente
AZ-B	Compósito Aço/Zinco/Adesivo estrutural bicomponente
AZF-B	Compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo estrutural bicomponente
AZF-M	Compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo estrutural monocomponente
AZ-M	Compósito Aço/Zinco/Adesivo estrutural monocomponente
BSE	<i>Backscattering electrons</i> – Elétrons retroespalhados
DMA	<i>Dynamic mechanical analysis</i> – Análise dinâmico-mecânica
DMTA	<i>Dynamic mechanical thermal analysis</i> – Análise termodinâmico-mecânica
DTG	<i>Derivative thermogravimetry</i> – Derivada da análise termogravimétrica
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E*	Módulo complexo em tração
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i> – Espectrometria por energia dispersiva
EDX	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> – Espectrometria por energia dispersiva de raios X
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GMAW	<i>Gas Metal Arc Welding</i> – Soldagem por arco elétrico com gás de proteção
IF	<i>Interstitial Free</i> – Livres de elementos nos sítios intersticiais
Le	Comprimento de amostragem
Lm	Comprimento/percurso de avaliação
MAG	<i>Metal Active Gas</i> – Soldagem por arco elétrico com gás de proteção ativo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIG	<i>Metal Inert Gas</i> – Soldagem por arco elétrico com gás de proteção inerte
MMD	<i>Metering Mixing Dispensing</i> – Mede, mistura e dispensa
N	Coeficiente de encruamento
R	Coeficiente de anisotropia

Ra	<i>Roughness average</i> – Rugosidade média
Rq	Desvio médio quadrático da rugosidade
Ry	Rugosidade máxima
Rz	Rugosidade média das distâncias verticais
SE	<i>Secondary electrons</i> – Elétrons secundários
Tan $\delta$	Amortecimento mecânico
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i> – Análise termogravimétrica
Tg	<i>Glass transition</i> – Temperatura de transição vítrea
Tm	<i>Melting temperature</i> – Temperatura de fusão cristalina
$\beta$	Temperatura de transição secundária

## RESUMO

A indústria automotiva brasileira, sujeita a ampla concorrência interna e externa, é forçada a procurar alternativas para melhorar sua produtividade e baixar seus custos, mantendo os requisitos de qualidade exigidos pelo mercado. Impulsionado por este cenário, o uso de adesivos estruturais na união de metais está crescendo significativamente. Os adesivos permitem eliminar ou reduzir outras formas de união como solda, rebite e parafuso, tornando o processo mais enxuto e produtivo. A aplicação de solda, no fluxo produtivo do automóvel, é um processo dispendioso e pode inclusive impactar na vida útil do veículo. A soldagem é complexa e afeta o desempenho do material que se torna mais suscetível à corrosão e mais frágil, além de afetar a estética dos componentes. As partes móveis do veículo – portas, capôs e tampas do porta mala – são compostas por duas chapas unidas por adesivo estrutural e pontos de solda. Após a soldagem elas devem ser submetidas a reparos, com a finalidade de melhorar seu acabamento superficial. Neste trabalho, os compósitos metal/recobrimento/adesivo formados na fabricação das partes móveis, possuem como metal o aço ou o alumínio, como recobrimento para o aço zinco e/ou fosfato e como adesivo o adesivo estrutural monocomponente de matriz epoxídica ou o bicomponente de matriz acrílica. O processo de fabricação atual das partes móveis dos veículos e a relação entre a estrutura dos compósitos metal/recobrimento/adesivo e o desempenho mecânico, antes e após ensaios de durabilidade, foram estudados. Avaliações do fluxo do processo de fabricação de 7 montadoras brasileiras e 3 montadoras no exterior foram realizadas. Ensaios de rugosidade, tensão superficial, MEV/EDS, DMA e TG permitiram a compreensão da estrutura dos compósitos e seus componentes. O desempenho mecânico foi avaliado por ensaios de cisalhamento simples antes e após envelhecimentos em névoa salina, umidade e calor. Este trabalho possui como resultado propostas de processos de fabricação de partes móveis mais enxutas e produtivas, com menor custo, eliminando pontos de solda através da utilização de adesivo estrutural monocomponente e bicomponente. Além disso, informações capazes de viabilizar o desenvolvimento de novos produtos metálicos unidos por adesivo estrutural na indústria automobilística foram divulgadas.

## ABSTRACT

The Brazilian automotive industry subjected to a broad internal and external competition is forced to look for alternatives to improve its productivity, decrease its costs and keeping performance and quality requirements of the market. Driven by this scenario, the use of structural adhesives for joining metals is growing significantly in this industry. The adhesives allows the elimination or reduction of other forms of union as weld, rivet and bolt, making the process more streamlined and productive. Weld application is a costly process on automotive productive chain and can also impact on the vehicle life time. Welding is complex and affects the aesthetics of the components and the performance of the material which becomes more susceptible to corrosion and more fragile. The moving parts of the vehicle – doors, hood and trunk lid – are composed of two metal plates joined by structural adhesive and spot welds. After the welding they should be submitted to repair process, in order to improve their surface finish. In this work, the composites metal/coating/adhesive formed in body shop are composed: steel and aluminum as metal, zinc and/or phosphate as steel coatings and single-component epoxy base structural adhesive and a two-components acrylic base as adhesives. The current manufacturing process of the vehicles moving parts and the relationship between the structure and mechanical performance of the composites metal/coating/adhesive, before and after durability tests, were studied. Technical visits and evaluations of process were made in 7 Brazilian OEM and 3 foreign OEM. Tests of roughness, surface tension, SEM/EDS, DMA and TG allowed characterizing the composites structure and their constituents. While, the mechanical performance was evaluated by single lap shear tests before and after salt spray, humidity and heat. The result of this work is a process proposal more streamlined, productive, with lower cost, with elimination of the spots weld by using single-component and two-component structural adhesive. In additional, in this work were published information that can facilitate new metal products development bonded by structural adhesives for the automotive industry.

## 1. INTRODUÇÃO

A partir do fenômeno da globalização a indústria automotiva mundial vem sofrendo uma sensível mudança de paradigma no que diz respeito à competitividade. Ao mesmo tempo em que a abertura de novos mercados traz oportunidades de crescimento, nota-se um aumento significativo na quantidade e qualidade da concorrência. Novos requisitos de desempenho e eficiência estão cada vez mais presentes nos produtos e processos da cadeia automotiva.

O cenário brasileiro não é diferente do resto do mundo. As empresas da cadeia automotiva, especialmente as montadoras, buscam dia-a-dia formas de aperfeiçoarem seus processos produtivos enquanto melhoram a qualidade de seus veículos para manterem-se competitivas no mercado. (LIMA, 2000; SARTI, 2010) Os processos produtivos costumam apresentar diversas oportunidades de redução de custo que impactam diretamente na lucratividade das empresas. Processos mais enxutos, com menores índices de retrabalho e desperdícios, são frequentemente perseguidos pelas empresas da cadeia automotiva. (SARTI, 2010)

Impulsionado por este cenário, o uso de adesivos estruturais na união de metais está crescendo significativamente nestas indústrias. Os adesivos permitem eliminar ou reduzir outras formas de união como solda, rebite e parafuso, tornando o processo mais enxuto e produtivo. Devido a esta tendência o alvo de estudo deste trabalho é os compósitos metal/recobrimento/adesivo formados no processo de *body shop* e a possibilidade de sua utilização para eliminar a solda nas partes móveis dos veículos.

O processo de soldagem, no fluxo produtivo do automóvel, é dispendioso e pode impactar na vida útil do veículo. Ele é um processo agressivo que se baseia na aplicação de energia térmica e mecânica. Durante a soldagem o metal base e o metal de adição (quando utilizado) são fundidos por uma fonte de calor e dão origem à poça de fusão, que após solidificação é denominada zona fundida. O calor envolvido na formação da poça afeta a estrutura e/ou as propriedades de uma região do metal base, denominada zona termicamente afetada. (CALLISTER, 2008; MARQUES, 2007) Este processo tende a causar uma série de efeitos mecânicos (aparecimento de distorções e tensões residuais) e metalúrgicos (mudanças de microestrutura, precipitados e alterações de propriedades), que juntamente com a formação de descontinuidade como poros e trincas na solda podem prejudicar o desempenho dos

componentes soldados, causar redução de vida em fadiga, resistência à corrosão e falha prematura. (CALLISTER, 2008; MARQUES, 2007; STOCCO, 2009)

Utilizar juntas unidas por adesivo estrutural oferece muitas vantagens quando comparadas às juntas soldada. As juntas coladas proporcionam distribuição mais uniforme de tensão ao longo da área ligada, apresentam maior rigidez e transmissão de carga, que resulta em uma melhor resistência à fadiga. Elas permitem a união de materiais de diferentes composições e com distintos coeficientes de expansão, afinal a flexibilidade do adesivo compensa esta diferença. A adoção de juntas coladas torna o projeto mais flexível quanto à seleção de materiais e com contornos mais regulares, pois marcas e distorções resultantes da solda são eliminadas. O ganho de qualidade vem acompanhado de redução de custos, pois projetos que envolvem união por adesivos tendem a ser mais rápidos, enxutos e econômicos. (MENDES, 2005; PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

Os compósitos metal/recobrimento/adesivo estudados neste trabalho possuem como metal o aço ou o alumínio, como recobrimento para o aço o zinco e/ou o fosfato e, como adesivo o adesivo estrutural monocomponente de matriz epoxídica ou o bicomponente de matriz acrílica. O aço representa a maior parte em peso do veículo e é o material comumente utilizado nos painéis que compõem as partes móveis (IAB, 2013). O alumínio é uma tendência que ganha forças com a necessidade de reduzir o peso dos veículos (BARNES, 2000; BIRCH, 1994; MEDINA, 2001). O zinco é o recobrimento mais comum adotado pela indústria automobilística (GENTIL, 1996; PARANHOS, 2010) e, as chapas de aço pré-fosfatizadas são amplamente estudadas, pois facilitam o processo de estampagem de peças com complexas geometrias (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996; GUERREIRO, 2009). Os adesivos estruturais passaram a ser utilizados como elementos estruturais da carroceria a partir dos anos 90. Os adesivos estruturais epóxis são mais conhecidos na indústria automobilística e muito utilizados para a união de metais, enquanto os adesivos acrílicos são alvo de inúmeras pesquisas devido sua versatilidade. (BRANDÃO, 2010; MENDES, 2005; NETO, 2010; PIZZI, 2003; SILVA, 2007). Ensaios comparativos com estas duas diferentes bases químicas e descrições de processos automobilísticos que as utilizem não são informações de fácil acesso, porém são fundamentais para os engenheiros de processo e de produto desenvolverem processos mais enxutos e novos produtos metálicos unidos por adesivo estrutural.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos gerais**

Esse trabalho tem como objetivo estudar o processo de fabricação atual das partes móveis dos veículos, propor um processo mais enxuto reduzindo pontos de solda com a utilização do compósito metal/recobrimento/adetivo e relacionar a estrutura das interfaces com desempenho mecânico, antes e após intemperismo.

### **2.2. Objetivos específicos**

O processo de fabricação das partes móveis dos automóveis e os compósitos formados nesta etapa, pela união de metais – aço/adetivo, aço/zinco/adetivo, aço/fosfato/adetivo, aço/zinco+fosfato/adetivo, alumínio/adetivo – são o alvo desta pesquisa, que possui como objetivos específicos:

- Avaliar as superfícies e interfaces dos compósitos citados fabricados com adetivo estrutural monocomponente e bicomponente.
- Obter resultados de resistência ao cisalhamento antes e após ensaios de intempéries – névoa salina, umidade e calor – dos compósitos citados fabricados com adetivo estrutural monocomponente e bicomponente.
- Correlacionar as características estruturais das interfaces e superfícies, obtidas por ensaios de rugosidade, tensão superficial e MEV/EDS, com a propriedade mecânica avaliada.
- Estudar o processo de fabricação atual das partes móveis dos veículos.
- Propor processos mais enxutos, com redução de pontos de solda, utilizando adesivos estruturais monocomponente e bicomponente.

### 3. REVISÃO BIBIOGRÁFICA

#### 3.1. Processo de fabricação dos automóveis

##### 3.1.1. Macroprocesso de fabricação

A fabricação de automóveis é um processo complexo, que pode ser dividido em quatro principais etapas, esquematizadas na Figura 3.1: *press shop* e *body shop* – conhecidas como *body in white* –, *paint shop* e *assembly shop*. (ENGSTRÖM, 1998; KOCHAN, 2000; PATCHONG, 2003; PIL, 1999)



Figura 3.1. Esquema das etapas de um processo típico de fabricação de automóveis.

No *press shop*, (Figura 3.2) ou estamparia, os laminados planos são recebidos e avaliados. A inspeção dos materiais recebidos é feita através de testes de resistência mecânica e avaliação visual de defeitos. Os materiais aprovados seguem para o processo de conformação, onde as laterais, frente, traseira, capô e assoalhos são conformados em prensas hidráulicas e inspecionados por avaliação visual. As peças reprovadas na inspeção são retrabalhadas ou refugadas e as aprovadas são armazenadas em racks que seguem para a próxima etapa do processo. (OLIVEIRA, 2011; PANDIAN, 2013; PATCHONG, 2003; SPIECKERMANN, 2000)



Figura 3.2. Esquema das principais etapas de um processo típico de *press shop*.

No *body shop* (Figura 3.3) ou carroceria, as peças fabricadas na estamparia são unidas, através de solda, colagem e outros processos de união e metais, dando origem às carrocerias dos veículos (KOCHAN, 2000). As partes do assoalho são unidas resultando em uma única peça (LANCIA, 1989), que por sua vez é unida às laterais formando a carroceria do veículo. Em paralelo, as partes móveis – portas, tampa traseira e capô – são confeccionadas, para serem montadas nas carrocerias. Inspeções são realizadas em cada etapa de fabricação e a carroceria com as partes móveis devidamente posicionadas seguem para próxima etapa do processo. (CHOI, 2002; OLIVEIRA, 2011; ENGSTRÖM, 1998; NISSAN, 2004; PANDIAN, 2013; PATCHONG, 2003; PIL, 1999; SPIECKERMANN, 2000)

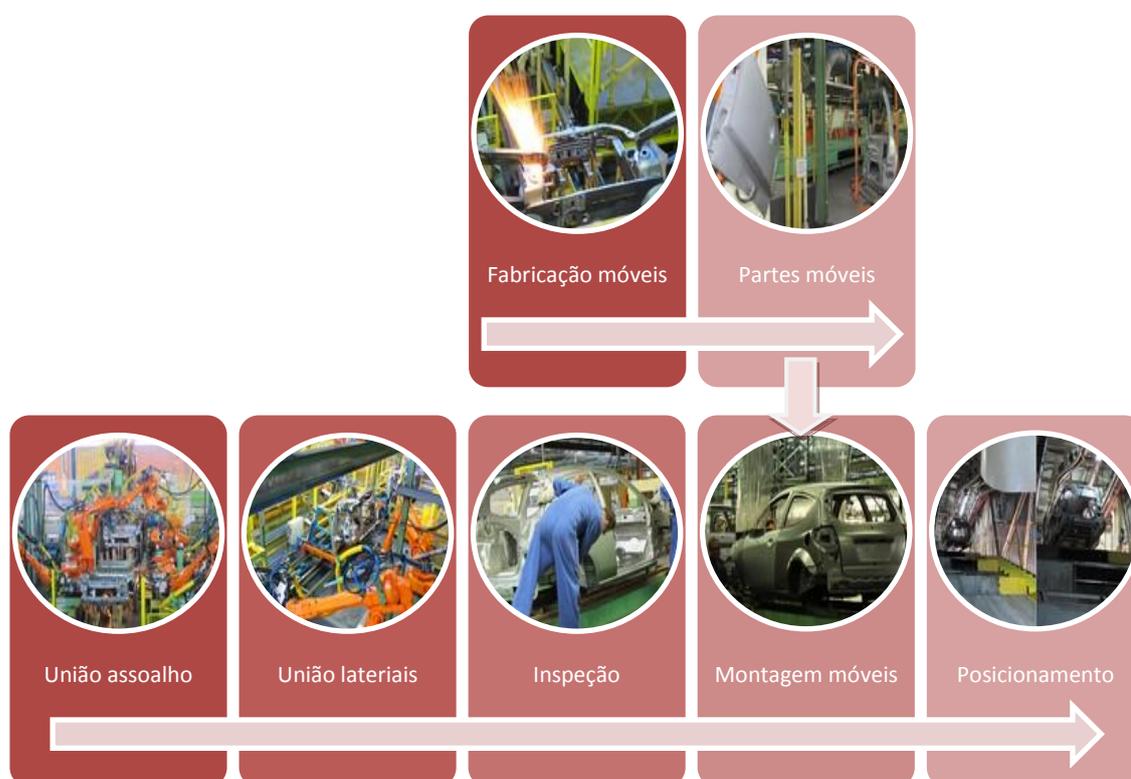


Figura 3.3. Esquema das principais etapas de um processo típico de *body shop*.

No *paint shop* (Figura 3.4) ou pintura, o veículo é preparado para resistir à corrosão e recebe a pintura estética. Este processo é complexo, possui muitas etapas sendo seis as principais: Desengraxe, fosfatização, pintura por eletrodeposição, também conhecida como e-coating, vedação, pintura estética e polimento (OLIVEIRA, 2011; PIEROZAN, 2001). O desengraxe elimina óleos residuais do processo de *press shop* e *body shop*. Após limpeza das carrocerias elas recebem uma camada de fosfato, que aumenta a

área superficial e melhora a adesão da tinta sobre o metal (ALVARENGA, 2011; GUERREIRO, 2009). Seguindo no processo, os veículos são submetidos à pintura anticorrosiva ou por eletrodeposição, o e-coat (ALVARENGA, 2011; PIEROZAN, 2001). As vedações de frestas e junções de chapas são realizadas antes da carroceria receber a pintura estética, que é composta pelo *primer* – primeira camada de tinta –, tinta colorida e o verniz. Inspeções visuais ocorrem após cada camada aplicada. Antes de ser encaminhado para próxima etapa o carro é polido (CHOI, 2002; OLIVEIRA, 2011; PIEROZAN, 2001).



Figura 3.4. Esquema das principais etapas de um processo típico de *paint shop*.

O *assembly shop* (Figura 3.5) ou montagem é a etapa do processo em que todos os componentes são colocados na carroceria: painéis, motor, suspensão, rodas, vidros, pneus, entre outros. Nesta etapa são realizados os ajustes – que garantem o alinhamento da carroceria com as partes móveis e componentes –, o abastecimento de combustível e fluídos, a inspeção se necessária, a correção de algumas falhas, alguns testes funcionais, seguido da lavagem do veículo que segue para o pátio. (OLIVEIRA, 2011; PANDIAN, 2013; PATCHONG, 2003; PIL, 1999)



Figura 3.5. Esquema das principais etapas de um processo típico de *assembly shop*.

### 3.1.2. Processo de fabricação das partes móveis dos automóveis

As partes móveis dos automóveis, representadas pelas portas, capô e tampa traseira (Figura 3.6) quando constituídas por materiais metálicos, são fabricadas no *body in white*. As peças que compõem os painéis (reforços, painel interno e painel externo), representadas na Figura 3.7, são conformadas no *press shop* e unidas no *body shop*.



Figura 3.6. Partes móveis de um automóvel: portas, capô e tampa traseira. (ALUMATTER, 2013)

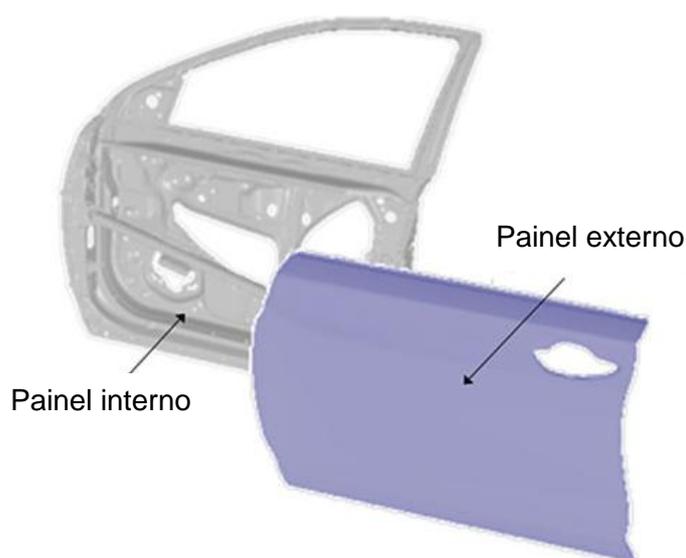


Figura 3.7. Componentes das partes móveis: Painel interno com reforços e painel externo. (CAR, 2013)

Os reforços são soldados aos painéis internos, que são geralmente fabricados com materiais metálicos e que possuem espessura maior que a do painel externo. O painel externo pode ser confeccionado em materiais metálicos ou não-metálicos: compósitos, ligas de alumínio, aço, titânio, entre outros materiais (ALUMATTER, 2013; ENGINEER, 2013; FORD, 2004; FURUKAWA, 2013; SABIC, 2013). A junção destes painéis é realizada por dobras, no processo denominado *hemming flange* ou dobramento, junto a adesivos estruturais com ou sem pontos de solda, Figura 3.8. O *hem flange*, ou dobra, pode ser feito por operações manuais ou robotizadas, que utilizam prensas hidráulicas ou roletes (CAR, 2013; LIVATYALI, 2004; SVENSSON, 2002; UMEHARA, 1990).

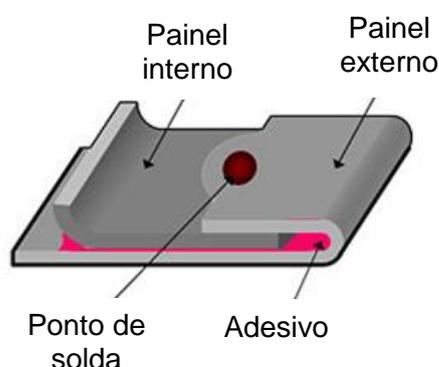


Figura 3.8. Esquema de um típico hem flange, com adesivos e solda unindo os painéis interno e externo. (CAR, 2013)

## 3.2. Compósito metal/recobrimento/adesivo

### 3.2.1. Metais

Os metais são agrupados em duas classes: ferrosos e não ferrosos. As ligas ferrosas são aquelas em que o ferro é o principal constituinte e incluem aços e ferros fundidos. As ligas não ferrosas são aquelas que não possuem o ferro como principal constituinte. (CALLISTER, 2008; REED-HILL, 1994; VAN VLACK, 1994)

Os metais ferrosos são os produzidos em maior quantidade, eles são especialmente importantes como materiais de construção na engenharia. Seu amplo uso se deve a três principais fatores: os compostos contendo ferro são encontrados em abundância na crosta terrestre; o ferro metálico e as ligas de aço podem ser produzidos através de

técnicas de fabricação relativamente econômicas; e as propriedades das ligas ferrosas as tornam materiais extremamente versáteis. A principal desvantagem de muitas ligas ferrosas é a sua suscetibilidade à corrosão. Para prevenir este inconveniente costuma-se aplicar um recobrimento protetor, que depende da aparência desejada, desempenho e custo. (CALLISTER, 2008; VAN VLACK, 1994)

Os aços possuem destaque na classe dos materiais metálicos ferrosos. Eles são ligas de ferro-carbono, cujas propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono que é normalmente inferior a 1% em peso, e podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de liga. (CALLISTER, 2008; REED-HILL, 1994; VAN VLACK, 1996) Eles podem ser encontrados na forma de diferentes produtos como descrito na Tabela 3.1 e estão presentes em diversos setores brasileiros, Figura 3.9.

Tabela 3.1. Produção siderúrgica brasileira em 10<sup>3</sup> ton. (IAB, 2013)

Produtos	Jan/2013	Últimos 12 meses
Aço bruto	2.822	34.712
Aços laminados	2.046	26.271
<i>Planos</i>	1.206	15.504
<i>Longos</i>	841	10.767
Aços semi-acabados para venda	502	7.052
<i>Placas</i>	426	5.913
<i>Lingotes, blocos e tarugos</i>	76	1.140
Ferro-gusa	2.250	27.109

Os aços laminados se destacam entre os produtos acabados, Tabela 3.1. Estes são subdivididos em duas classes: laminados planos, representados pelas placas e bobinas (CSN, 2013; USIMINAS, 2013); e os laminados longos, representados por perfis, barras, fios, vergalhões, telas, arames, entre outros. (ARCELOR, 2013)

O setor automotivo é o mercado que mais consome aço no país, cerca de 30% dos produtos de aço produzidos pela indústria brasileira destinam-se a este setor, Figura 3.9. O aço representa 5,7% do peso do carro e 7,9% no valor de venda do produto (IAB, 2013). Os laminados planos possuem destaque entre os produtos de aço utilizados nos veículos. As chapas de aço são conformadas resultando em muitas peças estruturais e estéticas da carroceria e do chassi dos automóveis.

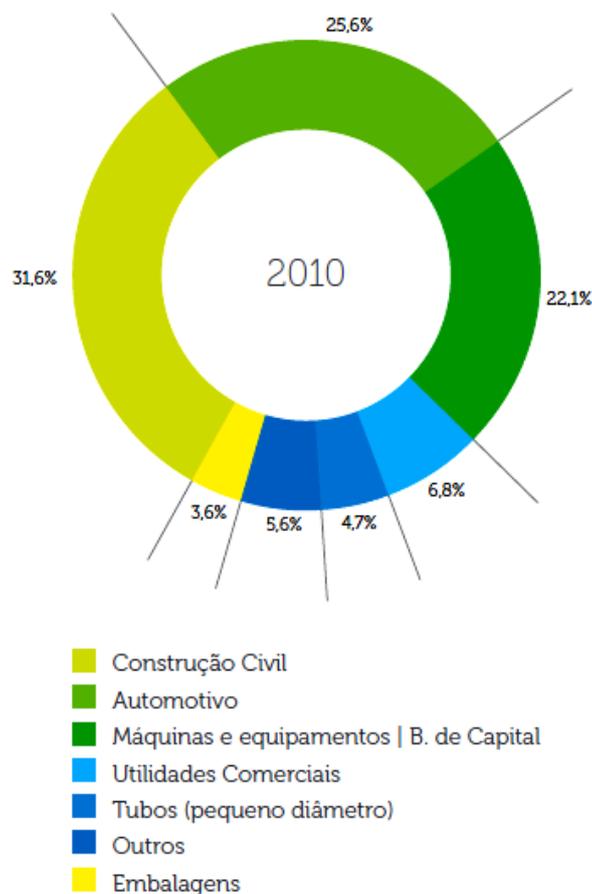


Figura 3.9. Distribuição setorial do consumo de produtos siderúrgicos em 2010. (IAB, 2012)

Os aços com baixíssimo teor de carbono, também conhecidos como aços livres de elementos nos sítios intersticiais (IF – *Interstitial Free*), são aplicados nas carcaças dos automóveis. Esses aços contêm menos que 0,004% em peso de carbono e não respondem a tratamentos térmicos que visam seu endurecimento via formação de martensita. O aumento na resistência é obtido por trabalho a frio e sua fase predominante é a ferrita. (SILVA, 2006)

Os aços IF apresentam baixa dureza e resistência, mas possuem excelente tenacidade e ductilidade em acordo com os seus baixos teores de átomos intersticiais, como carbono e nitrogênio, que são menores que 0,003% e 0,004% em peso, respectivamente. Essas condições, que facilitam a deformação da rede cristalina, lhes proporcionam baixo limite de escoamento e alta capacidade de redução de espessura durante a deformação a frio, Tabela 3.2. Os aços IF também não sofrem envelhecimento, uma vez que o carbono está totalmente combinado na forma de

cementita –  $\text{Fe}_3\text{C}$ . (SILVA, 2006; REED-HILL, 1994) Eles são usináveis, soldáveis e apresentam o menor custo de produção quando comparados a outros aços.

Tabela 3.2. Propriedades mecânicas dos aços IF. (SILVA, 2006)

Propriedade	Unidade	Valor especificado
Limite de escoamento	MPa	150 – 240
Alongamento	%	>36
Coeficiente de anisotropia (r)		1,3 – 1,7
Coeficiente de encruamento (n)		0,17 – 0,22

Atualmente, existem muitos estudos que avaliam a substituição dos aços planos por ligas não ferrosas de alumínio. Na indústria automobilística, em diversas montadoras americanas e europeias esta tendência já é realidade, no Brasil ela está sendo impulsionada pelo constante desafio que os fabricantes de automóveis possuem em reduzir o peso dos veículos. (BARNES, 2000; BIRCH, 1994; MEDINA, 2001)

### 3.2.2. Recobrimentos: método de proteção de metais

A corrosão é um processo de deterioração dos materiais por ação química ou eletroquímica do ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Ela tem seu início na superfície, sua principal ocorrência é em materiais metálicos e seus impactos atingem as mais variadas atividades: indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, naval, de construção civil, automobilística, aeroespacial, de eletrodomésticos, odontologia, medicina e obras de artes. A Figura 3.10 apresenta o custo da corrosão para os cinco principais setores afetados. (CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996; MACAÉ, 2013; NANCE, 2013; VAN VLACK, 1994; WCO, 2013)

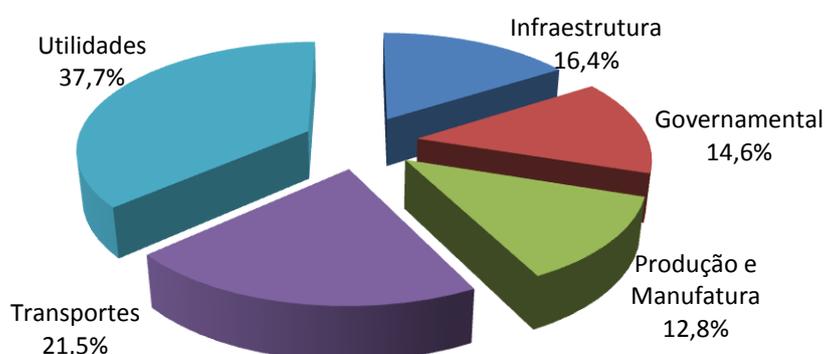


Figura 3.10. Contribuição de cinco principais setores com os custos da corrosão. (NACE, 2013)

A corrosão metálica, além de gerar diversas perdas econômicas, que representam cerca de 3% do PIB dos países industrializados, envolve questões de segurança, pois o metal deteriorado pode apresentar desgaste, variações químicas e modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. (MACAÉ, 2013; NACE, 2013; WCO, 2013)

Existem diversas formas de se prevenir a corrosão metálica, destacando-se entre elas o uso de recobrimentos, que compõem uma das grandes áreas da engenharia de superfície (BRYSON, 1996; CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996; MUNGER, 1986). A engenharia de superfície teve grande crescimento nos últimos anos em função dos constantes desenvolvimentos nas áreas de recobrimentos e em resposta ao reconhecimento de que a superfície é a parte mais importante de vários sistemas de engenharia. Sabe-se que é nessa porção que se inicia a corrosão e a maioria das fraturas por desgaste e fadiga. (CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996)

A engenharia de superfície visa a obtenção de materiais com propriedades superficiais específicas. Os recobrimentos são aplicados à superfície dos materiais com a finalidade de alterar, principalmente, as propriedades tribológicas e corrosivas. Para que o desempenho desejado seja atingido, os recobrimentos devem formar com o substrato um compósito, onde ligações químicas devem surgir na interface originando uma interfase, fase intermediária. (BRYSON, 1996; CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996; MUNGER, 1986)

Para substratos metálicos ferrosos, que assumem do ponto de vista industrial primordial importância, pode-se aplicar recobrimentos metálicos, não-metálicos inorgânicos e não-metálicos orgânicos. (BRYSON, 1996; CALLISTER, 2008; GENTIL, 1996; MUNGER, 1986)

Os recobrimentos metálicos são utilizados na forma de películas ou revestimentos. Eles são aplicados ao substrato por processos de eletrodeposição, imersão a quente, aspersão térmica, cementação, deposição em fase gasosa, redução química, entre outros. Um exemplo deste recobrimento é a galvanização. (BRYSON, 1996; GENTIL, 1996; MARQUES, 2008; MUNGER, 1986; PARANHOS, 2010)

Os revestimentos não-metálicos inorgânicos são formados ou depositados diretamente sobre a superfície dos metais. Os mais comuns são esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e silicetos. Esses recobrimentos podem ser processados por deposição química e física de vapor, *ion sputtering* e sol-gel (BRYSON, 1996; GENTIL, 1996; VASCONCELOS, 2000). Um exemplo deste tipo de recobrimento é a fosfatização (DONOFRIO, 1999; GUERREIRO, 2009; LIMA, 2012).

Os revestimentos não-metálicos orgânicos são representados pelas tintas e polímeros. Eles possuem propriedades de barreira contra a corrosão e também, funções estéticas, sinalizadoras, impermeabilizantes, entre outras. (BRYSON, 1996; GENTIL, 1996; MARTYAK, 2007; MUNGER, 1986; NUNES, 2007)

Os principais processos utilizados no tratamento superficial dos laminados planos aplicados a indústria automotiva são a galvanização e/ou fosfatização.

### Galvanização

Galvanização é o processo de deposição de zinco em superfícies metálicas ferrosas através de galvanização eletrolítica ou imersão a quente. Dentre os revestimentos metálicos o zinco é o mais comum. As chapas de aço revestidas com zinco, também conhecidas como zincadas ou galvanizadas, têm atraído crescente interesse da indústria automobilística e siderúrgica devido à excelente resistência à corrosão em aplicações específicas. (GENTIL, 1996; PARANHOS, 2010)

A ação protetora dos revestimentos de zinco ocorre porque este metal apresenta valor elevado de sobretensão ou sobrevoltagem, tornando-o mais resistente ao ataque ácido em meios não aerados. A vantagem de utilização deste revestimento, que é um revestimento anódico em relação ao aço-carbono, é que pequenas falhas ou descontinuidades no revestimento não apresentam grandes riscos de corrosão quando comparado aos revestimentos catódicos. (GENTIL, 1996)

As chapas de aço galvanizado são produzidas em linhas contínuas de galvanização por imersão a quente. O processo consiste em seis principais etapas: Limpeza,

recozimento, revestimento, laminação, resfriamento e pós-tratamento, como esquematizadas na Figura 3.11.

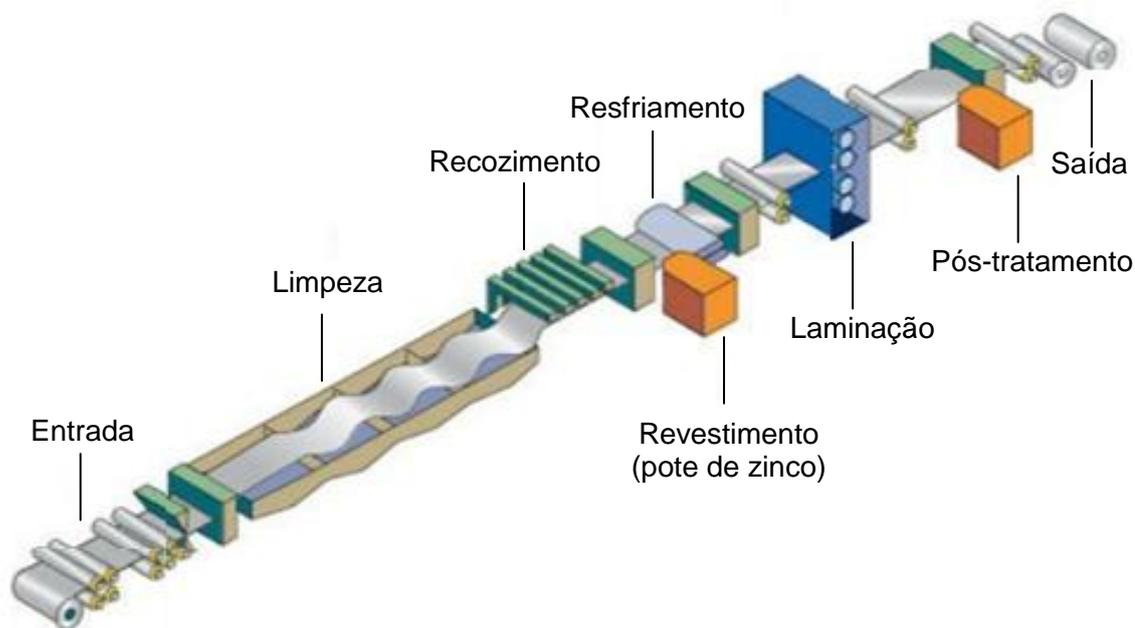


Figura 3.11. Esquema de uma linha contínua de galvanização por imersão a quente.  
(Adaptado de SHANYI, 2013)

O processo é alimentado por bobinas laminadas a frio sem recozimento e soldadas. A primeira etapa é a lavagem/limpeza superficial da chapa para a remoção dos resíduos oleosos do processo de laminação. A limpeza ocorre por processos químicos, mecânicos e eletrolíticos. (GENTIL, 1996; MUNGER; 1986; SMS, 2004)

A tira limpa segue para o processo de recozimento contínuo, que através de tratamento térmico obtém as propriedades mecânicas desejadas. O recozimento é realizado sob atmosfera redutora de  $H_2$  ou  $HN$  (5%  $H_2$  e 95%  $N_2$ ) de modo a remover a camada de óxido da superfície da tira. Este processo garante a boa molhabilidade do zinco fundente a superfície da tira. (GENTIL, 1996; MUNGER; 1986; SMS, 2004)

Após o recozimento a tira é imersa em um pote de zinco fundente com pequena quantidade de alumínio (0,10% m/m a 0,25% m/m) cuja função é diminuir a formação de ligas Fe-Zn, melhorando a ductibilidade do material. Após alguns segundos de imersão, a tira recoberta passa por jatos de ar ou nitrogênio a alta pressão para

remover o excesso de zinco e controlar a espessura da camada depositada. (GENTIL, 1996; MUNGER; 1986; SMS, 2004)

Se o revestimento desejado é o galvanizado a quente com tratamento térmico da camada de zinco, a tira recoberta entra em um forno vertical de aquecimento por indução e posteriormente em um forno de aquecimento elétrico, que convertem o revestimento de zinco em compostos intermetálicos de ferro-zinco. Após o tratamento térmico, as tiras seguem para o resfriamento em uma torre com ar e névoa de água até atingir a temperatura de aproximadamente 320 °C, que permite a solidificação da camada de revestimento. Se o revestimento desejado é galvanizado a quente sem tratamento térmico da camada de zinco (*hot dip*) o material segue direto para o resfriamento. (GENTIL, 1996; MUNGER; 1986; PARANHOS, 2010; SMS, 2004)

Na sequência, a tira dos dois tipos de revestimento passa por um laminador de encruamento que efetua o ajuste das propriedades mecânicas, planicidade e textura final da chapa revestida. Posteriormente, é submetida, quando solicitado pelo cliente, a tratamento químico e oleamento. Seguindo para o bobinamento, onde é realizado o aparamento das bordas e a inspeção automática da superfície da chapa para liberação do processo. (GENTIL, 1996; MUNGER; 1986; SMS, 2004)

### Fosfatização

A fosfatização é o processo de deposição de sais de fosfato, que é um recobrimento não-metálico inorgânico, sobre superfícies de variados materiais metálicos, ferrosos e não-ferrosos. A fosfatização pode ser realizada por meio de imersão ou jateamento, a frio ou a quente. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996; GUERREIRO, 2009)

O fosfato é um revestimento que se destaca pelas suas propriedades e efeitos secundários e não pelas suas propriedades intrínsecas. A camada fosfatizante não apresenta efeito marcante no combate à corrosão quando comparada à galvanização, por exemplo. Porém, a sua presença eleva significativamente a eficiência de outros meios convencionais de proteção à corrosão, como tintas e óleos protetivos. Isto ocorre porque a camada de fosfato aumenta a porosidade e área específica da superfície tratada permitindo melhor penetração e absorção de materiais protetivos. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996)

A fosfatização na indústria automobilística é realizada por imersão. O processo ocorre no *paint shop* e consiste em quatro principais etapas: desengraxe, ativação, fosfatização e passivação, esquematizadas na Figura 3.12.

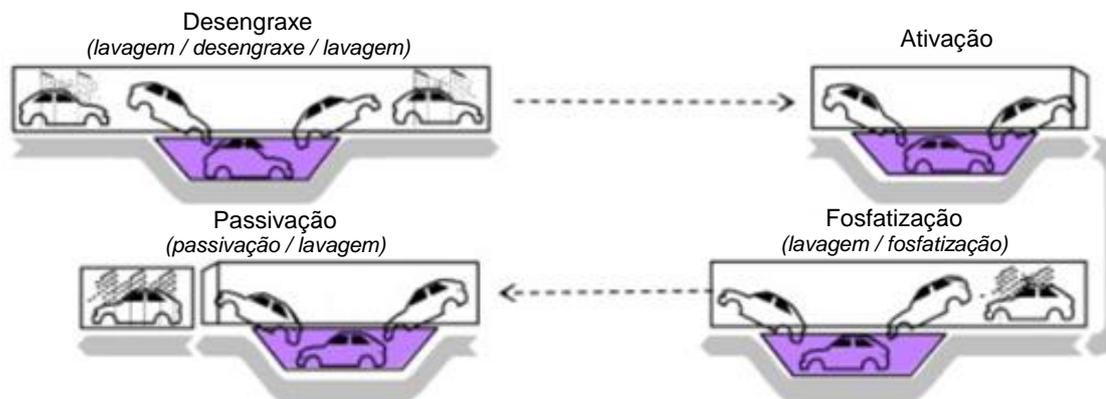
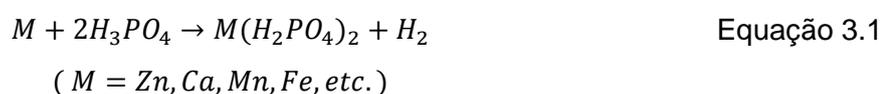


Figura 3.12. Esquema de uma linha típica de fosfatização por imersão da indústria automobilística. (Adaptado de SONG, 2011).

A etapa de desengraxe é efetuada para remover graxas, óleos, solúveis, lubrificantes, óleos de prensagens e óleos protetivos. Inicialmente é realizada uma lavagem com água que remove sais, óxidos, hidróxidos e outros compostos solúveis em água. Após a lavagem há um banho de desengraxe, que elimina os contaminantes por dissolução, saponificação, emulsificação ou por ação mecânica. Outra lavagem para retirar os resíduos deste banho é efetuada antes da liberação da carroceria para a próxima etapa. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996; GUERREIRO, 2009)

A ativação, ou refinador, é a etapa que precede a fosfatização. Ela possui a finalidade de criar pontos de nucleação na superfície metálica que induzam a formação de cristais pequenos e fortemente aderidos. O tamanho dos cristais é importante para desempenho da fosfatização. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996; GUERREIRO, 2009; NAYARNAN, 1996; TEIXEIRA, 2005)

A fosfatização tem o objetivo depositar cristais pequenos e insolúveis sobre a superfície do substrato. Ela se inicia com um ataque ácido, Equação 3.1. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996)



Neste ataque o ácido fosfórico atua como agente corrosivo, formando o fosfato primário do metal (solúvel), conforme Equação 3.2. Além disto, tem-se a formação de fosfatos secundários e terciários (insolúveis), Equação 3.3, que podem depositar-se na superfície metálica, (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996)



A passivação, etapa posterior à fosfatização, tem por finalidade selar os poros deixados na camada de fosfato e se obter a aparência desejada. A solução passivadora reduz a área livre dos poros, que são regiões anódicas altamente ativas, influenciando significativamente no valor protetor do recobrimento final. Após o banho de passivação uma lavagem é efetuada, finalizando o processo de fosfatização por imersão. (DONOFRIO, 1999; GENTIL, 1996; GUERREIRO, 2009; NAYARNAN, 1996; TEIXEIRA, 2005)

### 3.2.3. Adesivos para a união de metais

Os métodos de união de metais constituem uma importante etapa do processo de construção mecânica. Eles podem ser divididos em duas categorias em relação ao tipo de força entre as partes unidas: forças mecânicas macroscópicas e forças microscópicas (interatômicas ou intermoleculares). (CALLISTER, 2008; MARQUES, 2007)

Os principais processos de forças mecânicas macroscópicas são parafusagem, rebitagem e *clinchng*, que permite unir chapas sem o uso de elementos de união adicionais sendo necessário somente um punção e matrizes, responsáveis por promover a deformação plástica localizada das chapas. Nesses processos a resistência da junta é dada pela resistência ao cisalhamento do parafuso ou rebite, ou pela força de desabotoamento da conformação, acrescida da força de atrito entre as superfícies em contato. (CALLISTER, 2008; PEREIRA, 2013)

Nos processos de forças microscópicas a união é conseguida pela aproximação dos átomos e moléculas das partes a serem unidas até distâncias suficientemente pequenas para a formação de ligações químicas de primeira ou segunda ordem. A

soldagem, brasagem e colagem são exemplos deste processo. (CALLISTER, 2008; MARQUES; 2007)

A colagem é um processo que consiste em utilizar adesivos para promover a junção de materiais. Conforme a ASTM (American Society for Testing and Materials) adesivo é a substância capaz de reter materiais juntos pela superfície de contato. A colagem é uma área multidisciplinar, que requer o domínio de conceitos fundamentais de uma série de disciplinas científicas. Ela tem se tornado uma prática corrente nos mais diversos ramos da engenharia. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE; 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

Nos automóveis o uso de adesivos começou há décadas com a colagem dos para-brisas. Posteriormente os adesivos começaram a ser utilizados no preenchimento de lacunas. Essa aplicação permitiu observar que seu uso estava associado ao aumento de rigidez, absorção de impacto, resistência à corrosão e à fadiga (CASTANHEIRA, 2011; PIZZI, 2003; SILVA, 2007). Essas características geraram um crescimento significativo no uso de adesivos que passaram a ser utilizados como elementos estruturais da carroceria e indispensáveis para a união de dissimilares (PIZZI, 2003; PRATES, 2011; 2012; SILVA, 2007). A Figura 3.13 destaca algumas das principais aplicações de adesivos em um veículo. A título de exemplo, em uma BMW série 7 existem cerca de 10kg de adesivos estruturais em sua carroceria. (BRANDÃO, 2010; MENDES, 2005; NETO, 2010)

Na junção de peças pelo processo de colagem há três importantes etapas: projeto, colagem e cura. Inicialmente, é preciso considerar que a capacidade de suportar cargas e o tempo de vida da junta é afetada por alguns fatores como o projeto da junta, a forma como as forças são aplicadas e o meio ambiente a que a junta será exposta. Em segundo lugar, o adesivo deve ser aplicado ao substrato de forma a criar um contato molecular. E finalmente, para a junta suportar cargas que serão aplicadas em serviço, o adesivo deve endurecer ou curar. No caso de adesivos usados em aplicações de engenharia, o adesivo está inicialmente sob a forma de um monômero que dá origem a um adesivo polimérico, termofixo, de grande peso molecular. Essa reação de polimerização pode ocorrer por fontes de calor, radiação, umidade, ou reações radiculares à temperatura ambiente. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE; 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

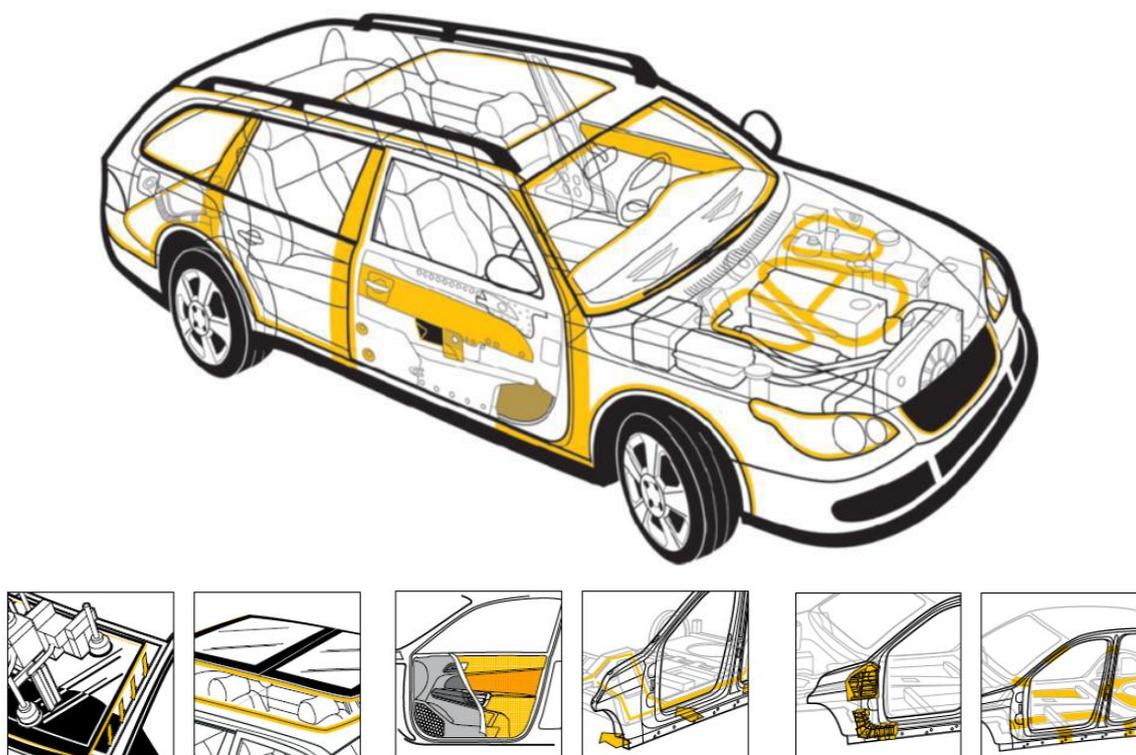


Figura 3.13. Principais regiões de aplicações de adesivo em um veículo. (NETO, 2010)

O uso de adesivos apresenta algumas limitações. A junta colada deve ser projetada de forma que as forças de arrancamento e clivagem, principais inimigas das ligações adesivas, sejam eliminadas. A resistência é limitada em condições extremas de calor ou umidade, devido à natureza polimérica do adesivo. Em algumas aplicações há necessidade de ferramentas de fixação, caso a ligação não seja realizada em curto período. A colagem de alguns substratos e adesivos necessita de preparação prévia das superfícies. E, para alguns adesivos é necessária elevada temperatura para promover a sua cura. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE; 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

Por outro lado, utilizar juntas unidas por adesivo apresenta muitas vantagens quando comparadas aos métodos tradicionais de ligações como brasagem, soldagem, parafusagem, rebiteagem e outras ligações mecânicas (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE; 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007). As juntas coladas proporcionam distribuição mais uniforme de tensões ao longo da área ligada, o que permite uma maior rigidez e transmissão de carga, resultando em uma melhor

resistência à fadiga da junta (CASTANHEIRA, 2011). Elas amortecem vibrações, absorvendo parcialmente as tensões e melhorando a resistência à fadiga dos componentes ligados. Permitem a união de materiais de diferentes composições e com distintos coeficientes de expansão, afinal a flexibilidade do adesivo compensa esta diferença (PRATES, 2011; 2012). Seu processo pode ser automatizado e não necessita de operadores qualificados como o processo de soldagem. A adoção de juntas coladas torna o projeto mais flexível quanto à seleção de materiais e com contornos mais regulares, pois furos e marcas resultantes da soldagem são eliminados. Reduzem custos, afinal projetos que envolvem ligações com adesivos tendem ser mais rápidos, enxutos e econômicos (HOEHNE, 2011; 2012).

Os adesivos podem ser classificados conforme suas bases químicas como epóxidos, epóxidos híbridos, fenólicos, fenólicos híbridos, poli aromáticos, poliuretanos, cianoacrilatos, acrílicos modificados, poliésteres entre outros menos comuns. Os adesivos de maior aplicação industrial são os de base química epoxídica, acrílica e uretânica devido as suas características de desempenho e aplicação como descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Características dos adesivos estruturais utilizados em aplicações indústrias. (PACKHAM, 2005)

Característica	Acrílico	Poliuretano	Epóxi	
			2-partes	1-parte
União de metais	++	+	+	++
União de plásticos	+	++	0	-
Dureza	++	+	-	++
Resistência ao impacto	+	++	+	0
Resistência intempéries	+	-	+	++
Tempo de cura	++	-	0	-
Automatização	++	-	-	+

++ Excelente benefício; + Benefício; 0 nenhum benefício; - Desvantagem

#### Adesivos monocomponentes epoxídicos

Os adesivos epoxídicos foram introduzidos comercialmente em 1946 e têm vasta aplicação no mercado automotivo e aeroespacial. (MENDES, 2005; PACKHAM, 2005;

PIZZI, 2003; SILVA, 2007) A resina epoxídica, ou resina epóxi, possui um grupo reativo caracterizado pela presença do epoxietano, também conhecido como oxirano, Figura 3.14. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

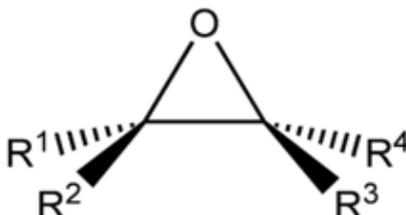


Figura 3.14. Estrutura do epoxieano (quando  $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ ).

Os adesivos epoxídicos são versáteis no que diz a respeito de sua formulação. Uma grande variedade de resinas e curativos está disponível no mercado, permitindo adaptar a validade (ou *shelf life*), emissão de gases, contração, cura (entre temperatura ambiente e 180°C), temperatura de trabalho (a temperaturas abaixo de zero à 200°C), resistência à intempéries e propriedades mecânicas às necessidades do projeto. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

O adesivo epóxi possui como principais constituintes a resina, o endurecedor, os diluentes, os plastificantes, as cargas, os solventes, os aditivos e alguns elastômeros. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003; SILVA, 2007) A resina epóxi mais comum é a produzida pela reação entre a epocloridina e bisfenol A, como descrita na Figura 3.15. Um excesso de bisfenol A permite a continuidade da reação da resina epóxi, que resulta em produtos líquidos ( $n < 2$ ) ou sólidos e semi-sólidos ( $n = 2$  a 26). No mercado estão disponíveis resinas com diversos pesos moleculares, formadas pela reação de diferentes epóxidos (ex.: cicloalifáticos) com diferentes fenóis (Ex.: bisfenol F, polifenol A). (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003) O anel oxirano pode ser aberto por átomos de oxigênio livre através de uma reação de condensação, como descrita na Figura 3.16. Grupos de hidrogênio ativos estão presentes nas aminas, amidas e mercaptanas. A reação é catalisada por grupos hidroxilo, especialmente os hidroxilos fenólicos e aminas terciárias. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003)

Os adesivos estruturais epoxídicos monocomponentes possuem misturado à resina um agente de cura insolúvel, que funciona como um endurecedor latente. Os endurecedores latentes começam a reagir com a resina epóxi quando expostos a alta temperatura, que permitem sua solubilização na resina. (PACKHAM, 2005)

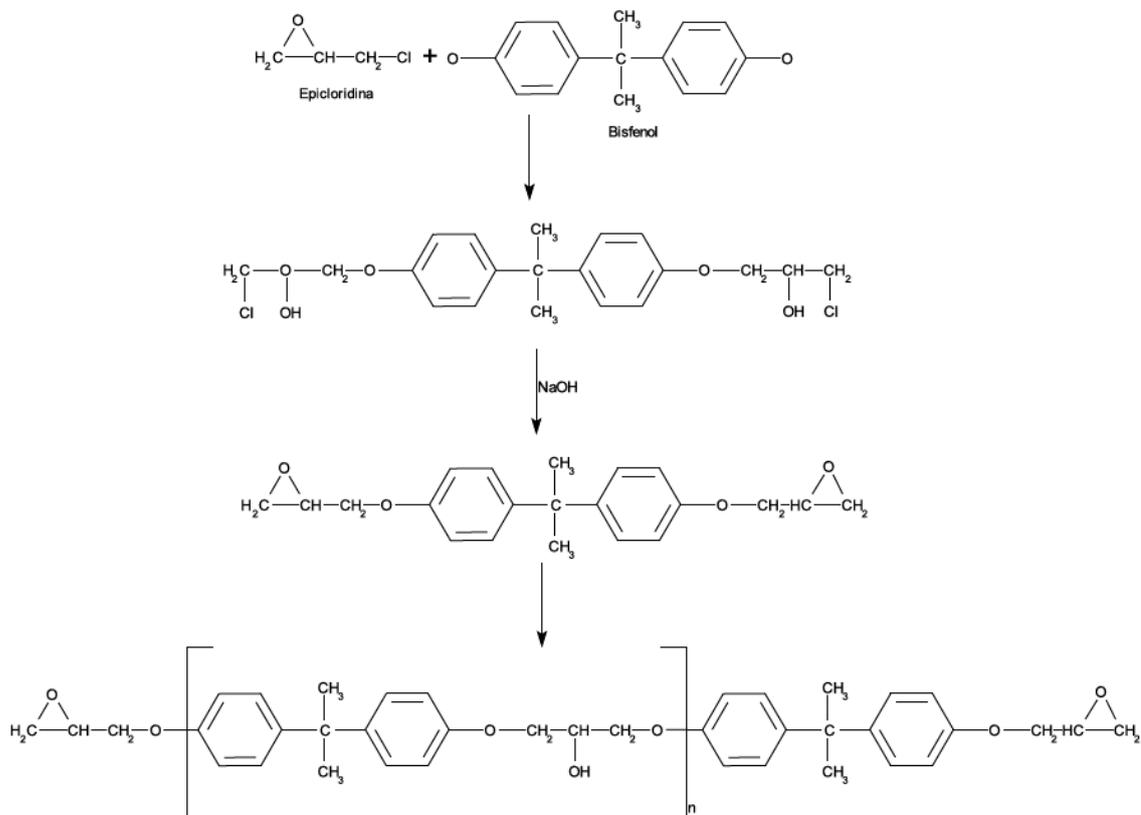


Figura 3.15. Reação entre epiclorigidina e bisfenol para produção de resina epóxi.

(PACKHAM, 2005)

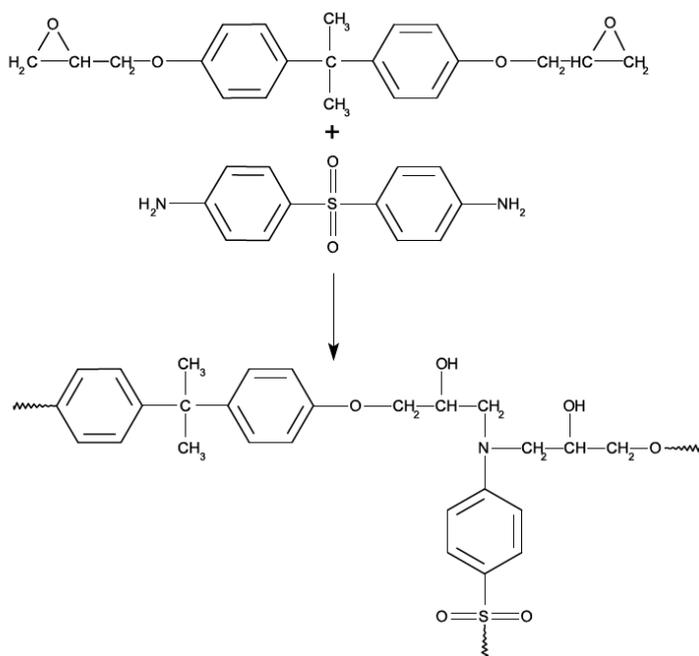
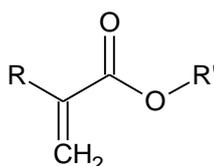


Figura 3.16. Reação entre a resina epóxi, proveniente da reação da epiclorigidina com o bisfenol A, e o endurecedor. (PACKHAM, 2005)

### Adesivos bicomponente acrílicos

Os adesivos estruturais acrílicos foram criados na Alemanha, no final dos anos 60, como consequência do desenvolvimento de estudos do polimetil-metacrilato. Eles apresentam grande versatilidade de aplicação devido ao seu balanço de propriedades e afinidade com diversos substratos. Nos últimos anos sua aplicação cresceu significativamente nos mercados que necessitam de ligações rápidas, simples e de alta resistência. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

Os adesivos acrílicos são baseados nos ésteres de ácido acrílico e ácidos acrílicos substituídos, Figura 3.17, que polimerizam através de reações de adição catalisadas por radical livre. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)



R = H, CH<sub>3</sub> / R' = H, alquil

Figura 3.17. Estrutura do acrilato ou metacrilado.

A polimerização por adição é rápida. Na etapa de iniciação ocorre a formação do radical livre e a etapa de propagação ou crescimento de cadeia é muito rápida, resultando no adesivo curado. Esse mecanismo de polimerização é significativamente mais rápido que o mecanismo de polimerização por condensação, típico de adesivos epóxis e poliuretanos. O perfil de cura de polímeros por adição e por condensação está descrito na Figura 3.18. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

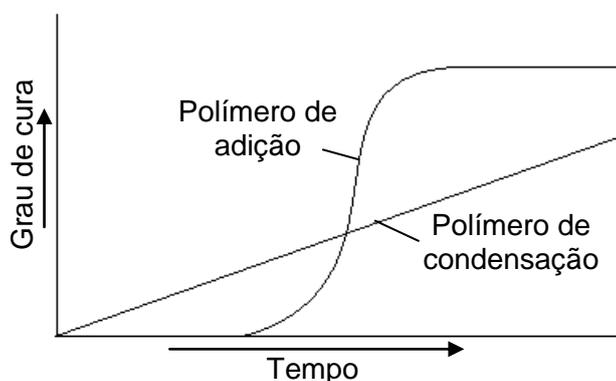


Figura 3.18. Perfil de cura da polimerização por adição e condensação.

Os radicais livres são formados pela reação de um iniciador que pode ser: irradiação de luz ultravioleta, calor, oxigênio ou ativador químico. Nos adesivos estruturais de aplicação industrial, o tipo de iniciador mais comum é o ativador químico. Os peróxidos e as aminas são os ativadores químicos utilizados com maior frequência nos adesivos acrílicos. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

Os adesivos estruturais acrílicos que possuem radical livre formado pela reação de um ativador químico são bicomponentes. Uma de suas fases é composta por monômeros, conhecida como resina, e a outra é denominada endurecedor ou catalisador. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

A cura de adesivos bicomponentes se inicia após a mistura, na proporção correta, destas partes. Existe um tempo limitado para a aplicação do adesivo, chamado tempo em aberto ou *open time*, *working tipe* ou *pot life*. Depois deste tempo as peças unidas devem permanecer estáticas ou travadas mecanicamente até desenvolverem resistência mínima para resistirem à movimentação, tempo denominado tempo de manuseio ou *handling time* ou *holding time*. Um esquema dos tempos de processo de um adesivo bicomponente pode ser visto na Figura 3.19. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

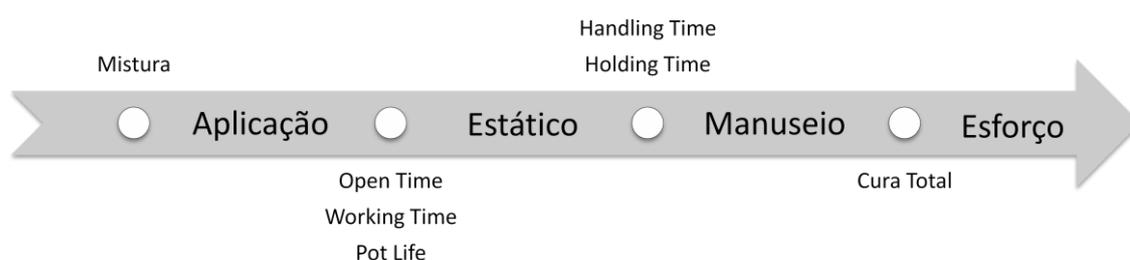


Figura 3.19. Processo de cura de um adesivo bicomponente.

A desvantagem dos adesivos estruturais acrílicos bicomponente é o seu odor característico e a proporção da mistura das partes, que não é 1:1. Entretanto esses adesivos apresentam excelente balanço de propriedades e é a única base química que dispensa a preparação da superfície. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

### 3.2.4. Teoria da adesão

A resistência de uma junta colada é atribuída a duas principais forças: coesivas e adesivas. Ambas as forças estão relacionadas às interações moleculares de primeira ordem – iônica, covalente e metálica – e/ou de segunda ordem – van der Waals e ligação de hidrogênio – que possuem diferentes energias conforme descrito na Tabela 3.4. (PETRIE, 2007)

Tabela 3.4. Energia das ligações primárias e secundárias. (PACKHAM, 2005)

Tipo de ligação	Energia da ligação kJ mol <sup>-1</sup>	Comprimento da ligação Nm
<i>Primária, químicas</i>		
Iônica	600-1000	0,2-0,4
Covalente	60-800	0,1-0,3
Metálica	100-350	0,2-0,6
<i>Ácido-base, interações</i>		
Brønsted	<1000	
Lewis	<80	
<i>Secundárias, físicas</i>		
Hidrogênio	~50	0,3
Van der Waals		
- Interações dipolo	5-20	0,4
- London	1-40	<1

A força coesiva, que está relacionada ao aderente ou substrato, é tão importante quanto à força adesiva. Ela é resultado das interações entre moléculas/íons adjacentes de um mesmo material e diz a respeito de sua força de coesão. (PACKHAM, 2005; SILVA, 2007)

Os mecanismos de adesão são, há muito tempo, alvo de investigações. Eles são capazes de explicar como adesivos e recobrimentos se “ligam” aos substratos. Várias teorias foram propostas, porém não há uma única teoria que consiga explicar o mecanismo de uma forma completa e geral. O mecanismo de adesão é um conjunto de forças mecânicas, físicas e químicas que se sobrepõem e se influenciam e podem ser desdobrados em quatro principais teorias: mecânica, adsorção, difusão e

eletrostática. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005, PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

### Teoria mecânica

A teoria mecânica é o mecanismo mais antigo sobre adesão. Segundo esta teoria a boa adesão ocorre quando o aderente penetra nos poros, cavidades, fendas e outras irregularidades da superfície do substrato e se solidifica, ficando “encravado” mecanicamente, conforme descrito na Figura 3.20. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005, PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

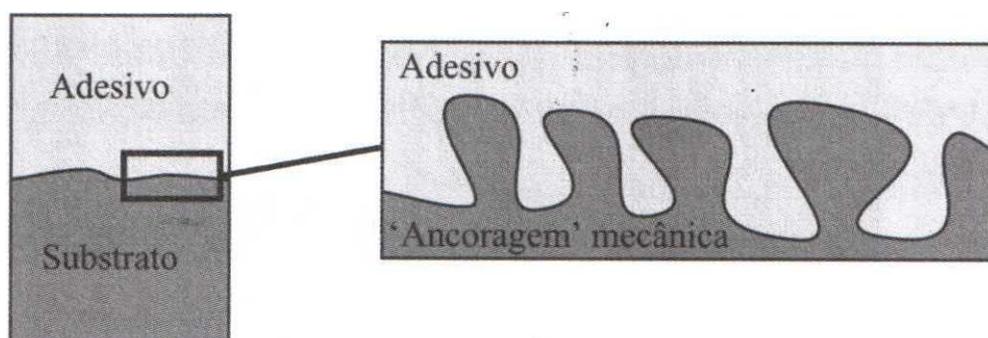


Figura 3.20. Esquema da teoria da adesão mecânica. (SILVA, 2007)

O estudo da adesão mecânica teve início na escala macrométrica, através de observações a diversos sistemas, como por exemplo: fios têxteis e elastômeros, que constituem os pneus de automóveis; couro e adesivo, dos sapatos; recobrimentos metálicos e ABS, onde é realizado um ataque ácido que degrada o elastômero disperso na fase contínua do polímero vítreo, resultando em uma superfície porosa; entre outros. No entanto, estudos que avaliam a adesão em menor escala, aproximando a escala atômica tem ganhado força. Um exemplo é colagem de alumínio anodizado, que possui uma fina camada de óxido que apresenta poros retangulares em escala nanométrica. (PACKHAM, 2005)

Considerando a teoria de adesão mecânica, tratamentos superficiais podem ser realizados para melhorar a adesão. Esses tratamentos resultam numa microrrugosidade do substrato, que pode melhorar a resistência e a durabilidade devido ao encravamento mecânico. Os tratamentos superficiais também contribuem com a eficiência da limpeza de camadas superficiais fracas, a formação de uma maior

área de contato, uma melhor cinética de molhagem e um aumento dos mecanismos de dissipação de energia do adesivo. (SILVA, 2007)

### Teoria da adsorção

A teoria da adsorção se baseia nas forças interatômicas e intermoleculares que surgem entre o substrato e aderente, quando estes possuem contato íntimo. Para que ocorra o contato íntimo destes materiais muitos fatores devem ser considerados: molhabilidade do aderente ao substrato, que pode ser avaliada pelo ângulo de contato, energia de superfície e tensão superficial; trabalho de adesão, que é dividido em trabalho de adesão e coesão; espalhamento; entre outros. (COGNARD, 2006; PACKHAM, 2005; SILVA, 2007)

A teoria da adsorção é dividida em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física ocorre quando ligações secundárias surgem na interface. A energia destas ligações, que possuem caráter físico, é determinada pela composição e grupos químicos do substrato e aderente. A adsorção química ocorre quando ligações primárias surgem na interface, estas ligações possuem caráter químico e são extremamente fortes. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005, PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

A adsorção física, Figura 3.22, é o mecanismo mais importante de adesão. Em adição às forças de van der Waals existem, conforme a composição química dos materiais, interações ácido-base e ligações de hidrogênio, geralmente consideradas como um tipo de interação ácido-base. As ligações de ácido-base são ligações do tipo elétron doador-receptor. Um ácido pode ser classificado como um receptor de elétrons (definição de Lewis) ou como doador de prótons (definição de Brønsted). Uma base pode ser definida como doadora de elétrons (definição de Lewis) ou como receptora de prótons (definição de Brønsted). (COGNARD, 2006; PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; SILVA, 2007)

A adsorção química, ou quimissorção, Figura 3.23, é forte e contribui significativamente com a adesão. O uso de agentes de ligação e promotores de adesão (*primers*) ajuda a fixar o aderente à superfície por reação química. (COGNARD, 2006; PACKHAM, 2005; SILVA, 2007)

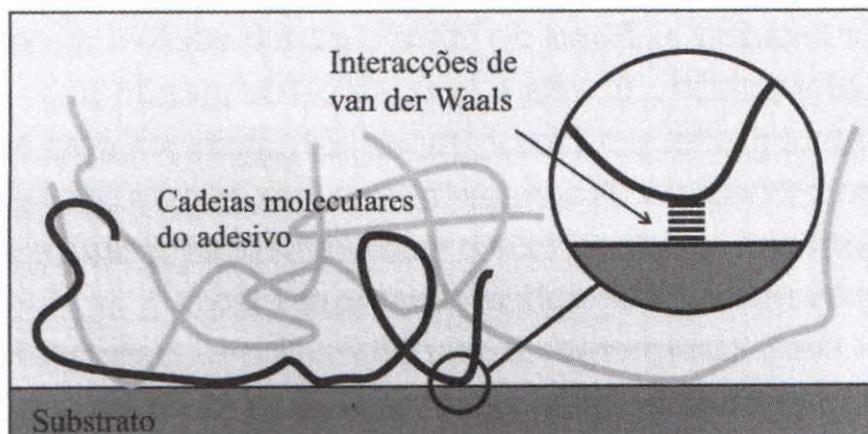


Figura 3.21. Esquema da teoria da adesão por adsorção física. (SILVA, 2007)



Figura 3.22. Esquema da teoria da adesão por adsorção química. (SILVA, 2007)

### Teoria da difusão

A teoria da difusão ocorre quando o aderente e o adesivo são materiais poliméricos que possuem longas cadeias compatíveis quimicamente, miscíveis e capazes de se movimentar, conforme descrito na Figura 3.23. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

O conceito é simples, a extremidade de uma cadeia polimérica superficial difunde na estrutura da outra superfície formando uma ponte ou ligação através da interface. Quando a adesão de um material é com ele próprio se denomina “autoadesão”, quando polímeros diferentes são utilizados é denominado “heteroadesão”. É importante ressaltar que a teoria da difusão não se aplica quando os materiais não são solúveis, quando o movimento da cadeia polimérica está restringido pela sua estrutura

cristalina, ou quando os materiais estão abaixo de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (COGNARD, 2006; PACKHAM, 2005; SILVA, 2007)

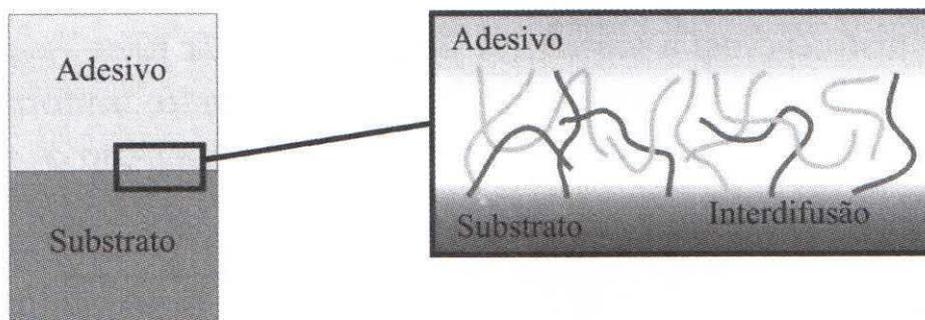


Figura 3.23. Esquema da teoria da adesão por difusão. (SILVA, 2007)

A teoria da difusão não possui muitas aplicações e um exemplo é a solda por calor de termoplásticos. (PACKHAM, 2005)

### Teoria eletrostática

A teoria eletrostática foi proposta a partir de experimentos. Ela atribui a força de adesão à transferência de elétrons entre o substrato e o adesivo, que formam duas superfícies, uma carregada positivamente e outra negativamente, conforme Figura 3.24. Esta teoria só é aplicada quando a união ocorre entre um polímero e um metal. A análise do sistema pode ser comparada a análise de um capacitor: superfícies paralelas carregadas, que formam uma dupla camada de cargas na interface metal-polímero. (PACKHAM, 2005, PIZZI, 2003)

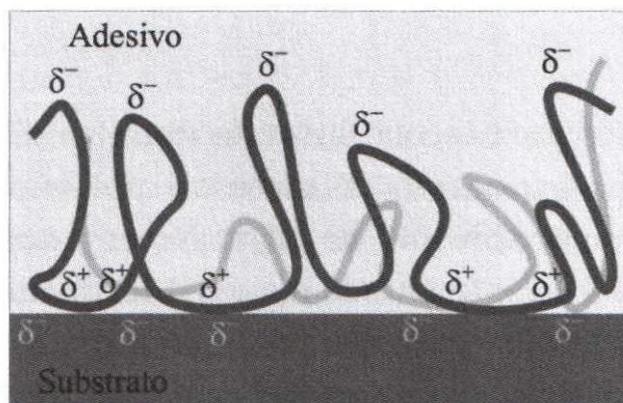


Figura 3.24. Esquema da teoria da adesão eletrostática. (SILVA, 2007)

A teoria eletrostática sofre muitas críticas, porém pode ser utilizada para a explicação de alguns sistemas como, a adesão de filmes metálicos finos sobre superfícies poliméricas, através de deposição a vácuo. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005, PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007)

### 3.3. Técnicas de caracterização

#### 3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil hoje disponível. Ela é aplicada em diversos campos do conhecimento, mais particularmente engenharias de materiais, metalúrgica e de minas, ciências de materiais, geociências e ciências biológicas. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; OREFICE, 2005; SKOOG, 2002)

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons, conforme ilustrado na Figura 3.25, que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005; SKOOG, 2002)

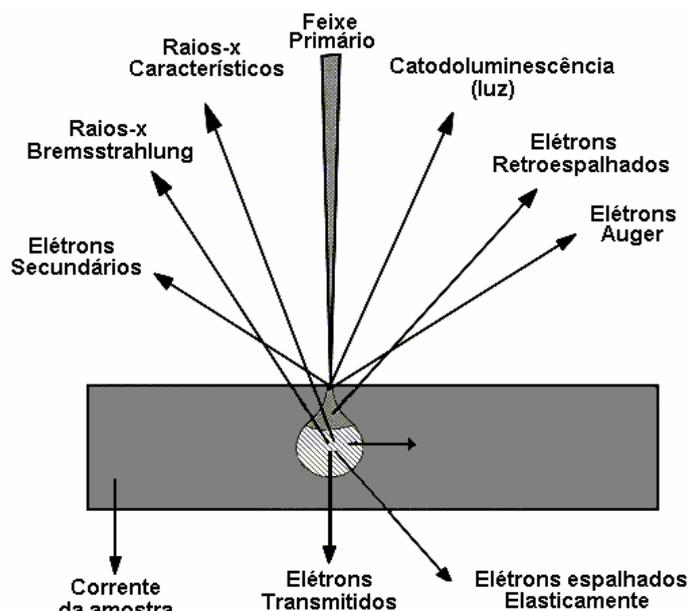


Figura 3.25. Elétrons e fótons produzidos pela interação de um feixe primário. (MALISKA, 2012)

Um microscópio eletrônico de varredura convencional apresenta uma coluna óptica-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; SKOOG, 2002)

Quando o feixe primário incide na amostra parte dos elétrons se difundem e passam a constituir um volume de interação. A forma deste volume depende principalmente da tensão de aceleração, Figura 3.26 e do número atômico da amostra. Estas interações resultam em elétrons e ondas eletromagnéticas, que são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005; SKOOG, 2002)

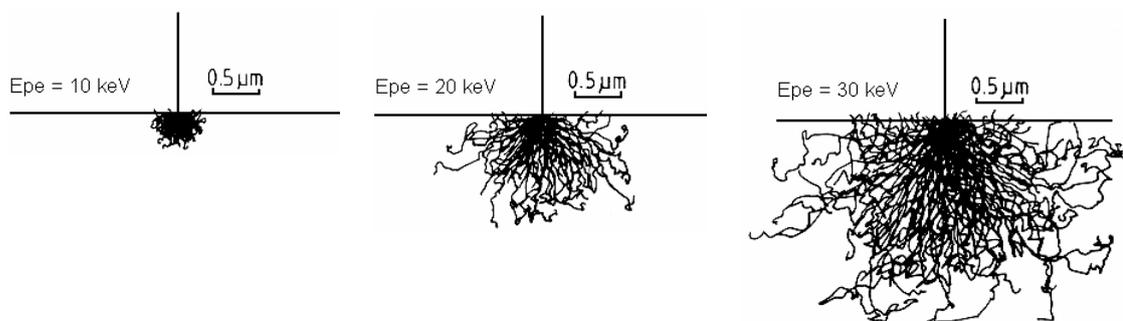


Figura 3.26. Espalhamento dos elétrons no ferro usando diferentes energias no feixe de elétron primário. (MALISKA, 2012)

Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários (*secondary electron* – SE) resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons são de baixa energia (<50eV), e formam imagens com alta resolução (3-5nm). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem da MEV. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005)

Os elétrons retroespalhados (*backscattering electron* - BSE), por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece

informações em relação a composição do material. O contraste nesta análise ocorre em função do número atômico dos elementos presentes na amostra. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005)

A maioria dos microscópios eletrônicos comerciais é capaz de realizar microanálise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS - *energy-dispersive spectroscopy*). Nesta análise os raios X são distribuídos no espectro por ordem de energia, do mais baixo número atômico (baixa energia) para o mais elevado (alta energia), conforme espectro da Figura 3.27. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005)

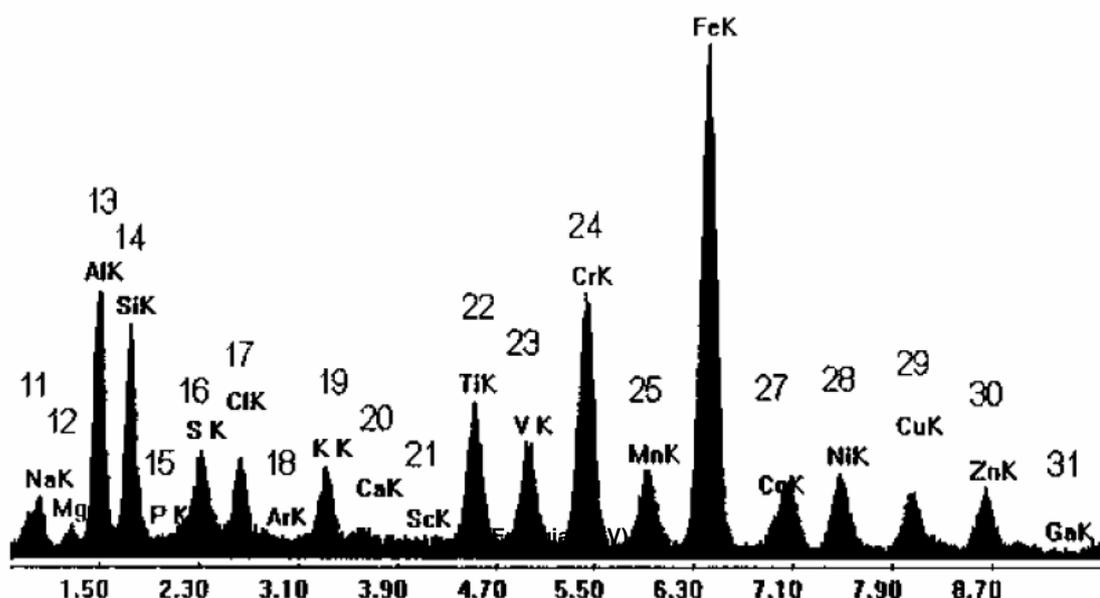


Figura 3.27. Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. (MALISKA, 2012)

Normalmente são usados os picos de energia entre 0 e 10 keV o que permite a observação das seguintes raias:

- raias K para o Be ( $Z = 4$ ) até o Ga ( $Z = 31$ ),
- raias L desde o Ca ( $Z = 20$ ) até o Au ( $Z = 79$ ),
- raias M para o Nb ( $Z = 41$ ) até o mais alto número atômico.

A partir das informações contidas no espectro de raios X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra. (DEDAVID, 2007; MALISKA, 2012; ORÉFICE, 2005)

### 3.3.2. Rugosidade superficial

A rugosidade é uma importante propriedade no que tange aos fenômenos superficiais – desgaste, atrito, corrosão, resistência à fadiga, adesão, propriedades óticas, entre outros – pois possibilita o aumento da área superficial, afeta o coeficiente de atrito e proporciona a retenção mecânica de materiais.

Quando se mede a rugosidade é obtido um perfil composto da rugosidade e da ondulação. As ondulações ou textura secundária são o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento bem maior que sua amplitude, a frequência destas ondas é pequena. A rugosidade superficial ou textura primária é o conjunto das irregularidades repetidas em ondas de comprimento semelhantes à sua amplitude, a frequência destas ondas é bastante elevada. Para se determinar a rugosidade deve-se separar a ondulação dos desvios macro-geométricos. Esta separação é realizada através de um filtro de rugosidade que separa o perfil de rugosidade dos demais desvios de forma. O comprimento de onda do filtro ou comprimento de amostragem ( $l_r$ ) é chamado de "cutt-off" e determina o que deve passar.

Entre os diversos parâmetros usados para quantificar a rugosidade superficial destacam-se as rugosidades médias  $R_a$  e  $R_z$ , as rugosidades máximas  $R_{máx}$  e  $R_y$  e o desvio médio quadrático  $R_q$ .

A rugosidade média  $R_a$ , Figura 3.28, quantifica a média aritmética dos valores absolutos dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do percurso de avaliação ( $l_m$ ) e pode ser calculada pela Equação 3.4.

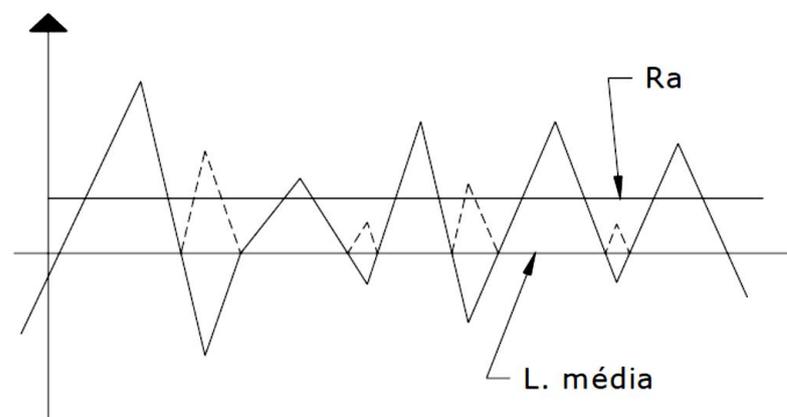


Figura 3.28. Esboço representativo da Rugosidade Média  $R_a$ .

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|$$

Equação 3.4

O parâmetro  $Ra$  é o mais utilizado para caracterizar a rugosidade dos materiais. Todos os equipamentos de medida da rugosidade permitem a quantificação deste parâmetro. Porém este parâmetro não define a forma das irregularidades do perfil e não faz nenhuma distinção entre picos e vales.

A rugosidade média  $Rz$ , Figura 3.29, representa a média aritmética das distâncias verticais entre a maior protusão (pico) e a maior depressão (vale) em cada um dos cinco comprimentos da amostragem ( $l_e$ ).

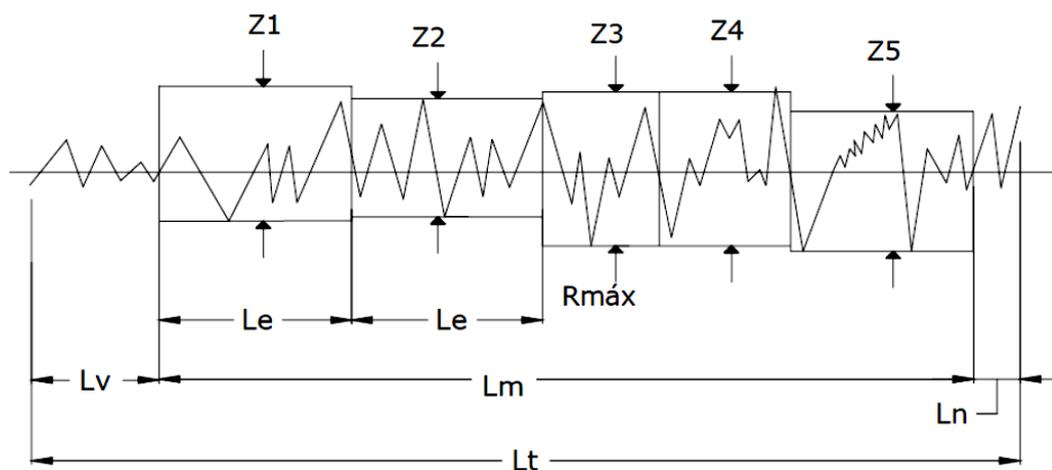


Figura 3.29. Esboço representativo da rugosidade média  $Rz$ .

O uso do parâmetro  $Rz$  tem como vantagens o fato de informar a distribuição média da superfície vertical e é um parâmetro de fácil obtenção. As desvantagens estão relacionadas ao fato deste parâmetro não quantificar nenhuma informação sobre a forma do perfil, bem como da distância entre as ranhuras.

A rugosidade máxima  $R_{\max}$ , Figura 3.30 (a), é o maior valor das rugosidades parciais ( $Z_i$ ) que se apresenta no percurso da avaliação ( $l_m$ ). A rugosidade máxima  $R_y$ , Figura 3.30 (b), é a máxima distância pico-vale dentro do comprimento de avaliação ( $l_m$ ).

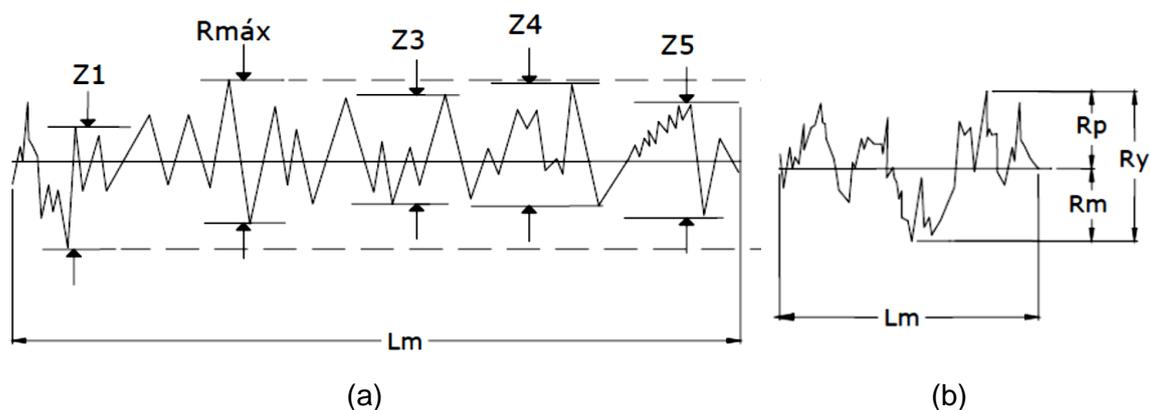


Figura 3.30. Representação das rugosidades máximas: (a)  $R_{máx}$  e (b)  $R_y$ .

O parâmetro  $R_y$  apresenta a vantagem de informar a máxima deterioração da superfície vertical da peça, de ser de fácil obtenção, além de fornecer informações complementares ao parâmetro  $R_a$ . Como desvantagens destacam-se o fato deste parâmetro não fornecer a forma da superfície.

O desvio quadrático  $R_q$  está correlacionado com o parâmetro  $R_a$  e pode ser definido pela Equação 3.5.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx} \approx \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{y_i^2}{n}} \quad \text{Equação 3.5}$$

A elevação ao quadrado aumenta o efeito das irregularidades que se afastam da média.

### 3.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, conforme mostrado na Figura 3.31. A porção de maior utilidade para análises orgânicas é o infravermelho médio (MIR), situado entre  $4000\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$ . (SILVERSTEIN, 2007; ORÉFICE, 2005; SKOOG, 2002)

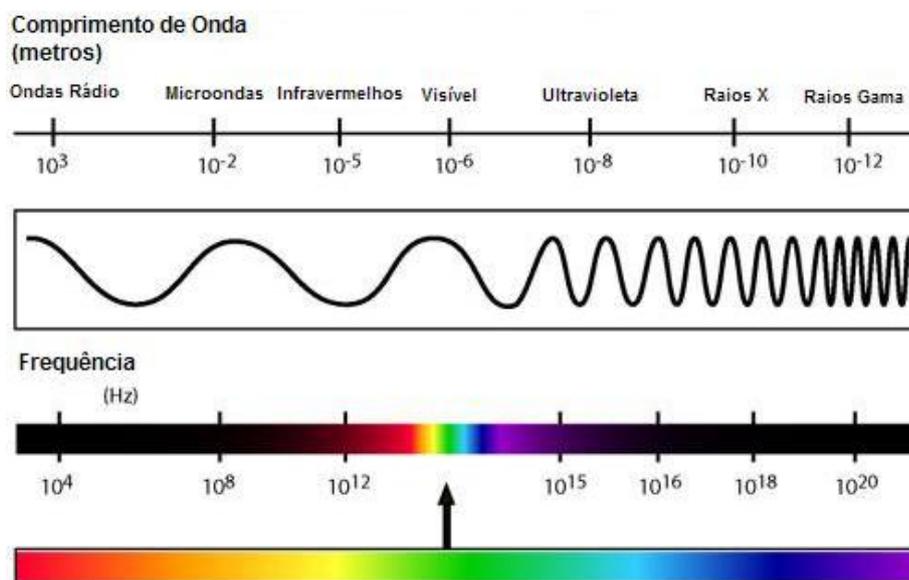


Figura 3.31. Espectro eletromagnético.

A radiação de infravermelho possui energia suficiente para provocar, em moléculas orgânicas, vibrações moleculares. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional que formam linhas que se sobrepõem. (SILVERSTEIN, 2007; ORÉFICE, 2005) As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares, Figura 3.32.

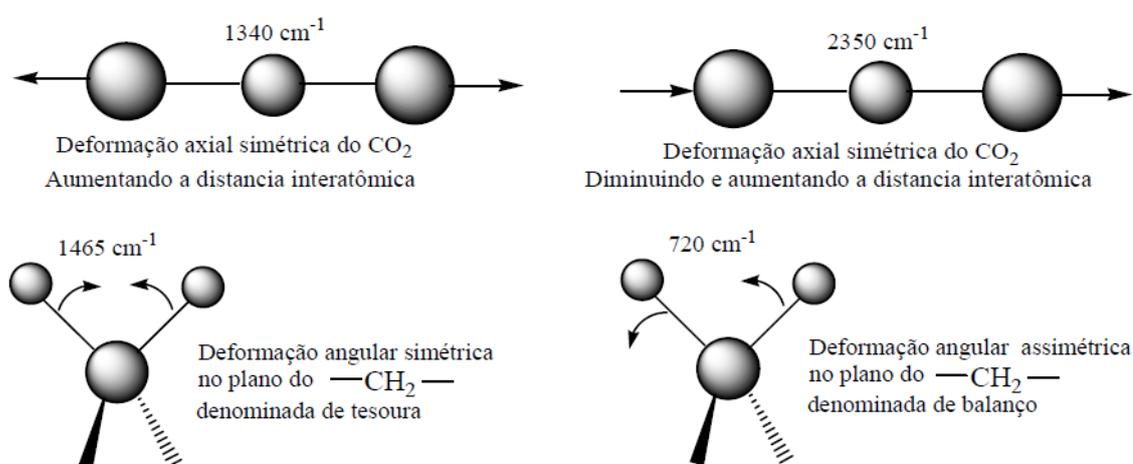


Figura 3.32. Vibrações moleculares axiais e angulares. (SOLOMONS, 2009)

No espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), que empregam um interferômetro de Michelson, Figura 3.33, o feixe da radiação da fonte de infravermelho

é dividido de tal forma que ele reflita simultaneamente a partir de um espelho em movimento e de um espelho fixo. Os feixes refletidos voltam a se combinar e passam através amostra ou serem refletidos, técnica conhecida como reflexão total atenuada (ATR), para o detector e são reproduzidos na forma de um gráfico de tempo contra a intensidade do sinal denominado de interferograma. (SILVERSTEIN, 2007; SKOOG, 2002)

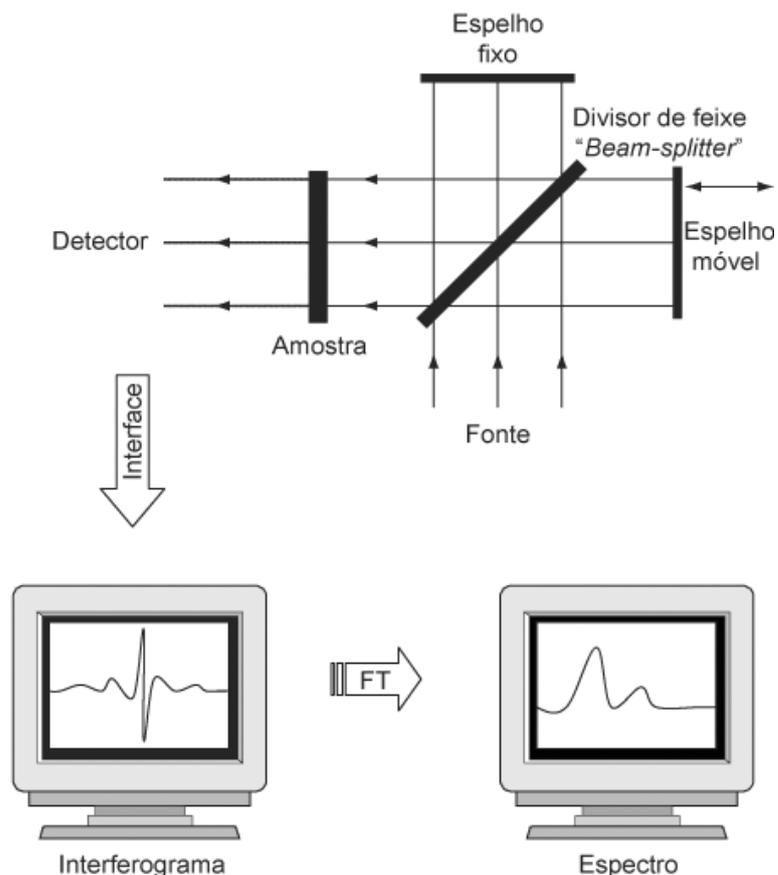


Figura 3.33. Esquema de um interferômetro de Michelson e do espectro resultante da aplicação da transformada de Fourier.

As posições das bandas no espectro de infravermelho podem ser apresentadas em número de ondas, cuja unidade é  $\text{cm}^{-1}$ , ou comprimentos de onda, cuja unidade é micrômetros. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, conforme Equação 3.6.

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Equação 3.6

### 3.3.4. Análise termogravimétrica

A termogravimetria é a técnica em que a massa de uma amostra (perda ou ganho) em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo (medida isotérmica) à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo) (SKOOG, 2002; RODRIGUES, 2012).

O instrumento utilizado para realizar a análise termogravimétrica consiste basicamente em uma balança sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um microcomputador/microprocessador, Figura 3.34. A balança de alta precisão é associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento ou manter a temperatura constante. O sistema de gás de purga a fornecer uma atmosfera inerte, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. E, o microcomputador/microprocessador controla o instrumento e a aquisição e apresentação de dados (SKOOG, 2002; RODRIGUES, 2012; DEPAOLI, 2008; OREFICE, 2005).

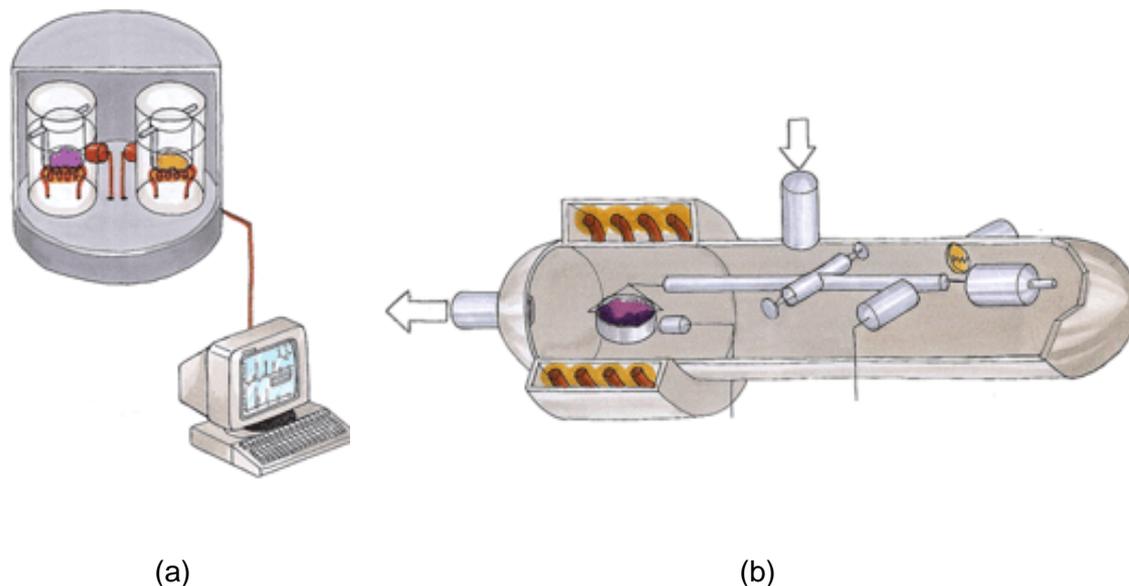


Figura 3.34. Esquema de um equipamento para análise termogravimétrica (a) termobalança ligada ao microcomputador e em detalhe (b) a balança (LINDE, 2012).

A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Geralmente se registra a temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ), porém podem ocorrer diversos processos de perda de massa.

Estes aparecerão na curva na forma de patamares. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa,  $T_i$ , menor e a estabilidade de um material as condições do experimento. O teor de resíduos depois da degradação térmica também pode ser determinado a partir das curvas TG (DEPAOLI, 2008; OREFICE, 2005).

Os principais tipos de termogramas ou curvas de decomposição térmica podem ser visualizados na Figura 3.35.

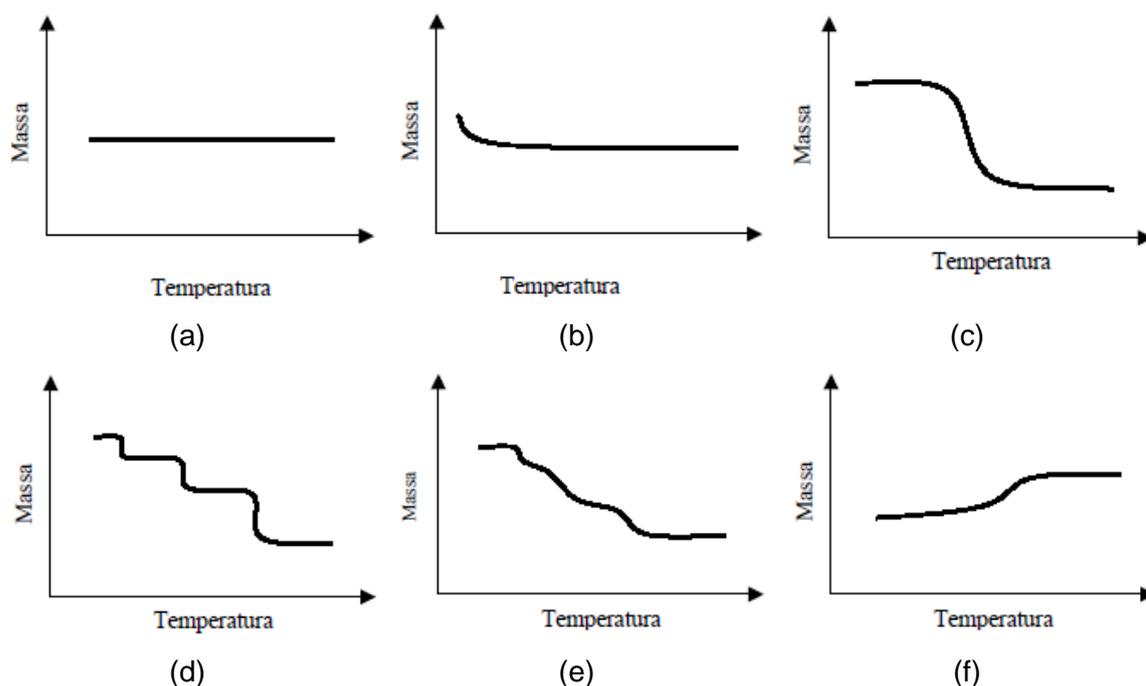


Figura 3.35. Principais tipos de curvas TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa (OREFICE, 2005).

Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial ( $d_{\text{massa}}/d_{\text{tempo}} - dm/dt$ ). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial – DTG (*Derivative Thermogravimetric Analysis*). As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG. As temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações, além de indicar mais claramente a ocorrência dos diversos processos de perda de massa. A Figura 3.36 compara curvas de TG e DTG (OREFICE, 2005).

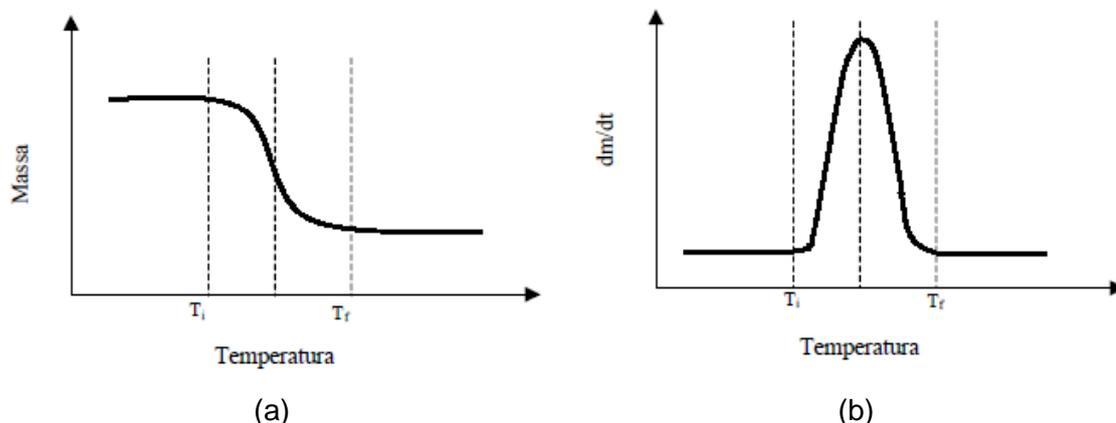


Figura 3.36. Comparação de curvas de (a) TG e (b) DTG (OREFICE, 2005).

### 3.3.5. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) é uma análise térmica que relaciona propriedades macroscópicas – como as propriedades mecânicas – com características microscópicas – como relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e deformações geradas a partir de rearranjos moleculares. Por apresentar sensibilidade superior às técnicas convencionais de análise térmica e resultados diretos, a DMA tem sido amplamente usada para a determinação da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e das transições vítrea ( $T_g$ ) e secundária de polímeros. (CASSU, 2005; ROCHA, 2009; WASILKOSKI, 2006)

O ensaio de DMA consiste em submeter o polímero a uma deformação oscilatória, forçada ou livre, de pequena amplitude. No experimento com oscilação forçada, varia-se a frequência e temperatura. A Figura 3.37 é a representação esquemática de uma amostra submetida a uma tensão oscilatória no modo de tração. Enquanto a roldana gira, a amostra presa a ela é estirada e comprimida uniaxialmente e de forma oscilatória. No experimento com oscilação livre, aplica-se uma deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo. (CANEVAROLO, 2004; CASSU, 2005; ROCHA, 2009; WASILKOSKI, 2006)

Os polímeros possuem comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam uma parcela de resposta elástica e outra viscosa a solicitações mecânicas. Quando esses materiais são submetidos a uma deformação ou tensão oscilatória de pequena

amplitude, a resposta a essa solicitação será também oscilatória e de mesma frequência da solicitação imposta. Entretanto, a resposta estará fora de fase com a solicitação, de acordo com o ângulo  $\delta$ , Figura 3.38, devido à parcela viscosa do polímero. (CANEVAROLO, 2004; CASSU, 2005; ROCHA, 2009; WASILKOSKI, 2006)

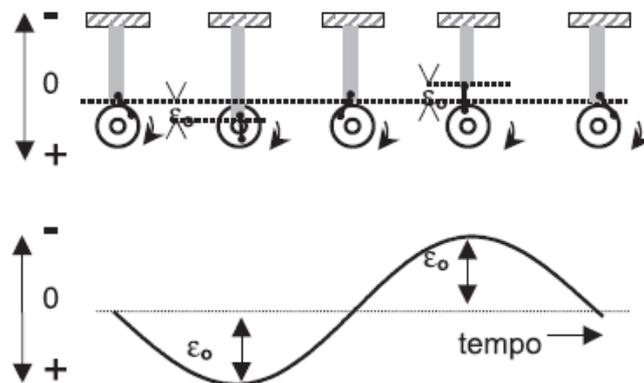


Figura 3.37. Esquema da deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração. (CASSU, 2005)

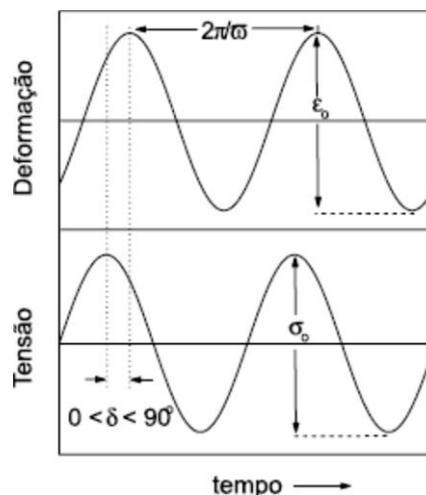


Figura 3.38. Tensão e deformação em ensaio mecânico-dinâmico. (CASSU, 2005)

Considerando a tensão no polímero oscilando de maneira senoidal, temos a Equação 3.7:

$$\sigma_{yx}(t) = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde,

$\sigma_0$  é a amplitude da tensão;

$\omega$  é a frequência.

A deformação oscilará com a mesma frequência, mas defasada por o ângulo de fase  $\delta$ , conforme Equação 3.8:

$$\varepsilon_{yx}(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad \text{Equação 3.8}$$

Fazendo-se uma relação entre a tensão e a deformação na tração determina-se outra grandeza, chamada de módulo complexo em tração,  $E^*$ , determinado pela Equação 3.9:

$$E^* = \left[ \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \right] + i \left[ \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \right] \quad \text{Equação 3.9}$$

Sendo os termos que compõem o módulo  $E^*$ , Equação 3.10, são denominados: módulo de armazenamento em tração ( $E'$ ), que corresponde ao comportamento da fase elástica do material e, módulo de perda em tração ( $E''$ ) que reflete o comportamento viscoso do material. (CANEVAROLO, 2004; CASSU, 2005; ROCHA, 2009; WASILKOSKI, 2006)

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \text{ e } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad \text{Equação 3.10}$$

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram selecionados com base nos adotados pela indústria automobilística. O compósito metal/recobrimento/adeseivo formado no processo de fabricação das partes móveis dos veículos possui como metal aço de baixo carbono ou alumínio, como recobrimento zinco e/ou fosfato e, adeseivo estrutural monocomponente ou bicomponente.

#### 4.1.1. Metal

##### Aço

O aço ASTM A1008 DS-B (ASTM, 2003), com 0,7mm de espessura, foi o escolhido para a realização do estudo. Este aço possui extensa aplicação na indústria automobilística, setores de linha branca e construção civil. Ele foi fornecido, recoberto com zinco por imersão a quente e sem recobrimento, pela Usiminas. Suas propriedades mecânicas estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades mecânicas do aço ASTM A1008 DS-B. (USIMINAS, 2011)

Propriedade	Unidade	Valor
Limite de escoamento	MPa	170
Limite de resistência	MPa	320
Alongamento	%	40
Coeficiente de anisotropia (r)		1,70
Coeficiente de encruamento (n)		0,22

##### Alumínio

O alumínio, com 0,8mm de espessura, foi escolhido para realização dos ensaios devido à tendência de sua utilização, em diversas indústrias, em substituição a componentes inicialmente fabricados em aço. Na indústria automobilística, em diversas montadoras americanas e europeias esta tendência já é realidade, no Brasil ela está sendo impulsionada pelo constante desafio que os fabricantes de automóveis possuem em reduzir o peso dos veículos. (BARNES, 2000; BIRCH, 1994; MEDINA, 2001)

#### 4.1.2. Recobrimento

Os recobrimentos escolhidos foram o zinco e o fosfato. O zinco é o mais utilizado dentre os revestimentos metálicos. O fosfato é um revestimento típico, aplicado sobre chapas zincadas ou sem recobrimento, das indústrias que utilizam pintura estética como a automobilística e linha branca. Além disto, existe uma tendência destas indústrias migrarem para as chapas pré-fosfatizadas, fornecidas pelas usinas com o fosfato como tratamento superficial, o que garante melhor estampabilidade e resistência à corrosão (KUNDE, 1997; LAUTENSLEGER, 1997; MIRANDA, 2007).

##### Zinco

O zinco foi aplicado na usina pelo processo usual de imersão a quente após o processo de laminação a frio do aço. A camada de zinco especificada pelo fornecedor é 7,5µm de espessura.

##### Fosfato

O fosfato foi aplicado sobre chapas sem revestimento e chapas zincadas pelo método de imersão a quente no banho de fosfato do processo de pintura da Fiat Automóveis S.A..

#### 4.1.3. Adesivos estruturais

Dois diferentes adesivos estruturais foram escolhidos para o estudo: adesivo estrutural monocomponente de base química epoxídica e adesivo estrutural bicomponente de base química híbrida, epóxi e acrílico. Ambas as bases químicas possuem ampla utilização na união de metais e apresentam bons resultados de desempenho ao cisalhamento e resistência a intempéries (SILVA, 2007; PETRIE, 2007; PACKHAM, 2005).

##### Adesivo estrutural monocomponente

O adesivo estrutural monocomponente da empresa Colauto Adesivos e Massas Ltda. foi o escolhido para a realização do estudo. Ele possui base química epoxídica e é

utilizado por várias montadoras de automóveis no Brasil para promover a união metal-metal.

O adesivo apresenta aspecto de pasta uniforme, cor rosa, Figura 4.1, e propriedades físico-químicas descritas na Tabela 4.2. Este adesivo possui seu agente de cura ou endurecedor incorporado na base da resina com todas as outras cargas e aditivos. Este endurecedor se encontra em estado latente e é ativado por calor, que é gerado no processo da montadora pelos fornos de pintura, reagindo com a resina epóxi resultando na estrutura de um termorrígido. (SILVA, 2007)



Figura 4.1. Adesivo estrutural monocomponente de base química epoxídica.

Tabela 4.2. Características físico-químicas do adesivo monocomponente de base química epoxídica. (COLAUTO, 2011)

Característica	Método	Unidade	Especificação
Densidade	Picnometria, 25°C	g/cm <sup>3</sup>	Max. 1,50
Voláteis	2g x 140°C x 2h	%	Max. 1
Escorrimento	Pastilha de 3x30mm, 60°C sobre substrato	Mm	Máx. 2

### Adesivo estrutural bicomponente

O adesivo estrutural bicomponente de base química híbrida – acrílico modificado e epóxi – utilizado foi o Versilok 265/254, da empresa Lord Corporation.

Esferas de vidro com dimensão de aproximadamente 0,3mm fazem parte da composição deste adesivo. Elas possuem o papel de garantir a espessura mínima de adesivo no componente e promover um travamento mecânico imediato entre os painéis após a etapa de dobra que ocorre na confecção do *hem flange*. (LORD, 2011)

O adesivo estrutural é composto de dois componentes, de propriedades físico-químicas descritas na Tabela 4.3, a resina (Versilok 265) de aparência pastosa e cor branca (Figura 4.2 (a)) e o endurecedor (Versilok 254) de aparência pastosa e cor cinza (Figura 4.2 (b)) que quando misturados possuem aparência pastosa e cor bege clara, Figura 4.2 (c).

Tabela 4.3. Características físico-químicas do adesivo bicomponente de base química híbrida – acrílico modificado e epóxi. (LORD, 2011)

Propriedade	Unidade	Resina	Endurecedor
Viscosidade Brookfield HAT-TD (cps; 25°C; 5rpm)	-	120.000 - 400.000	40.000 - 300.000
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,13 - 1,20	1,39 - 1,46
Ponto de inflamação (recipiente fechado)	°C	>93	>93
Fluxo sob pressão (20g; 80psi; 25°C; orifício #1)	S	30 – 85	20 – 60

Sua cura ocorre à temperatura ambiente em um intervalo de tempo após a mistura. A proporção da mistura deve obedecer às recomendações do fabricante: 3,3 partes da resina para 1 parte do endurecedor, em peso, ou 4 partes da resina para 1 parte do endurecedor, em volume. Um bico misturador estático é utilizado para auxiliar a mistura das partes e a aplicação do produto deve ser realizada entre 15 e 20 minutos, obedecendo ao seu *open time* e sua resistência inicial é atingida após 30 a 40 minutos do início da mistura, tempo conhecido como *handling time*. (LORD, 2011)

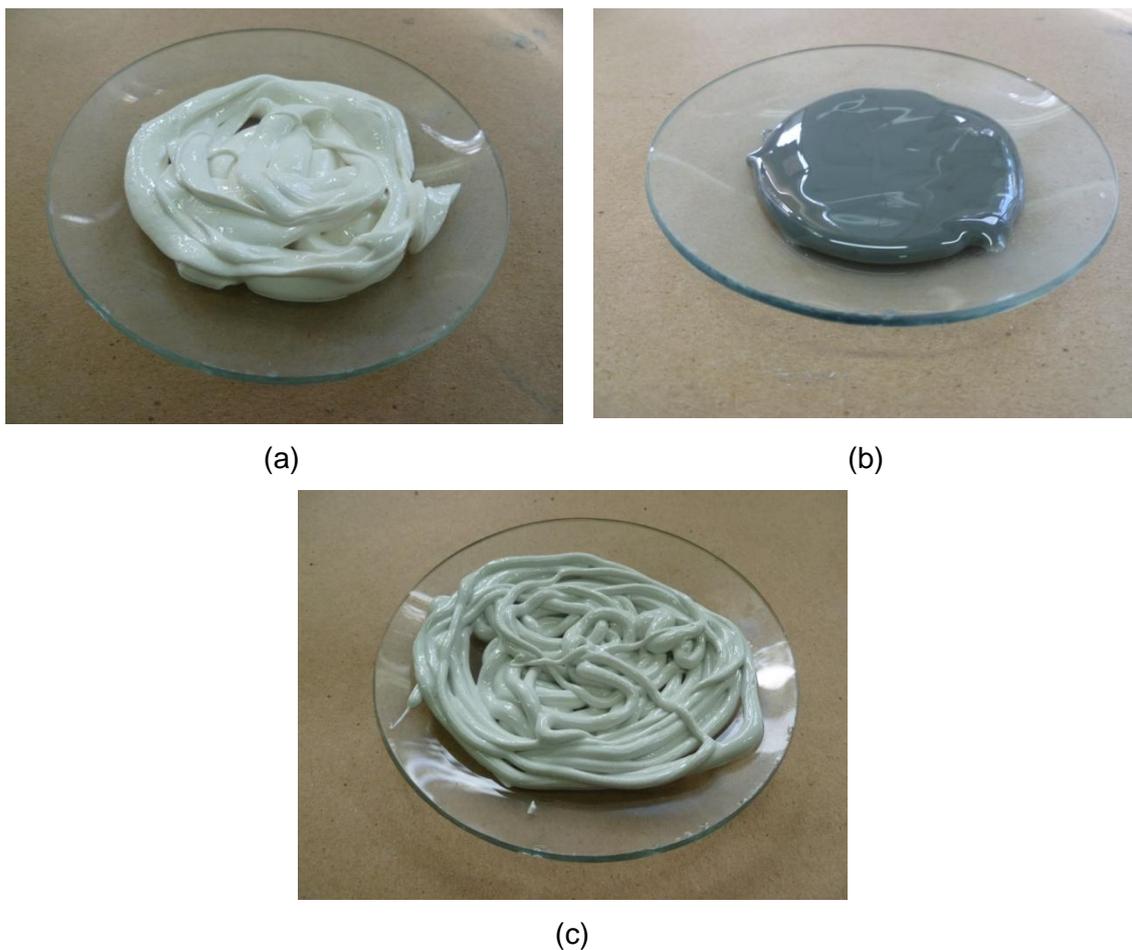


Figura 4.2. Adesivo estrutural bicomponente de base química híbrida: (a) resina, (b) endurecedor, e (c) resina e endurecedor misturados na proporção de 4:1 em volume.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Caracterização do metal

Análises químicas, microscópicas e mecânicas foram utilizadas para determinar a composição química, características microestruturais e comportamento mecânico do aço e do alumínio utilizados no estudo.

#### Espectrometria de emissão atômica

A espectrometria de emissão atômica (AES - *Atomic Emission Spectrometry*) foi utilizada para a determinação da análise elementar do aço. Um espectrômetro de emissão ótica, modelo 3460, fabricante ARL foi utilizado para realização das análises

das amostras sólidas. O teor de ferro foi obtido a partir da diferença entre 100% e a soma do teor de todos os elementos detectados.

#### Análise por combustão

Os teores de carbono e enxofre do aço foram obtidos por meio de um analisador de carbono e enxofre por combustão, modelo EMIA 220V do fabricante Horiba.

#### Espectrometria por energia dispersiva de raios X

A composição química das chapas de alumínio utilizadas foi obtida através de um espectrômetro por energia dispersiva de raios X, modelo EDX 720 da Shimadzu.

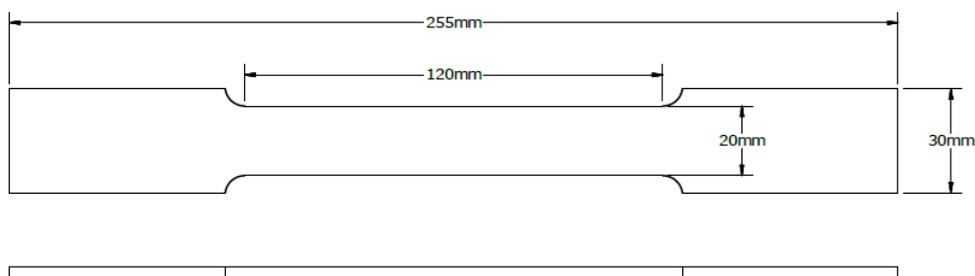
#### Microscopia óptica

Para a determinação do tamanho médio de grãos da amostra de aço foi utilizado um microscópio óptico, modelo BX60F5, fabricante Olympus. A norma ASTM E112 (ASTM, 2004) foi utilizada como referência para a determinação do tamanho do grão.

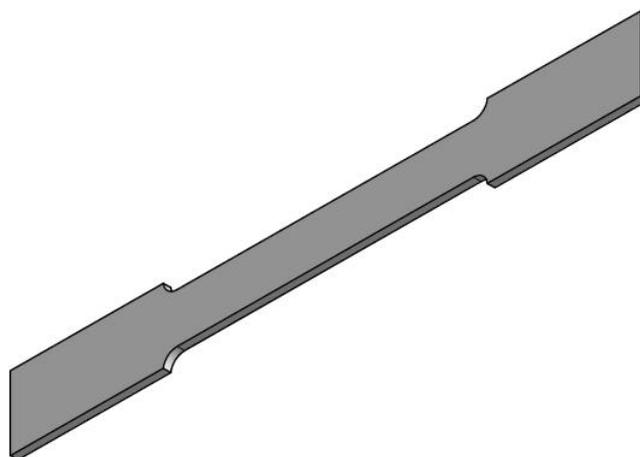
#### Propriedades mecânicas

O ensaio de tração uniaxial foi realizado no aço para a determinação de suas propriedades mecânicas: tensão máxima, tensão de escoamento e alongamento. O ensaio foi feito em quintuplicada em um dinamômetro modelo 5800, fabricante Instron. A norma UNI EN 10002-1 (UNI, 2004) foi utilizada como referência. As velocidades de ensaio utilizadas foram: no campo elástico 1,2mm/min e plástico  $\leq 38,4$ mm/min. As dimensões do corpo de prova determinado pela norma estão descritas na Figura 4.3. Os corpos de prova foram retirados transversalmente ao sentido de laminação da bobina de aço.

O software BlueHill 2, versão 2.16, do fabricante Instron (Tabela 4.4) disponibilizou informações sobre as propriedades mecânicas e os pontos de tensão em função do alongamento para a confecção dos gráficos.



(a)



(b)

Figura 4.3. Forma e dimensão do corpo de prova de tração conforme UNI EN 10002-1, Tipo 2.; (a) desenho de engenharia com as dimensões e (b) imagem em três dimensões. (LORD, 2012)

Tabela 4.4. Cálculos utilizados no programa BlueHill 2, versão 2.16, do fabricante Instron, para a obtenção dos resultados desejados.

Propriedade	Cálculo	
Tensão	$\sigma = \frac{F}{A}$	Onde: $\sigma$ é tensão em MPa; F é força em N e A é área em mm <sup>2</sup> .
Deformação	$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100$	Onde: $\varepsilon$ é alongamento em %, L e L <sub>0</sub> é o comprimento final e inicial em mm, respectivamente.
Módulo	Modulo E	
Escoamento	Off set 0,2% Cálculo principal: Módulo E	
Deformação plástica	Alongamento não proporcional padrão	

#### 4.2.2. Caracterização dos recobrimentos/superfícies

A caracterização dos recobrimentos/superfícies foi feita por técnicas de imagem, espectroscópicas e avaliações físico-químicas da superfície: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS), rugosidade superficial e tensão superficial na escala *dyne* foram as técnicas utilizadas.

##### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das superfícies é uma valiosa informação quando se trabalha com colagem estrutural.

A morfologia dos recobrimento/superfícies foi investigada por microscopia eletrônica de varredura no equipamento ASPEX Explorer. O potencial de aceleração dos elétrons foi 20kV e a ampliação variou entre 500 e 2500 vezes. O detector de elétrons secundários (SE) foi utilizado para a avaliação dos revestimentos/superfícies. Ele fornece imagens de alta resolução com informações da topografia da superfície da amostra (ORÉFICE, 2005).

As amostras dos recobrimentos/superfície foram cortadas em tamanhos adequados e colocadas sem nenhuma preparação no porta amostra do equipamento.

##### Espectroscopia dispersiva de energia

A análise química dos recobrimentos/superfícies foi obtida a partir da espectroscopia dispersiva de energia. Utilizou-se um equipamento ASPEX Explorer, que é um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado.

##### Rugosidade superficial

A rugosidade superficial é uma valiosa informação quando se trabalha com colagem estrutural, que é um tema multidisciplinar e se relaciona com engenharia de superfície.

A rugosidade superficial dos recobrimentos/superfícies foi obtida por um rugosímetro portátil do fabricante Mitutoyo modelo SJ-201S. Os principais componentes de

rugosidade analisados foram rugosidade média, Ra e Rz, rugosidade máxima, Ry, e o desvio médio quadrático, Rq.

Cinco leituras foram realizadas em cada amostra na região destacada, Figura 4.4, e considerou-se a média desses valores.

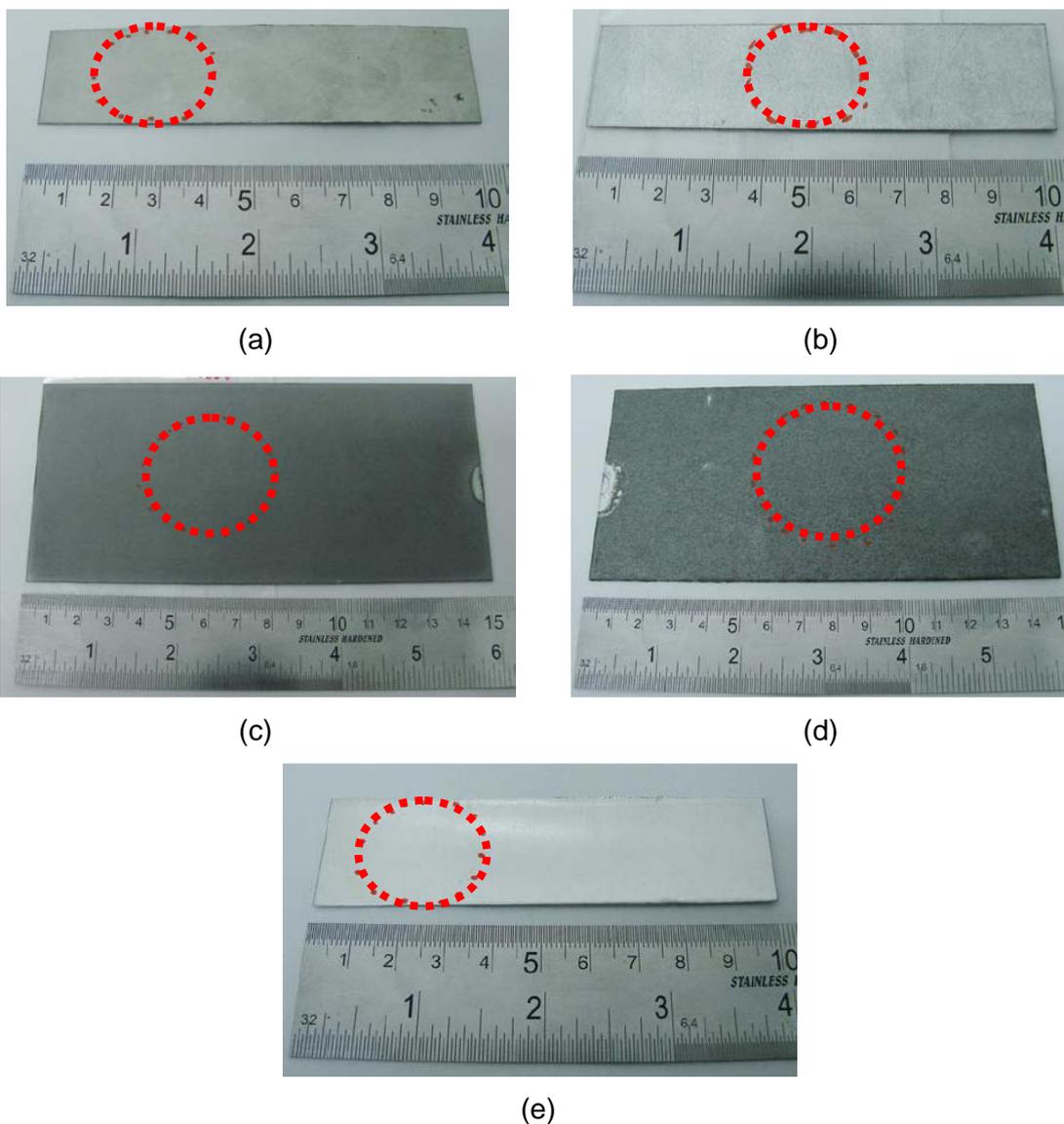


Figura 4.4. Amostra dos substratos (metal/recobrimento) avaliados: (a) aço, (b) aço/zinco, (c) aço/fosfato (d) aço/zinco+fosfato, e (e) alumínio. Área de leitura da amostra destacada pela linha pontilhada vermelha.

O comprimento de amostragem ( $l_e$ , ou *cut-off*) e o comprimento de avaliação ( $l_m$ ) foram selecionados conforme recomendações norma ISO 4288 (ISO, 1996), Tabela 4.5, o comprimento de amostragem é 1/5 do comprimento de avaliação.

Tabela 4.5. Parâmetros recomendados para determinação da rugosidade superficial. (ISO, 1996)

Ra ( $\mu\text{m}$ )	Comprimento de amostragem $l_e$ (mm)	Comprimento de avaliação $l_m$ (mm)
$(0,006) < Ra \leq 0,02$	0,08	0,4
$0,02 < Ra \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < Ra \leq 2$	0,8	4
$2 < Ra \leq 10$	2,5	12,5
$10 < Ra \leq 80$	8	40

#### Tensão superficial

Canetas do fabricante Corona Brasil de 32 a 56 dyn/cm, Figura 4.5, foram utilizadas para a determinação da tensão superficial dos recobrimentos na escala *Dyne*.



Figura 4.5. Canetas com escala dyn/cm. (CORONA, 2013)

A caneta foi deslizada sobre a superfície do material, produzindo uma faixa contínua. A faixa que rompe logo após a aplicação indica que a superfície está com tensão superficial igual ou superior a da caneta e uma nova faixa deve ser traçada com uma

caneta com maior número dyn/cm. A faixa que permanece uniforme por um período de 2 a 4 segundos (rompendo-se logo após) indica que a tensão superficial do material é menor que a da caneta testada. (CORONA, 2013)

A partir de diversos traços com canetas de diferentes valores de dyn/cm foi possível determinar a faixa da tensão superficial dos substratos (metal/recobrimento) na escala *dyne*.

#### 4.2.3. Caracterização dos adesivos estruturais

A caracterização dos adesivos estruturais foi feita por métodos espectroscópicos, térmicos e mecânicos: espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios de tração.

As análises foram realizadas nos adesivos estruturais já curados e, em alguns casos, nos componentes do adesivo bicomponente – resina e endurecedor – antes de serem misturados.

A cura dos adesivos foi realizada conforme o ciclo térmico, que simula o processo de pintura convencional de uma montadora (BEM, 2008; GIAROLA, 2003; GUERREIRO, 2009; LIN, 2013; TEIXEIRA, 2005), Tabela 4.6. Para as etapas I, III e V do ciclo térmico utilizou-se uma estufa de circulação forçada, do fabricante Nova Ética, modelo ESD-06, e para as etapas II, IV e VI utilizou-se uma incubadora, do fabricante Cientec, modelo B.O.D CT-705-120.

Tabela 4.6. Ciclo térmico baseado nas temperaturas dos fornos de pintura de uma montadora.

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
I	20	160
II	30	25
III	20	140
IV	30	25
V	20	135
VI	60	25

O adesivo bicomponente, que apresenta cura à temperatura ambiente, foi submetido ao ciclo térmico 24h após a mistura de suas partes, na proporção indicada pelo fabricante, com o auxílio de um bico misturador e um aplicador pneumático, Figura 4.6.

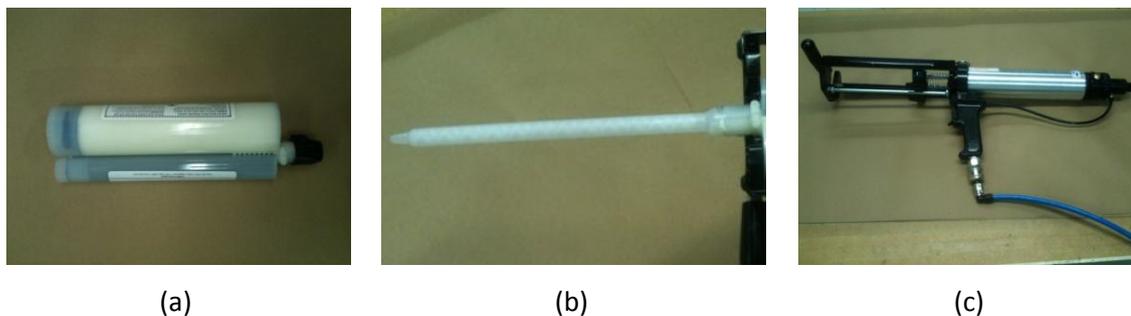


Figura 4.6. Aparatos para a aplicação do adesivo bicomponente: (a) adesivo em bisnaga, (b) bico misturador e (c) aplicador pneumático.

#### Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a identificação dos grupos químicos presentes nos adesivos estruturais e seus componentes.

As amostras dos adesivos estruturais e de seus componentes foram analisadas no equipamento Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR da Thermo Electron Corporation, submetidas transmissão, em pastilhas de KBr, e os resultados foram mostrados sob a forma de espectro de transmitância.

A leitura do adesivo estrutural monocomponente foi realizada de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$  acumulando 32 espectros e foram coletados 1868 pontos, com uma distância entre eles de aproximadamente  $2\text{cm}^{-1}$ . Já a leitura do adesivo estrutural e seus constituintes foi realizada de  $4000$  a  $600\text{cm}^{-1}$  acumulando 32 espectros e foram coletados 1738 pontos, com uma distância entre eles de aproximadamente  $2\text{cm}^{-1}$ .

#### Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi a técnica utilizada para determinar o percentual de resíduos inorgânicos nos adesivos e seus componentes e avaliar a estabilidade térmica dos mesmos.

A análise termogravimétrica dos adesivos foi realizada em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 50H, em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa analisada de cada adesivo foi de cerca de 10mg. Utilizou-se porta amostra de platina e o aquecimento foi efetuado a uma razão de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ .

O endurecedor e a resina do adesivo bicomponente foram analisados em um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TGA 2950 Hi Res em atmosfera de nitrogênio com vazão de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa analisada de cada constituinte do adesivo bicomponente foi de cerca de 10mg. Utilizou-se porta amostra de platina e o aquecimento foi efetuado a uma razão de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $800^{\circ}\text{C}$ .

As curvas apresentadas são o registro da massa em função da temperatura (TG) e a derivada primeira da variação da massa em relação à temperatura (DTG).

#### Análise dinâmico-mecânica

Materiais poliméricos sofrem grandes variações de propriedades mecânicas com pequenas variações de temperatura quando comparados aos materiais metálicos. Conhecer o comportamento mecânico destes materiais em função da variação de temperatura é fundamental para definir a temperatura de trabalho ideal, informação que orientará os engenheiros que trabalham com seleção de materiais para um determinado projeto.

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) dos adesivos estruturais já curados foram realizadas em o equipamento DMA Q800, do fabricante TA Instruments, conforme a norma ASTM D 4065 (ASTM, 2012) e ASTM E1640 (ASTM, 2009).

Utilizou-se o modo *single cantilever* com uma deformação de 1% e a uma frequência de 1Hz. A varredura ocorreu no intervalo de temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Curvas do módulo elástico ( $E'$ ), do módulo de dissipação viscosa ( $E''$ ) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan \delta = E''/E'$ ) em função da temperatura foram obtidas. A partir destas curvas foi determinada a temperatura de transição vítrea dos adesivos estruturais e também as transições secundárias, que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica.

#### 4.2.4. Caracterização das interfaces

As interfaces dos compósitos metal/recobrimento/adesivo foram caracterizadas por técnicas de imagem e espectroscópica: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

Os compósitos metal/recobrimento/adesivo foram formados pelas possíveis combinações entre os materiais em estudo, Tabela 4.7, que considerou o processo de fabricação típico da indústria automotiva.

Tabela 4.7. Compósitos metal/recobrimento/adesivo utilizados no ensaio de cisalhamento antes e após névoa salina.

Sigla	Substrato (metal/recobrimento)	Adesivo estrutural
A-M	Aço	Monocomponente
AZ-M	Aço/Zinco	Monocomponente
AF-M	Aço/Fosfato	Monocomponente
AZF-M	Aço/Zinco+Fosfato	Monocomponente
Al-M	Alumínio	Monocomponente
A-B	Aço	Bicomponente
AZ-B	Aço/Zinco	Bicomponente
AF-B	Aço/Fosfato	Bicomponente
AZF-B	Aço/Zinco+Fosfato	Bicomponente
Al-B	Alumínio	Bicomponente

No processo da indústria automobilística a união dos metais por adesivo estrutural ocorre na etapa de *body shop*, antes do processo de pintura, onde a fosfatização é realizada. Desta forma os adesivos estruturais são aplicados diretamente sobre o aço ASTM A1008 DS-B, metal mais comum utilizado para a confecção das partes móveis. Esse aço está disponível no mercado sem revestimento, galvanizado e/ou pré-

fosfatizado (USIMINAS, 2013; CSN, 2013; ARCELOR, 2013). Utilizou-se também chapa de alumínio como metal. Este material é uma tendência, amplamente estudada para a substituição do aço, quando a redução de peso dos veículos é considerada.

#### Microscopia eletrônica de varredura

Informações sobre as interfaces criadas entre o substrato e o adesivo são imprescindíveis quando se trabalha com colagem estrutural. As interfaces criadas nos compósitos metal/recobrimento/adesivo foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura no equipamento ASPEX Explorer. O potencial de aceleração dos elétrons foi 20kV e a ampliação variou entre 250 e 1000 vezes. O detector de elétrons retroespalhados (BSE) foi utilizado para a avaliação das interfaces. Ele fornece informações da heterogeneidade da composição da amostra, sendo que o contraste nas imagens é decorrente das diferenças de número atômico dos elementos que a compõem (ORÉFICE, 2005).

Corpos de prova tipo sanduiche, com os adesivos curados – conforme detalhado no item 4.2.3 – foram confeccionados, e cortes na seção transversal a linha de colagem foram realizados para a avaliação das interfaces. Essas pequenas peças foram embutidas de topo, a frio, polidas e posteriormente uma camada de ouro foi depositada em sua superfície, em um metalizador do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk V.HP, por 90 segundos.

#### Espectroscopia dispersiva de energia

A análise química de 11 pontos dos compósitos, numerados de A a K, ao longo de uma linha transversal a linha de colagem, Figura 4.7, foi obtida a partir da espectroscopia dispersiva de energia.

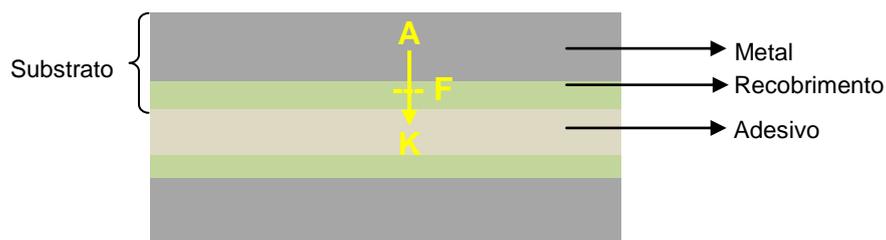


Figura 4.7. Esquema do compósito para análise das interfaces, em amarelo região analisada por EDS.

Foram utilizados os mesmos parâmetros e as mesmas amostras preparadas para a análise de MEV e um equipamento ASPEX Explorer, que é um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado.

#### 4.2.5. Comportamento mecânico e ensaios de durabilidade dos compósitos

Correlacionar estrutura com propriedades é um dos objetivos do trabalho. O comportamento mecânico no ensaio de cisalhamento simples de juntas coladas foi a propriedade mecânica escolhida para avaliação. Junto a avaliações mecânicas testes de durabilidade também foram realizados. Estas são valiosas informações que auxiliam na seleção de materiais na indústria automobilística uma vez que os veículos estão expostos a intempéries durante todo o seu ciclo de vida. Além disto, a capacidade que o adesivo tem de proteger a intempéries o substrato ao qual foi aplicado também foi avaliada.

O adesivo bicomponente apresenta particularidades em relação ao monocomponente. Alguns processos concebidos com este adesivo podem apresentar variáveis: proporção e tempo de mistura. Essas variáveis foram avaliadas com a intenção prever possíveis problemas e facilitar a elaboração da proposta de processo para redução de pontos de solda utilizando o compósito com adesivo estrutural bicomponente.

#### Resistência ao cisalhamento antes e após intempéries

O ensaio de tração de juntas de sobreposição simples, também conhecido como ensaio de cisalhamento, é um dos métodos mais comuns para caracterizar uma junta adesiva. Muitas das aplicações de adesivos ou juntas são em condições de sobreposição dos substratos.

A resistência ao cisalhamento dos compósitos estudados, Tabela 4.7, foi avaliada antes e após ensaios de intempéries em corpos de provas com adesivo estrutural curado, submetido ao ciclo térmico descrito na Tabela 4.6. Os corpos de prova confeccionados com adesivo estrutural bicomponente foram submetidos ao ciclo térmico após 24h da realização da mistura de suas partes, já os corpos de prova confeccionados com adesivo estrutural monocomponente foram submetidos ao ciclo térmico após a aplicação do adesivo, detalhes da aplicação e do ciclo térmico no item 4.2.3.

Os ensaios de cisalhamento foram conduzidos conforme a norma ASTM D1002 (ASTM, 2010). Os corpos de prova possuem forma e dimensão conforme Figura 4.8. O comprimento de sobreposição,  $L$ , obtido a partir da Equação 4.1, considerando 0,8mm a espessura do metal, 180MPa o limite de resistência a tração do metal e 14MPa a resistência ao cisalhamento aproximado de uma junta colada, é igual a 12,2mm, e foi arredondada para  $1/2\text{pol}=12,7\text{mm}$ .

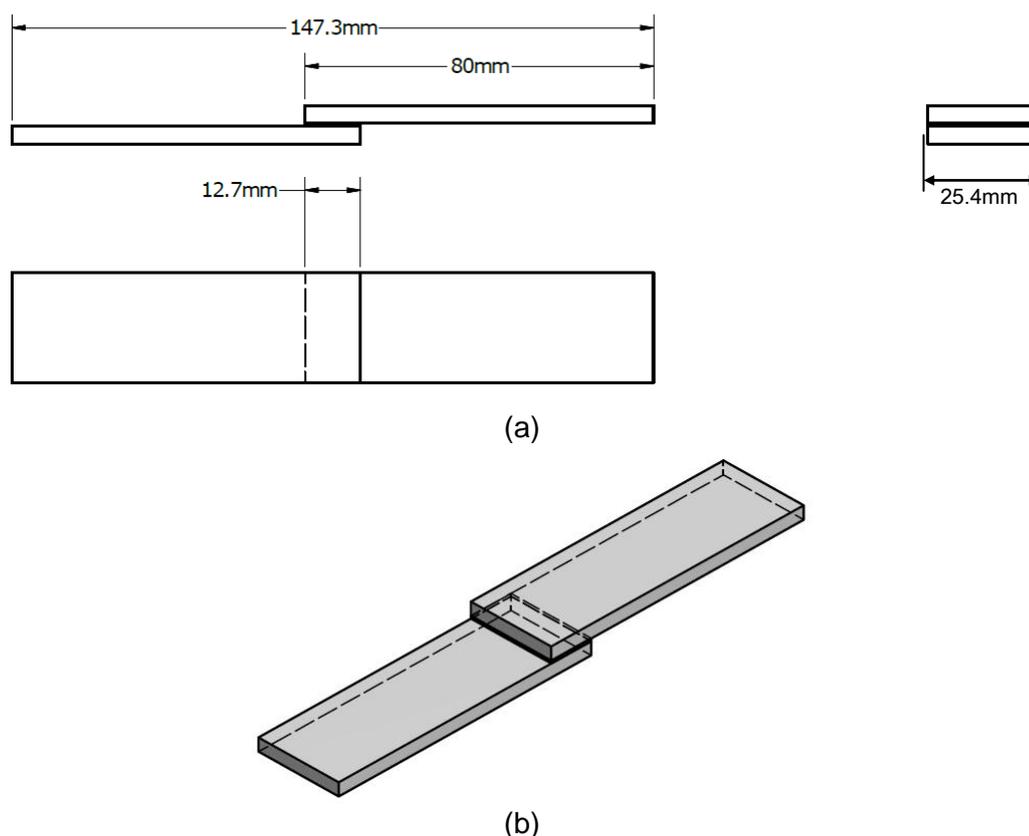


Figura 4.8. Forma e dimensão do corpo de prova de cisalhamento simples conforme norma ASTM D1002: (a) desenho de engenharia com as dimensões e (b) imagem em três dimensões. (LORD, 2013)

$$L = F_{ty} \cdot \frac{t}{\tau}$$

Equação 4.1

Onde:

$L$  é o comprimento da área de sobreposição, em mm;

$t$  é a espessura do metal, em mm;

$F_{ty}$  é limite de resistência a tração do metal, em MPa; e

$\tau$  é 150% da carga estimada média para a resistência ao cisalhamento da junta colada, em MPa.



Os corpos de prova foram tracionados em um dinamômetro do fabricante EMIC série DL, equipado com uma célula de carga de 20kN e software TESC, Versão 3.04. Foram realizados ensaios em triplicata para os corpos de prova com revestimento fosfato e quintuplicata para os demais recobrimentos e para os corpos de prova sem recobrimento. A velocidade de separação das garras foi 1,3mm/min.

Os corpos de prova que foram avaliados após intempéries, foram expostos à 500h de névoa salina em uma câmara do fabricante Bass Equipamentos, modelo USC-ISO-Plus-00-09 foi utilizada. O envelhecimento foi conduzido com solução salina de 50g/mL de cloreto de sódio, 95% de umidade relativa, temperatura de 35°C, pH entre 6,5 e 7,2 e precipitação entre 1 e 2 cm<sup>3</sup>/h. Os corpos de prova foram colocados em suporte plástico de forma que o spray não incidisse diretamente sobre eles e a superfície a ser analisada da amostra ficasse para cima, formando um ângulo de 30° em relação à vertical. Os corpos de prova foram retirados da câmara de névoa salina com cuidado para que os dedos não tocassem a superfície. Eles foram mergulhados em água corrente, lavados com água destilada e levemente secos com ar comprimido isento de água e óleo. Todas as etapas foram realizadas com cuidado para que o produto de corrosão não fosse removido da superfície.

Com a intenção de obter mais informações dos adesivos após exposição a intempéries, ensaios adicionais de envelhecimento ao calor e umidade, em cinco corpos de prova de aço recobertos com zinco e sem recobrimento e corpos de prova de alumínio, foram realizados com os dois adesivos. Nos ensaios de umidade utilizou-se por 500h uma câmara do fabricante Bass Equipamentos, modelo USC-ISO-Plus-00-09, programada para 95%UR e 35°C. Nos ensaios de envelhecimento ao calor utilizou-se, por 500h, uma estufa de circulação forçada de ar, do fabricante Nova Ética, modelo ESD-06 a 100°C.

Os resultados para a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) foram calculados conforme a Equação 4.2 a partir dos dados de força e deslocamento extraídos do software, e expressos em tabelas e gráficos de tensão em função do deslocamento. As falhas foram classificadas em adesiva, coesiva do adesivo ou coesiva do substrato, Figura 4.10.

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Equação 4.2

Onde:

$\tau$  é a tensão de cisalhamento, em MPa;

F é a força de cisalhamento, em N; e

A é a área da região colada, em m<sup>2</sup>.

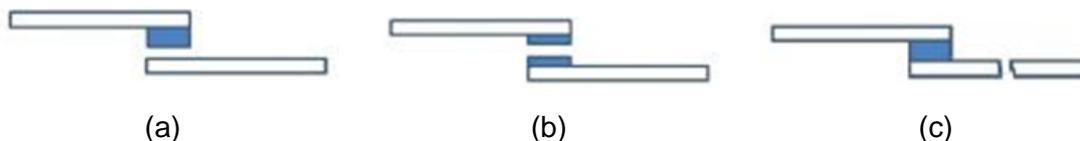


Figura 4.10. Esquema dos modos de falha no ensaio de cisalhamento simples: (a) adesiva, (b) coesiva do adesivo e (c) coesiva do substrato.

#### Resistência ao cisalhamento em função do tempo de mistura das partes do adesivo estrutural bicomponente

Para melhor compreensão do desenvolvimento de resistência após a mistura das partes do adesivo estrutural bicomponente ensaios de cisalhamento, conforme descrito anteriormente, em aço sem recobrimento, a diferentes tempos de mistura do adesivo foram realizados. Três corpos de prova para cada tempo de mistura foram ensaiados.

No intervalo de 0 a 90 minutos foram feitos testes a cada 5 minutos e após este intervalo os tempos acompanhados foram de 120, 180 e 240 minutos. A média de cada ponto foi calculada para a criação de um gráfico de tensão de cisalhamento em função do tempo de mistura das partes do adesivo, que é uma importante informação para se definir um processo que utiliza este material.

#### Resistência ao cisalhamento em função da proporção do adesivo estrutural bicomponente

Para avaliar o efeito que a mistura fora de proporção pode resultar na resistência da junta colada ensaios de cisalhamento, em aço sem recobrimento, a proporções que variam entre +25% de endurecedor e + 25% de resina, conforme Tabela 4.8, foram realizados. Três corpos de prova para cada proporção de mistura foram ensaiados. A

média de cada ponto foi calculada para a criação de um gráfico de tensão de cisalhamento em função da proporção das partes do adesivo.

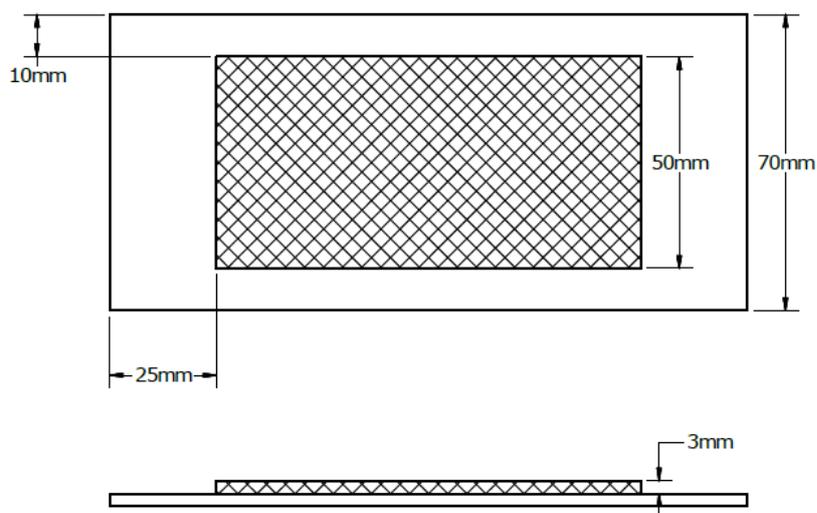
Tabela 4.8. Variação de proporção entre as partes do adesivo estrutural bicomponente em v/v e m/m.

Proporção	Quantidade em v/v (m/m)	
	Resina	Endurecedor
+ 25% resina	5,0 (4,125)	1 (1)
+ 20% resina	4,8 (3,960)	1 (1)
+ 15% resina	4,6 (3,795)	1 (1)
+ 10% resina	4,4 (3,630)	1 (1)
+ 5% resina	4,2 (3,465)	1 (1)
4:1	4 (3,3)	1 (1)
+ 5 % endurecedor	4 (3,3)	1,05 (1,05)
+ 10% endurecedor	4 (3,3)	1,10 (1,10)
+ 15% endurecedor	4 (3,3)	1,15 (1,15)
+ 20% endurecedor	4 (3,3)	1,20 (1,20)
+ 25% endurecedor	4 (3,3)	1,25 (1,25)

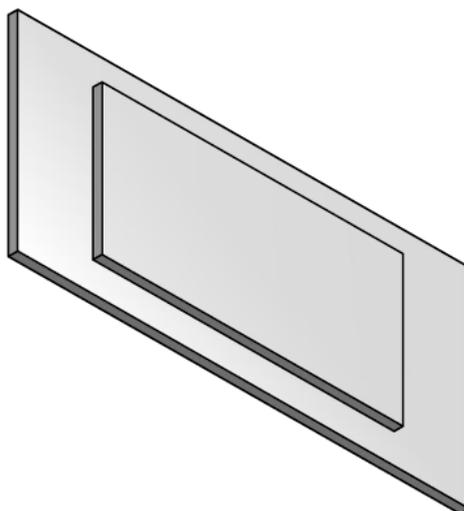
#### Resistência à corrosão

Os adesivos estruturais são aplicados, no processo automotivo, na etapa de *body shop*. Esta etapa é anterior ao processo de pintura onde o fosfato e o e-coat, ambos recobrimentos que possuem a função de proteger o metal à corrosão, são aplicados. Desta forma, espera-se que o adesivo aplicado diretamente sobre o substrato proteja-o contra a corrosão, uma vez em que ele, por barreira física, impedirá a deposição do fosfato e da pintura eletroforética, também conhecida como e-coat e KTL, sobre esta superfície.

Corpos de prova dos compósitos estudados, Tabela 4.7, no formato e nas dimensões conforme a Figura 4.11 foram utilizados para a realização do ensaio de corrosão por névoa salina.



(a)



(b)

Figura 4.11. Forma e dimensões do corpo de prova do ensaio de corrosão: (a) desenho de engenharia com as dimensões e (b) imagem em três dimensões. A parte rachurada representa o adesivo estrutural. (LORD, 2013)

Os ensaios foram realizados em triplicata para os corpos de prova com revestimentos fosfato e quintuplicata para os demais recobrimentos e metais sem recobrimentos. Para envelhecimento dos corpos de prova uma câmara do fabricante Bass Equipamentos, modelo USC-ISO-Plus-00-09 foi utilizada. Os parâmetros adotados no ensaio de corrosão foram descritos anteriormente, assim como os cuidados necessários após a retirada dos corpos de prova da névoa salina.

Os corpos de prova foram dobrados de forma que possibilitasse a remoção do adesivo da superfície do substrato e avaliações visuais foram realizadas.

#### 4.2.6. Estudo e proposta de processo para a fabricação das partes móveis

Visitas técnicas a sete montadoras no Brasil e avaliações do processo de três montadoras do exterior foram feitas para a compreensão do processo de fabricação das partes móveis de veículos.

A partir do estudo do processo e do conhecimento obtido com a caracterização dos compósitos metal/recobrimento/adesivo, a análise de viabilidade da utilização de adesivos estruturais na redução de pontos de solda das partes móveis dos veículos foi realizada abordando os pontos:

- Materiais
- Equipamentos
- Layout da planta
- Processo
- Tempo de operações (qualitativo)
- Custo (qualitativo)
- Vantagens
- Desvantagem

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização do metal

A composição química, as características microestruturais e o comportamento mecânico do aço utilizado no estudo foram confirmados e a composição química do alumínio, também utilizado como metal, foi determinada.

#### 5.1.1. Espectroscopia de emissão óptica

A composição química das chapas em aço ASTM A1008 DS-B (ASTM; 2003), selecionadas para o estudo, Tabela 5.1, foram confirmadas a partir da análise elementar por espectroscopia de emissão óptica.

Tabela 5.1. Composição química, em percentual massa/massa, das chapas de aço ASTM A1008 DS-B.

Elemento	Encontrado %m/m	Elemento	Encontrado %m/m
Fe	99,6	W	0,020
Mn	0,10	Mo	0,011
Cr	0,037	P	0,006
Ti	0,036	Nb	0,004
Al	0,033	V	0,004
Cu	0,020	Co	0,001
Ni	0,020	C*	0,0030
Si	0,020	S*	0,0050

\*Valores obtidos por análise de combustão

#### 5.1.2. Análise de combustão

Os teores de carbono e enxofre do aço ASTM A1008 DS-B (ASTM; 2003) foram confirmados pela análise de combustão, Tabela 5.1.

### 5.1.3. Espectrometria por energia dispersiva de raios X

Os elementos constituintes da liga do alumínio selecionada para o estudo foram determinados por espectrometria por energia dispersiva de raios X, Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Composição química, em percentual m/m, das chapas de alumínio.

Elemento	Encontrado	Elemento	Encontrado
Al	98.738	Zn	0,017
Si	0,653	Ni	0,014
Fe	0,426	Ga	0,011
K	0,078	Mn	0,007
Cr	0,056		

### 5.1.4. Microscopia

O aço utilizado possui microestrutura ferrítica, Figura 5.1, e tamanho de grão 8, conforme norma ASTM E112-96. (ASTM, 2004)

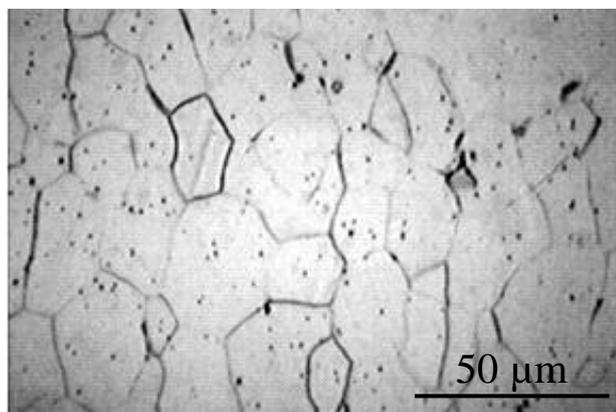


Figura 5.1. Micrografia óptica do aço utilizado.

### 5.1.5. Propriedades mecânicas

As curvas de tensão de engenharia em função da deformação dos cinco corpos de prova de aço ensaiados foram traçadas na Figura 5.2. A média dos valores de tensão de escoamento, resistência à ruptura e alongamento estão na Tabela 5.3.

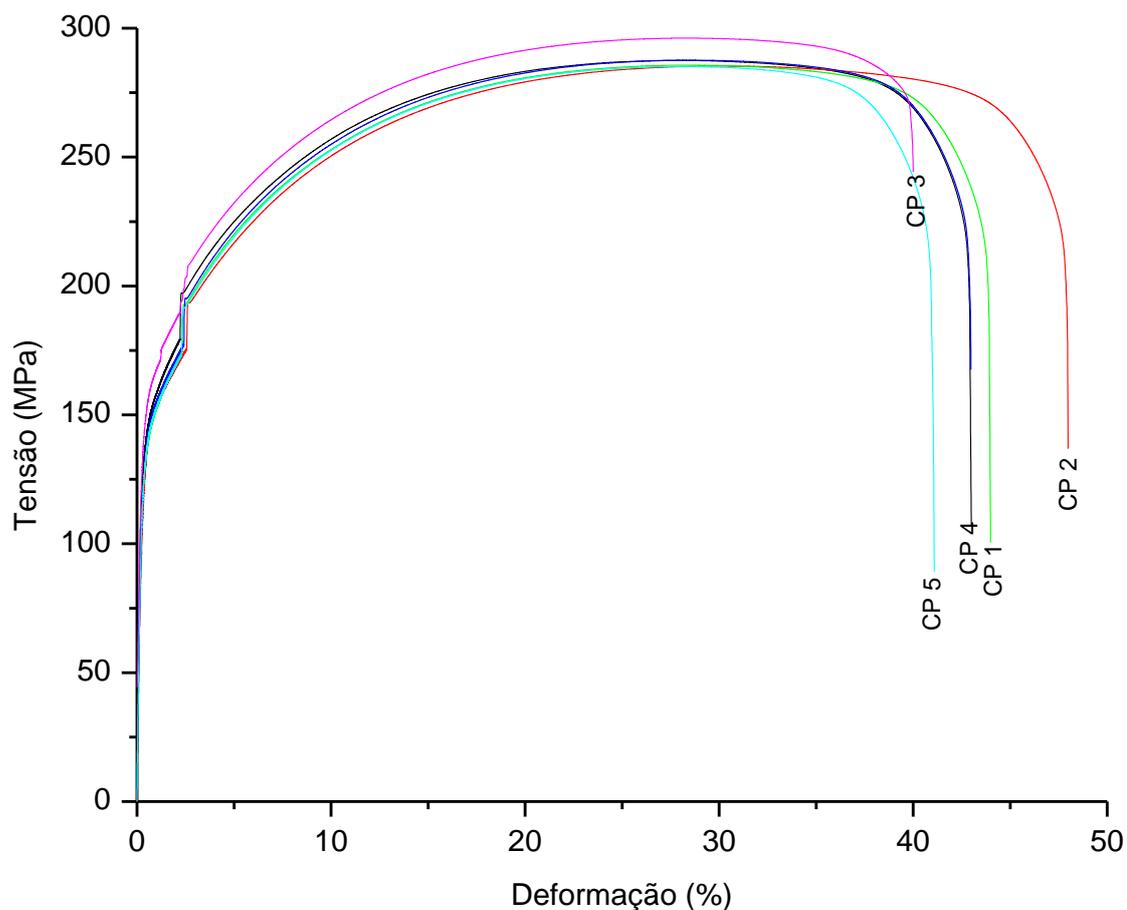


Figura 5.2. Curvas de tensão-deformação de engenharia dos cinco corpos de prova do aço utilizado.

Tabela 5.3. Propriedades mecânicas do aço utilizado, conforme norma UNI EN 10002-1 (UNI,2004).

Propriedade	Unidade	Valor
Resistência à tração	MPa	288,0 ± 4,7
Tensão de escoamento	MPa	164,2 ± 4,2
Alongamento	%	43,2 ± 3,1

No início da curva tensão deformação (Figura 5.2) ocorre um salto na tensão de aproximadamente 175 para 200MPa. Este salto é resultado da mudança brusca na velocidade do ensaio determinada pela norma UNI EN 10002-1.

Em todas as propriedades mecânicas testadas, as características do aço ASTM A1008 DS-B (ASTM; 2003) foram confirmadas.

## 5.2. Caracterização dos recobrimento/superfícies

### 5.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

As fotomicrografias obtidas por MEV revelam a morfologia dos substratos (metal/recobrimento) estudados, Figura 5.3 a Figura 5.7. O aço sem recobrimento, Figura 5.3, e o alumínio, Figura 5.7, apresentam aspecto superficial menos irregular que o aço zincado, Figura 5.4. O aço sem recobrimento apresenta irregularidades circulares e o alumínio irregularidades lineares.

Os aços recobertos com fosfato apresentam aspecto de maior irregularidade que as demais superfícies avaliadas. Os cristais de fosfato apresentam formas alongadas e arredondadas, aproximando-se a pétalas, caracterizando a predominância da fase hopeíta (TEIXEIRA, 2005). Alguns cristais crescem perpendiculares ao substrato, outros inclinados, indicando a possibilidade de uma orientação cristalográfica entre os cristais de fosfato e os grãos da superfície do aço.

Os cristais de fosfato originados sobre o aço, Figura 5.5, possuem tamanho inferior àqueles formados sobre o aço recoberto com zinco, Figura 5.6. O aço utilizado como substrato não possui elementos de liga, o que não prejudica a etapa de ataque ácido do processo de fosfatização e resulta em cristais menores (DONOFRIO, 2012; NARAYANAN, 1996). Já o recobrimento de zinco dificulta esta etapa o que resulta em cristais grosseiros. Além disto, a liga de zinco utilizada na galvanização do aço possui alumínio, que forma uma camada nanométrica de óxido de alumínio sobre a superfície reduzindo sua reatividade e aumentando a probabilidade de surgimento de grãos grosseiros (DONOFRIO, 2012; TEIXEIRA, 2005).

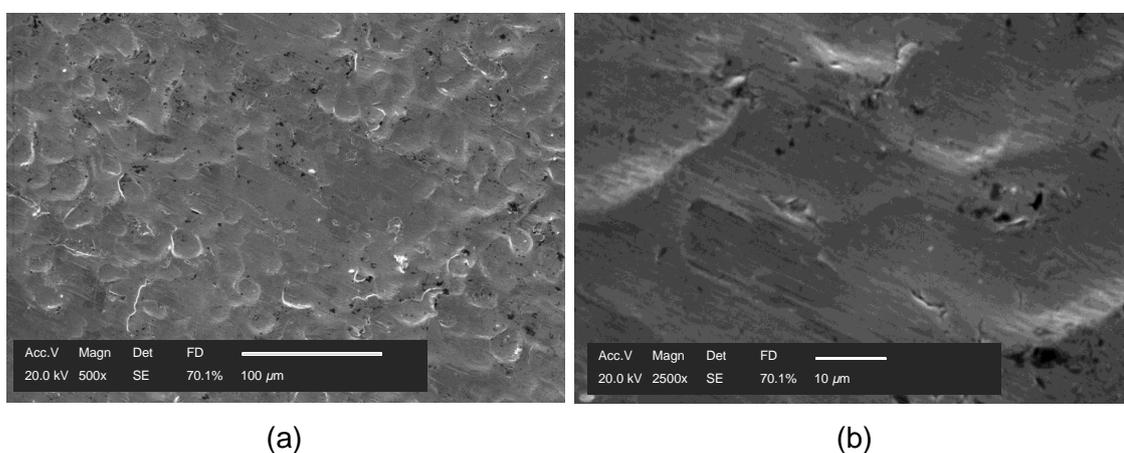


Figura 5.3. Fotomicrografia da superfície do aço: (a) 500X e (b) 2500X.

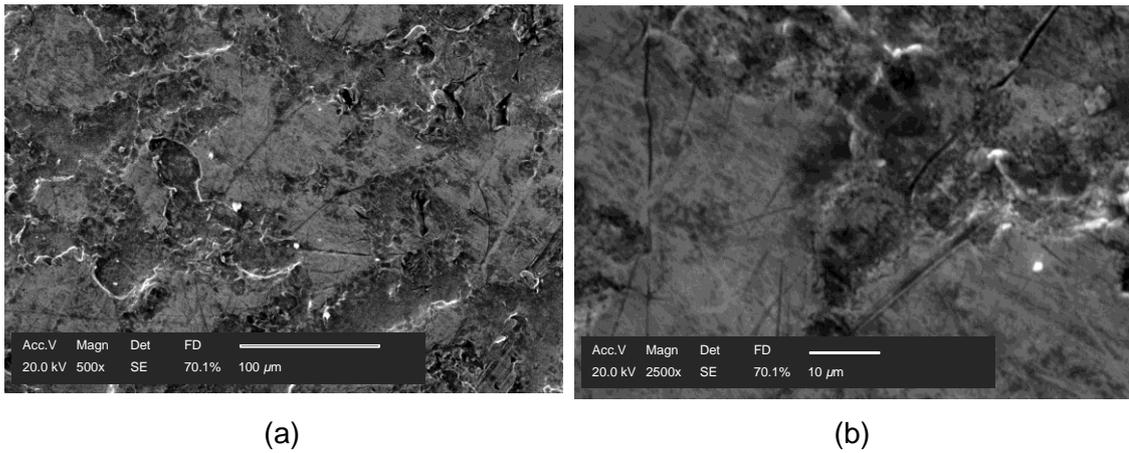


Figura 5.4. Fotomicrografia da superfície do aço recoberto com zinco: (a) 500X e (b) 2500X.

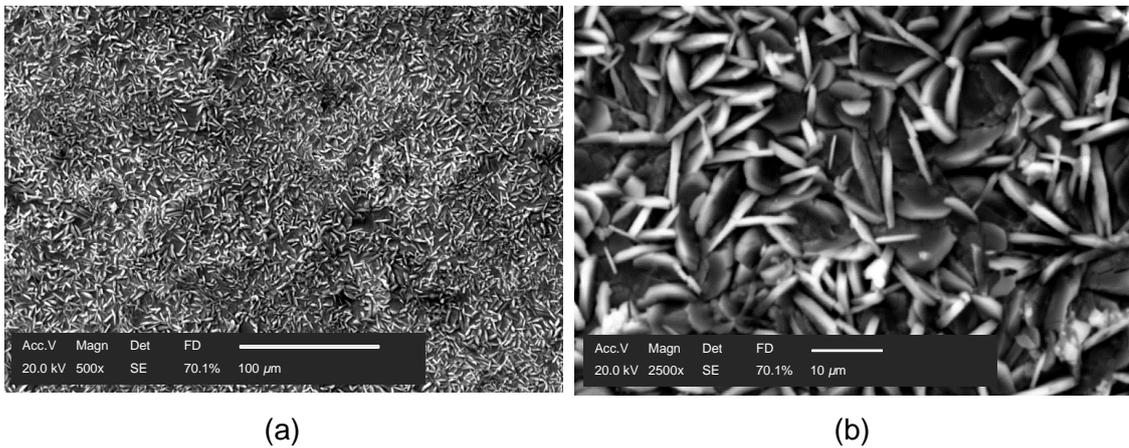


Figura 5.5. Fotomicrografia da superfície do aço recoberto com fosfato: (a) 500X e (b) 2500X.

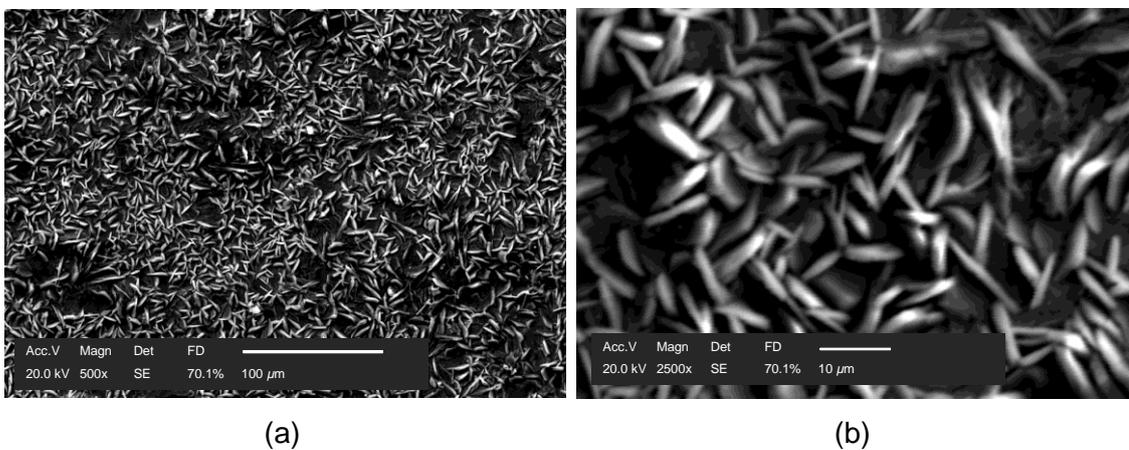


Figura 5.6. Fotomicrografia da superfície do aço recoberto com zinco e fosfato: (a) 500X e (b) 2500X.

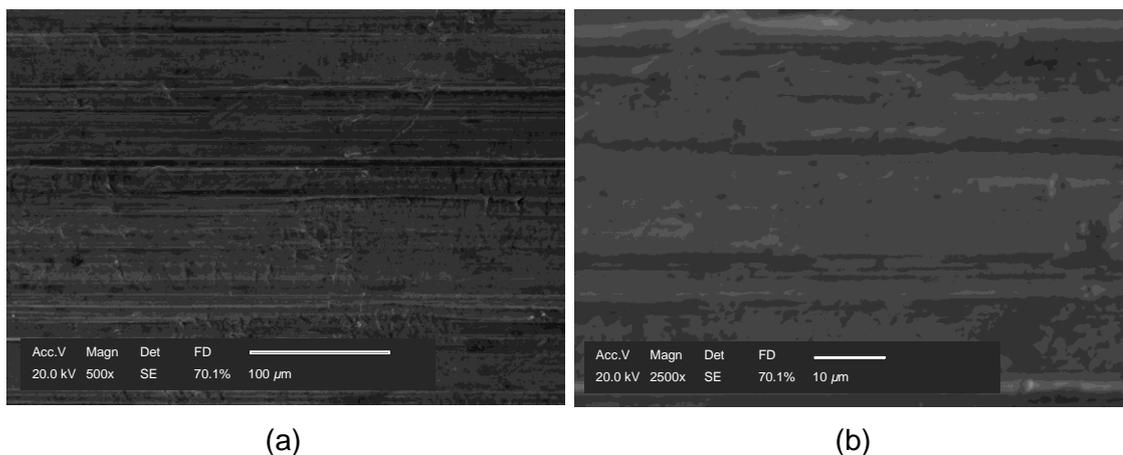


Figura 5.7. Fotomicrografia da superfície do alumínio: (a) 500X e (b) 2500X.

### 5.2.2. Espectroscopia dispersiva de energia

A composição química qualitativa dos recobrimentos e das superfícies utilizadas no estudo foi obtida por EDS, Figura 5.8 a Figura 5.12. Na Tabela 5.4 os elementos identificados foram ordenados em ordem decrescente em relação à intensidade da banda K.

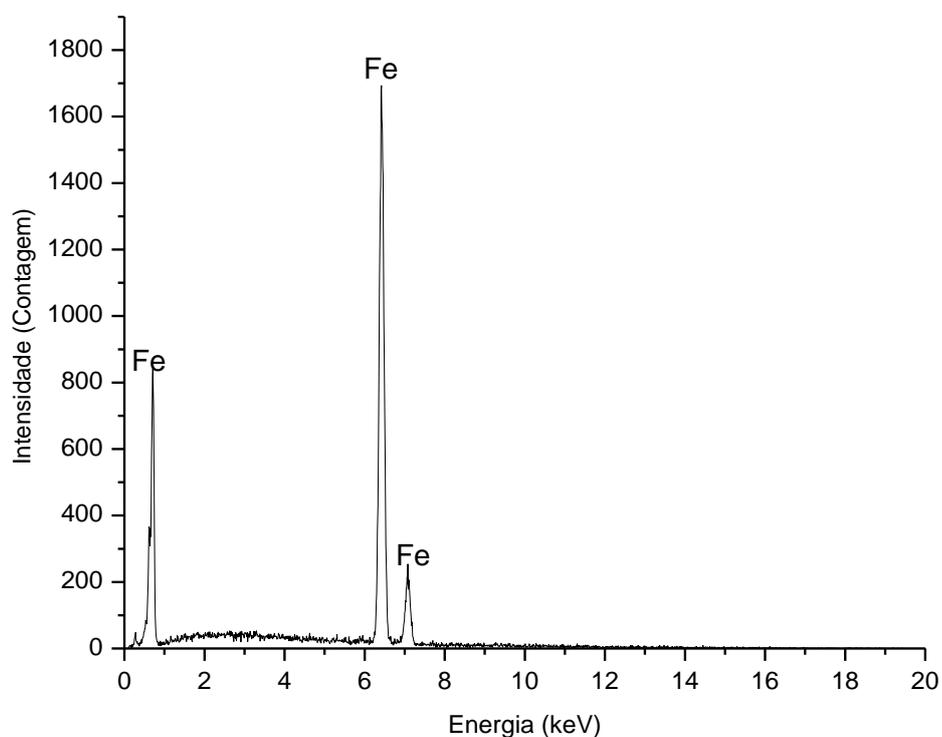


Figura 5.8. Espectro de EDS do substrato aço.

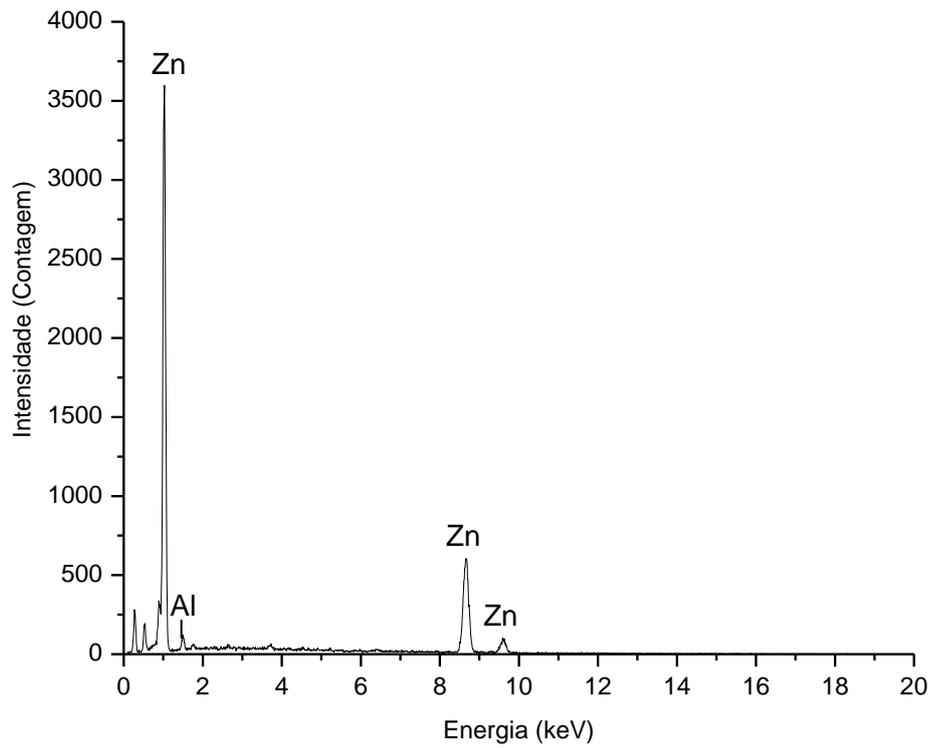


Figura 5.9. Espectro de EDS do substrato aço/zinco.

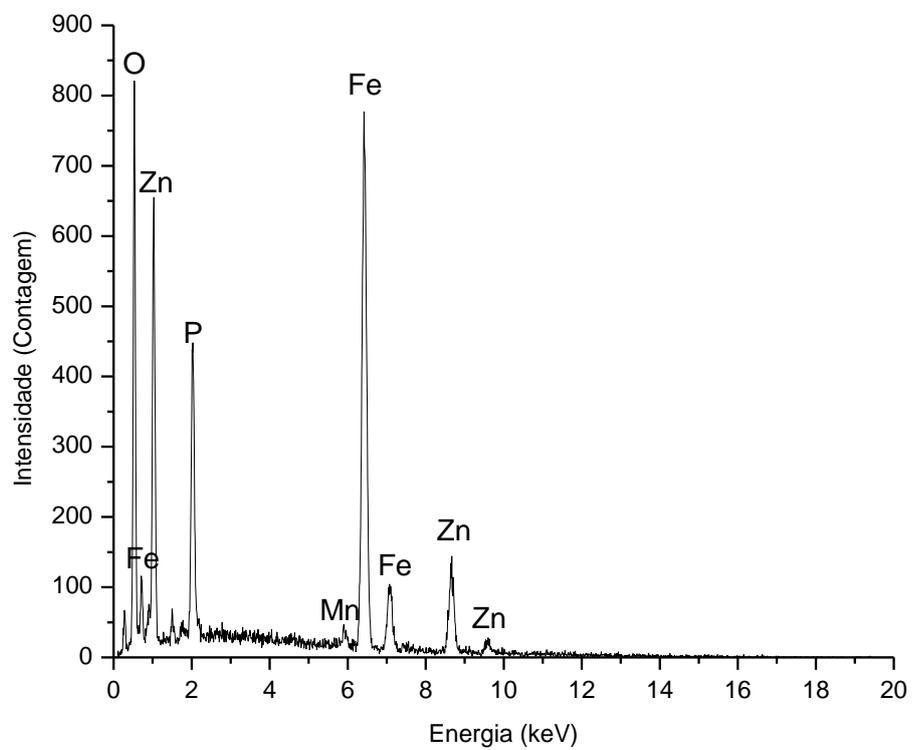


Figura 5.10. Espectro de EDS do substrato aço/fosfato.

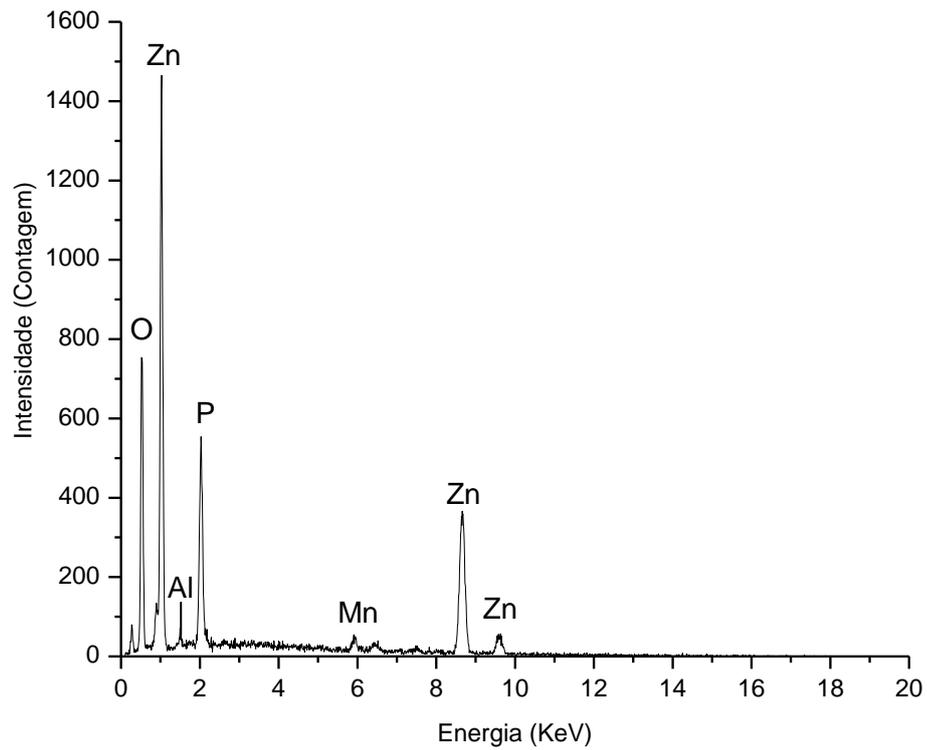


Figura 5.11. Espectro de EDS do substrato aço/zinco+fosfato.

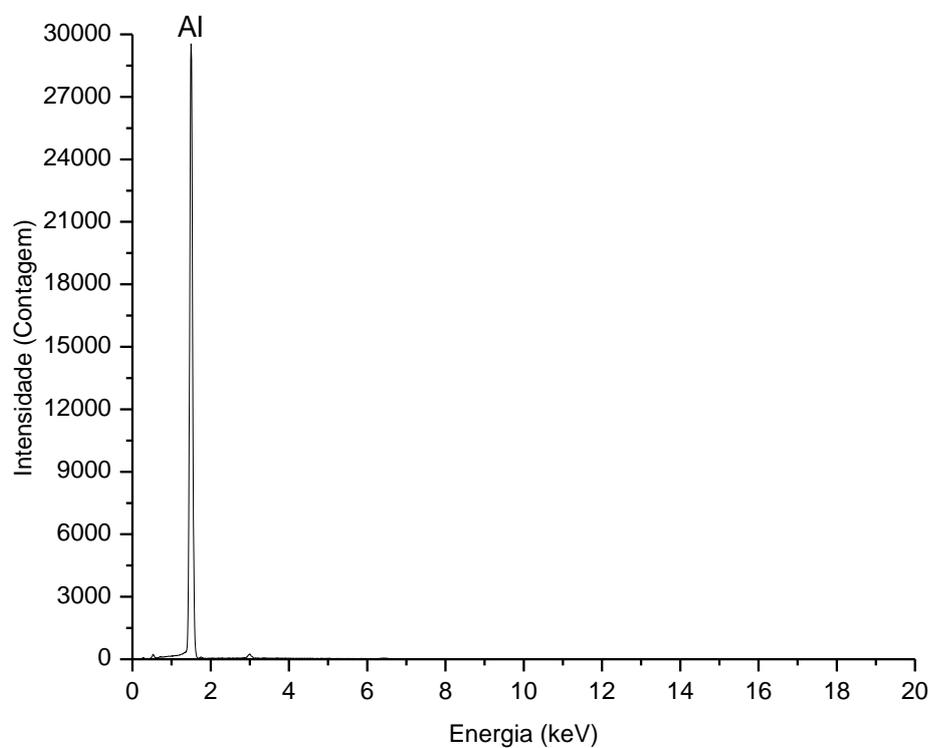


Figura 5.12. Espectro de EDS do substrato alumínio.

Tabela 5.4. Composição química, em ordem decrescente de intensidade de pico, dos recobrimentos/superfícies obtidas por EDS.

Substrato (metal/recobrimento)	Elementos				
	1	2	3	4	5
Aço	Fe				
Aço/Zinco	Zn	Al			
Aço/Fosfato	Fe	O	Zn	P	Mn
Aço/Zinco+Fosfato	Zn	O	P	Al	Mn
Alumínio	Al				

O aço de baixo carbono, como esperado, apresenta ferro (Fe) como principal constituinte, Figura 5.8.

No substrato aço/zinco foram identificados os elementos zinco (Zn) e alumínio (Al), Figura 5.9, eles são os principais constituintes do recobrimento de zinco. A presença do ferro, principal constituinte do aço utilizado, não foi detectada. Isto ocorreu também no espectro do substrato aço/zinco + fosfato, Figura 5.11, pois apesar de o potencial de aceleração dos elétrons de 20kV permitir uma boa interação/penetração dos elétrons na amostra, esta penetração não foi superior à espessura da camada de zinco.

No substrato aço/fosfato foi identificado os elementos oxigênio (O), zinco (Zn), fósforo (P), manganês (Mn) e ferro (Fe), Figura 5.10, o ferro é o principal constituinte do substrato e os demais elementos são constituintes do recobrimento e indicam que o fosfato de zinco tricatiônico foi utilizado no processo de fosfatização das chapas de aço. O fosfato de zinco tricatiônico, que apresenta zinco (Zn), manganês (Mn) e níquel (Ni) como cátions, é amplamente utilizado pela indústria automobilística (LIMA, 2012), pois aumenta a resistência alcalina, impede a rehidratação hopeíta  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  para  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , que dificultará a aderência de camadas poliméricas (LIMA, 2012; MIRANDA, 2007).

No substrato aço/zinco + fosfato foram identificados os elementos oxigênio (O), zinco (Zn), fósforo (P), alumínio (Al) e manganês (Mn) (Figura 5.11). O zinco e o alumínio são os principais constituintes do recobrimento de zinco e os demais elementos são

constituintes do recobrimento de fosfato, que foi depositado sobre o zinco, e indicam, que como discutido anteriormente, o fosfato de zinco tricatiônico foi utilizado no processo de fosfatização das chapas de aço zincadas.

No substrato alumínio apenas Al foi identificado, indicando se tratar de uma liga simples de alumínio.

### 5.2.3. Rugosidade superficial

A rugosidade superficial é uma importante característica na engenharia de adesão. Ela está relacionada diretamente com os mecanismos de adesão mecânica e, indiretamente com os demais mecanismos, uma vez em que quanto maior a rugosidade superficial do substrato maior será a área de contato entre o adesivo e o substrato. (COGNARD, 2006; COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003; SILVA, 2007) As rugosidades médias, Ra e Rz, a rugosidade máxima, Ry, e o desvio quadrático, Rq, dos substratos estudados foram reportados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Parâmetros de rugosidade dos substratos (metal/recobrimento), em  $\mu\text{m}$ .

Substrato (metal/recobrimento)	Ra	Ry	Rz	Rq
Aço	$0,73 \pm 0,05$	$4,91 \pm 0,93$	$4,04 \pm 0,36$	$0,90 \pm 0,08$
Aço/Zinco	$0,86 \pm 0,02$	$4,55 \pm 0,30$	$4,07 \pm 0,27$	$1,01 \pm 0,03$
Aço/Fosfato	$0,99 \pm 0,05$	$6,42 \pm 0,17$	$5,61 \pm 0,15$	$1,21 \pm 0,07$
Aço/Zinco + Fosfato	$0,81 \pm 0,08$	$5,90 \pm 0,91$	$5,01 \pm 0,53$	$1,00 \pm 0,11$
Alumínio	$0,73 \pm 0,05$	$4,63 \pm 0,29$	$4,03 \pm 0,26$	$0,90 \pm 0,05$

A rugosidade superficial do aço e do alumínio é parecida. Eles possuem os parâmetros Ra, Rz e Rq semelhantes. O menor valor dos parâmetros Ra, Rz e Rq, em relação aos demais substratos, indica que eles possuem a menor e mais uniforme rugosidade superficial. O aço, em relação ao alumínio, apresenta maior parâmetro Ry, evidenciando presença de ranhuras, ou defeitos pontuais mais proeminentes.

A adição de zinco sobre o aço aumenta os parâmetros Ra, Rz e Rq. O aumento destes parâmetros está relacionado ao aumento da rugosidade superficial e das

irregularidades das superfícies. O parâmetro  $R_y$ , que revela defeitos pontuais da superfície, reduziu. Possivelmente os defeitos mais proeminentes da superfície foram recobertos pelo zinco.

A adição de fosfato sobre os substratos aço e aço/zinco aumentou a rugosidade média e irregularidade. Isto já era esperado uma vez que o fosfato é depositado sobre superfícies para aumentar a área de contato que melhora o ancoramento do aderente ao substrato. No substrato aço/zinco+fosfato foi observado uma redução do parâmetro  $R_a$  em relação ao substrato aço/zinco. Esta redução foi provocada pelo fato de o parâmetro  $R_a$  não se alterar significativamente na presença de vales e picos não típicos, ocultando defeitos da superfície que podem ser revelados observando os parâmetros  $R_z$  e  $R_y$ .

#### 5.2.4. Tensão superficial na escala *Dyne*

A molhagem de uma superfície sólida por um líquido é crucial para uma adesão satisfatória. O espalhamento ou molhamento de um líquido sobre uma superfície sólida ocorre de forma espontânea quando a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor é maior que a soma das outras duas tensões superficiais, conforme a Equação 5.1. Quando a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido é maior que a soma das outras duas tensões superficiais o molhamento espontâneo não ocorre (Equação 5.2). Desta forma, quanto maior a tensão superficial do substrato em equilíbrio com o vapor melhor será a sua molhabilidade pelo adesivo. (SILVA, 2007; ATKINS, 2003)

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad \text{Equação 5.1}$$

$$\gamma_{SL} > \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde,

$\gamma_{SV}$  é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor;

$\gamma_{SL}$  é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido e;

$\gamma_{LV}$  é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.

As tensões superficiais dos substratos utilizados no estudo foram estimadas através de canetas normalizadas com escala Dyne (Tabela 5.6).

Tabela 5.6. Tensão superficial, à temperatura ambiente, dos substratos do estudo.

Substrato (metal/recobrimento)	Tensão superficial	
	Nº caneta Dyne	mN/m
Aço	34 – 36	34 – 36
Aço/Zinco	34 – 36	34 – 36
Aço/Fosfato	>56	>56
Aço/Zinco+Fosfato	> 56	> 56
Alumínio	< 32	< 32

$$1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m} = 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

Dos substratos utilizados no estudo o Aço (Figura 5.13) e o Aço recoberto com zinco (Figura 5.14) apresentaram tensões superficiais similares. Os substratos recobertos com fosfato (Figura 5.15 e Figura 5.16) foram os que apresentaram a maior tensão superficial, enquanto o alumínio (Figura 5.17) foi o que apresentou a menor tensão superficial. A superfície do fosfato, pertencente à classe de materiais cerâmicos, se destaca em relação às superfícies metálicas quanto à tensão superficial devido a sua elevada rugosidade e composição química, que favorecem o espalhamento do líquido.

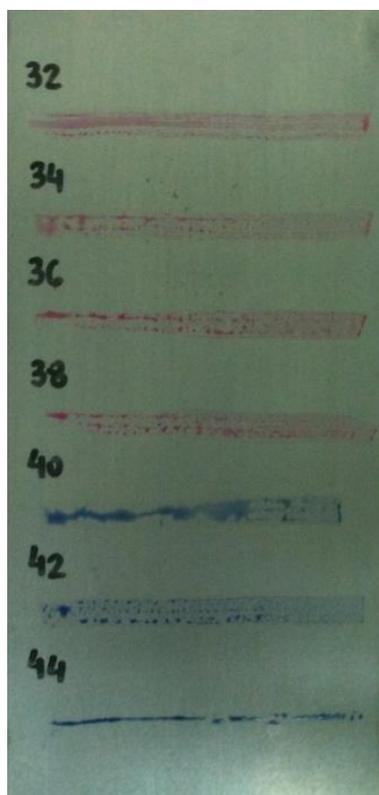


Figura 5.13. Chapa de aço sem recobrimento, 34-36 dyn/cm de tensão superficial.

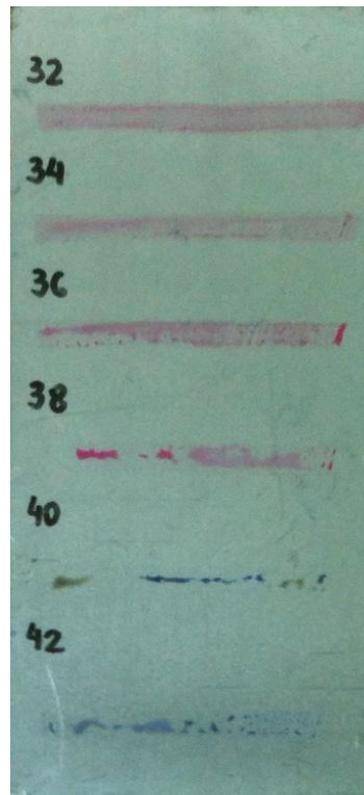


Figura 5.14. Chapa de aço zincada, 34-36 dyn/cm de tensão superficial.

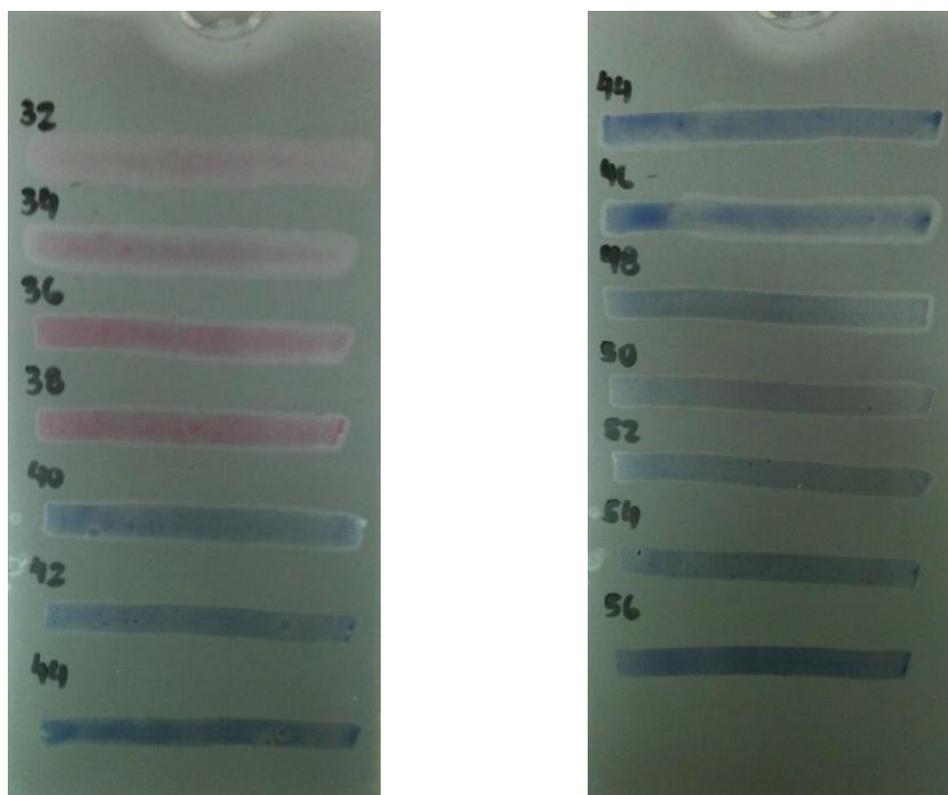


Figura 5.15. Chapa de aço fosfatizada, >56 dyn/cm de tensão superficial.

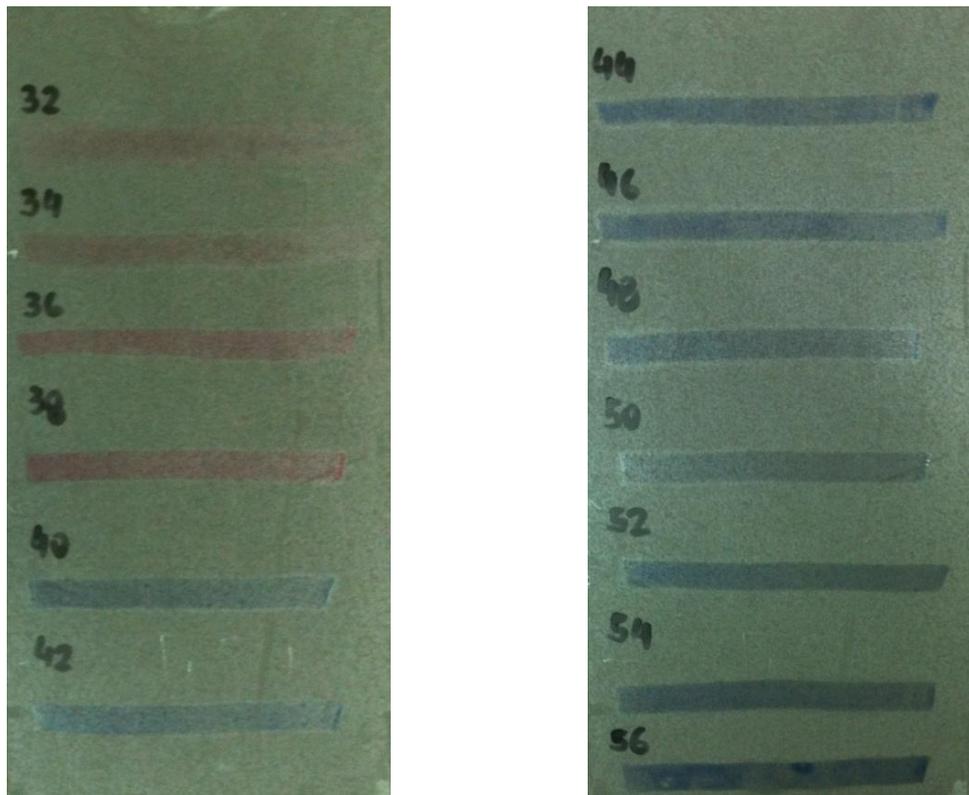


Figura 5.16. Chapa de aço zincada e fosfatizada,  $>56$  dyn/cm de tensão superficial.

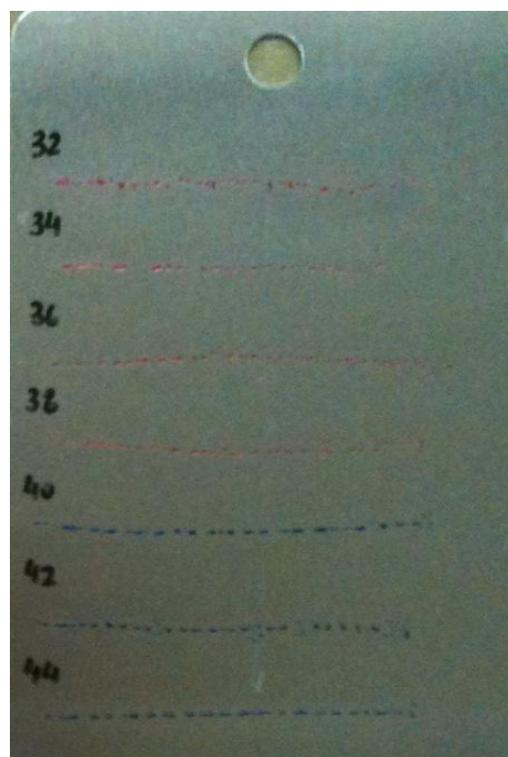


Figura 5.17. Chapa de alumínio,  $<32$  dyn/cm de tensão superficial.

### 5.3. Caracterização dos adesivos estruturais

#### 5.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier permitiu a identificação dos principais grupos funcionais dos adesivos estruturais e seus componentes. Estes grupos foram listados com as suas respectivas regiões de absorção na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Grupos funcionais e suas respectivas regiões de absorção. (SILVERSTEIN, 2006)

Grupos	Frequências (cm <sup>-1</sup> )
<b>Fenóis</b>	
OH livre	3700 – 3509
OH em ligação intramolecular	3500 – 3200
O-H (deformação angular)	1420 – 1330
C-O (deformação axial)	1260 – 1000
<b>Epóxidos</b>	
C-H (deformação axial)	3050 – 2990
C-O, C-C (deformação axial simétrica, pulsação do anel)	1250
C-O, C-C (deformação axial assimétrica)	950 – 810
<b>Peróxidos</b>	
C-C-O	1200 – 1180
<b>Aminas</b>	
N-H (deformação angular simétrica)	1650 – 1580
N-H (deformação angular simétrica) – aromática	1515
C-N (deformação axial)	1250 – 1020
C-N (deformação axial) – aromática	1342 – 1266
<b>Ésteres</b>	
C=O (deformação axial)	1750 – 1735
C-O (deformação axial)	1300 – 1000
C-C(=O)-O (vibração assimétrica acoplada)	1210 – 1163
<b>Alcanos</b>	
C-H (deformação axial)	3000 – 2840
C-H (deformação angular simétrica)	1375
C-H (deformação angular simétrica)	1450

Tabela 5.7. Grupos funcionais e suas respectivas regiões de absorção. (SILVERSTEIN, 2006) Continuação

Grupos	Frequências (cm <sup>-1</sup> )
Alquenos	
C-H (deformação axial) – aromático	>3000
C=C (deformação axial)	1667 – 1640
C-H (deformação angular)	1000 – 650
Aromático	
C-H (deformação angular)	900 – 675

O adesivo estrutural monocomponente, Figura 5.18, apresenta epóxido, fenol e amina como principais grupos funcionais, enquanto o adesivo estrutural bicomponente, Figura 5.19, apresenta epóxido, aminas e ester. Estes grupos identificados confirmam a composição química dos adesivos estruturais.

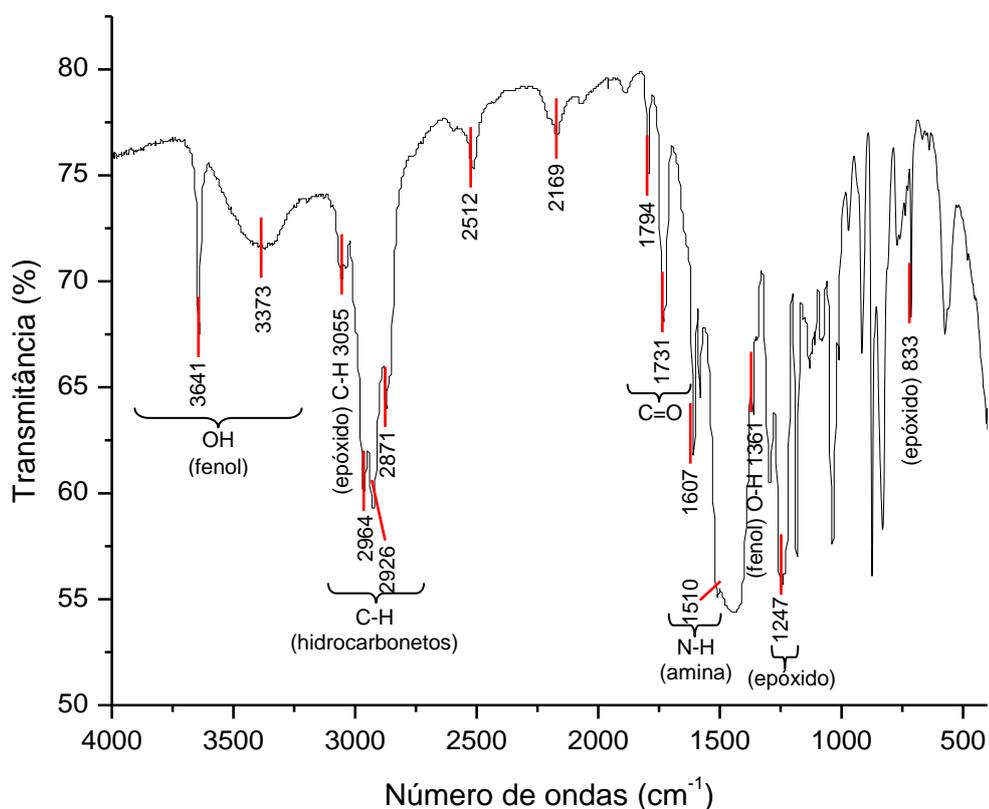


Figura 5.18. Espectro de FTIR do adesivo monocomponente.

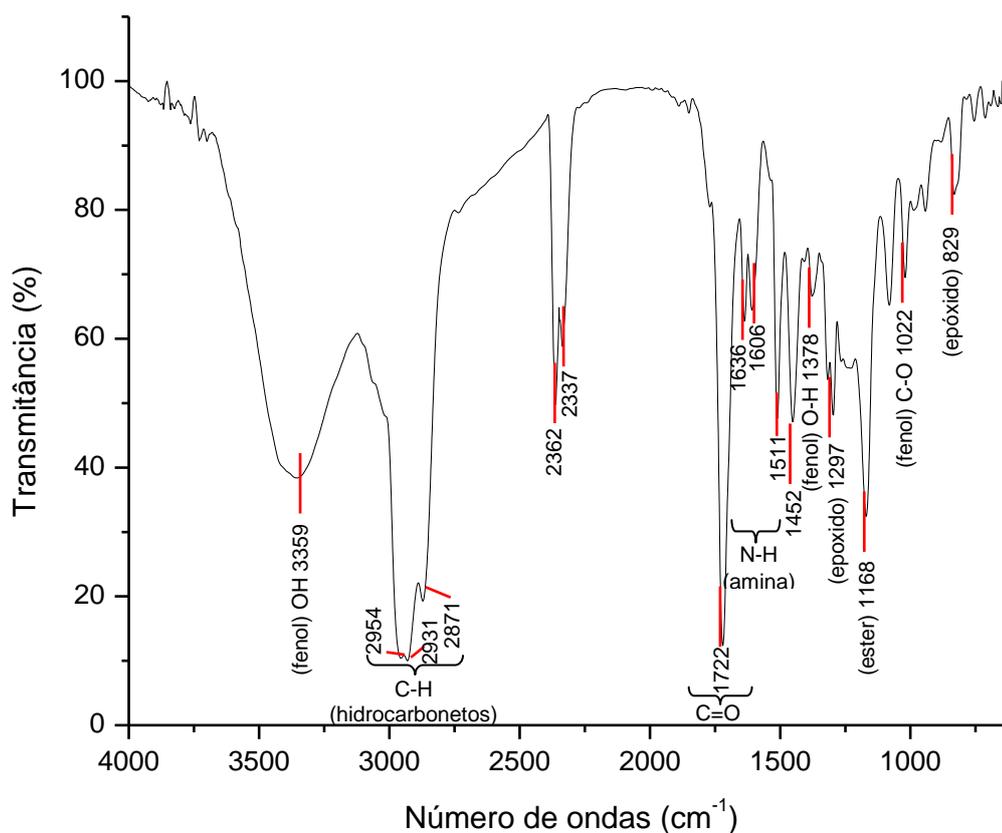


Figura 5.19. Espectro de FTIR do adesivo bicomponente.

O adesivo estrutural monocomponente possui base epoxídica. As funções epóxido e fenol aparecem em sua constituição porque as resinas epoxídicas são formadas geralmente pela reação de condensação da epiclorigrina, que possui um anel epoxídico, com o bisfenol, que possui dois fenóis, Figura 5.20. A amina é proveniente dos agentes de cura utilizados neste adesivo. (COLMYN, 1997; PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003).

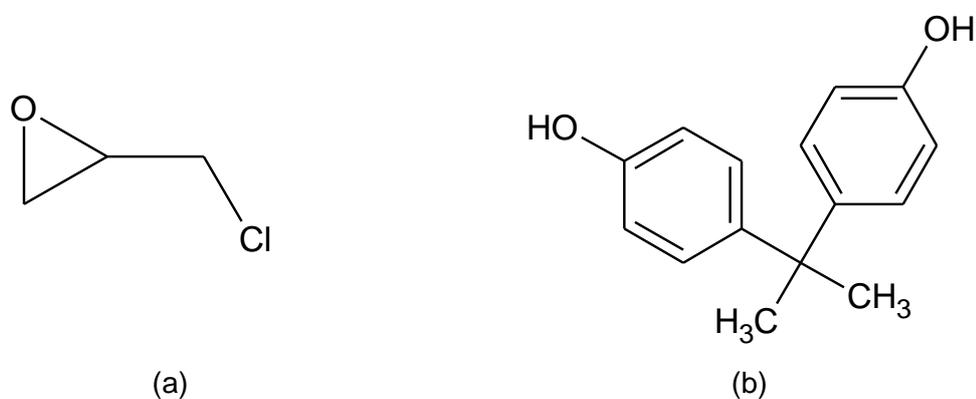
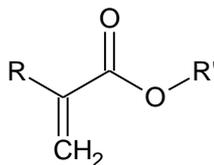


Figura 5.20. Estrutura dos constituintes das resinas epoxídicas: (a) epiclorigrina e (b) bisfenol.

O adesivo estrutural bicomponente possui matriz híbrida, acrílica e epoxídica. As funções epóxido, fenol e amina são observadas devido à constituição da resina epoxídica e o agente de cura desta matriz, como já mencionado. A presença da função ester indica a base predominante deste adesivo, que é o acrílico, Figura 5.21.



R = H, CH<sub>3</sub> / R' = H, alquil

Figura 5.21. Estrutura genérica de um acrílico.

Os componentes do adesivo estrutural bicomponente também foram caracterizados, Figura 5.22 e Figura 5.23. Na resina a função ester foi observada, indicando que este componente é rico em acrílico. No endurecedor foram observadas as funções epóxido, fenol e amina, característicos dos adesivos epoxídicos, indicando que esta parte é rica em epóxi. Além disto, no endurecedor também foi observado uma banda característica da presença de peróxido, que é utilizado como curativo do adesivo de base acrílica. (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003)

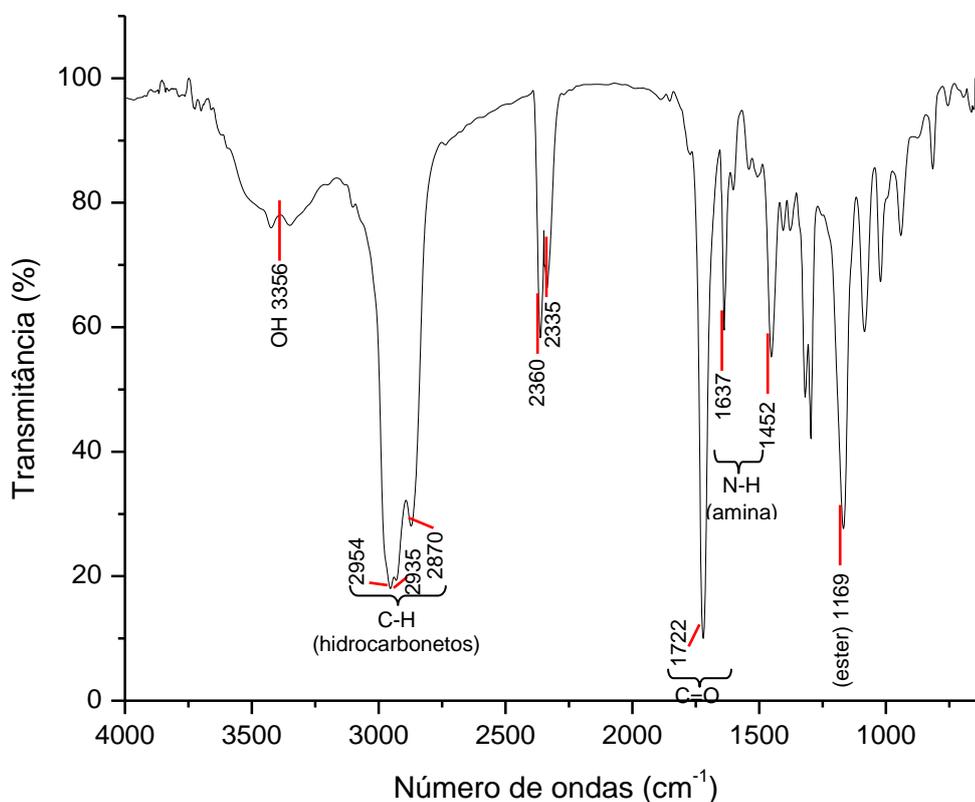


Figura 5.22. Espectro de FTIR da resina do adesivo bicomponente.

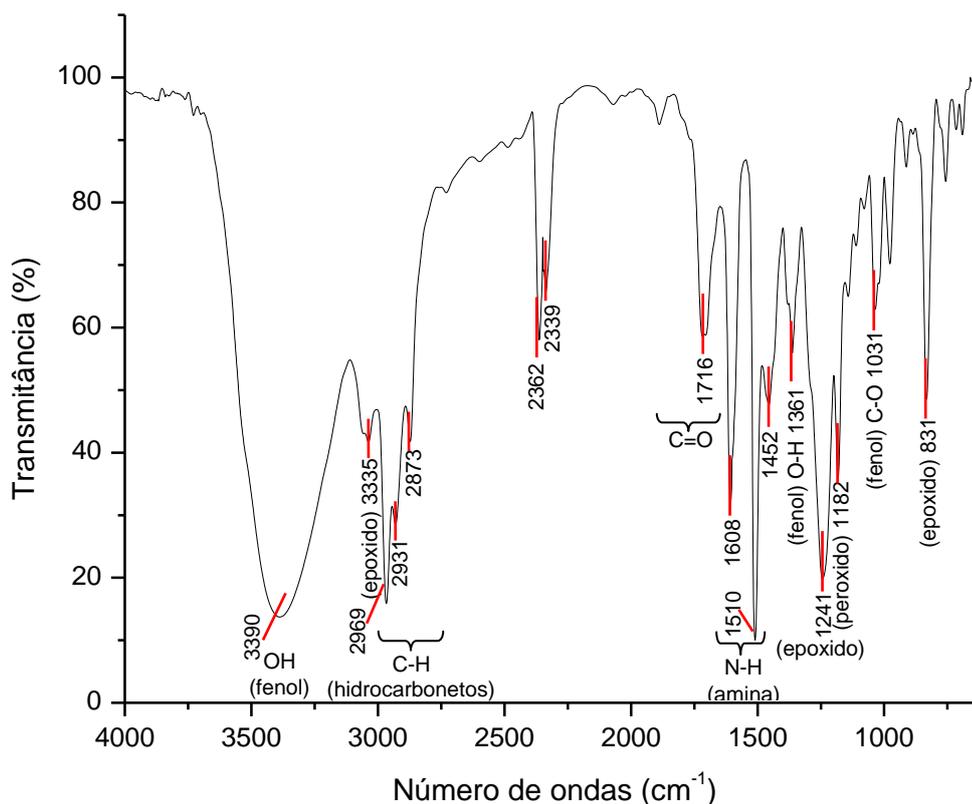


Figura 5.23. Espectro de FTIR do endurecedor do adesivo bicomponente.

### 5.3.2. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos adesivos estruturais mostram que eles possuem perfil de perda de massa diferente, que está relacionado aos diferentes tipos de resinas utilizadas em suas formulações. Os adesivos monocomponente e bicomponente possuem dois estágios de termodecomposição e resíduos superiores a 15 e 30% em massa, respectivamente, que são provavelmente cargas minerais constituintes do processo de fabricação e que não se decompõem até 1000 °C, Figura 5.24.

A temperatura de início de perda de massa ou temperatura inicial de degradação do adesivo estrutural bicomponente é maior que a do adesivo monocomponente, o que indica que o adesivo bicomponente é mais estável que o monocomponente nas condições do experimento. Esta diferença de temperatura de início de degradação pode ser mais clara observando-se as curvas de DTG, Figura 5.25.

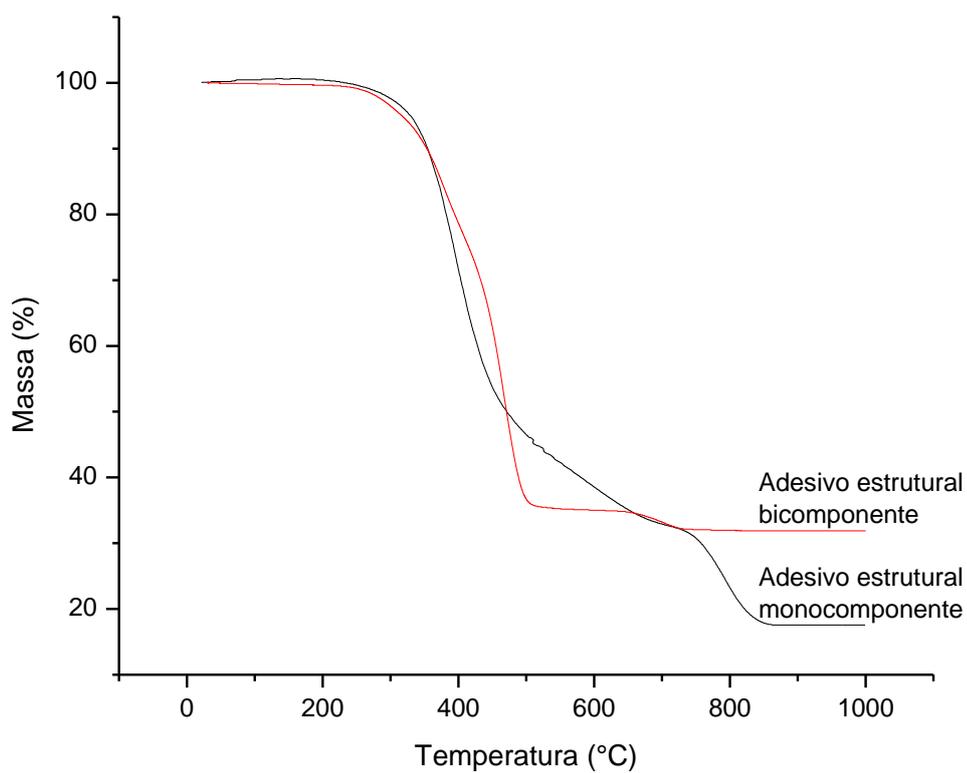


Figura 5.24. Termograma dos adesivos estruturais monocomponente e bicomponente.

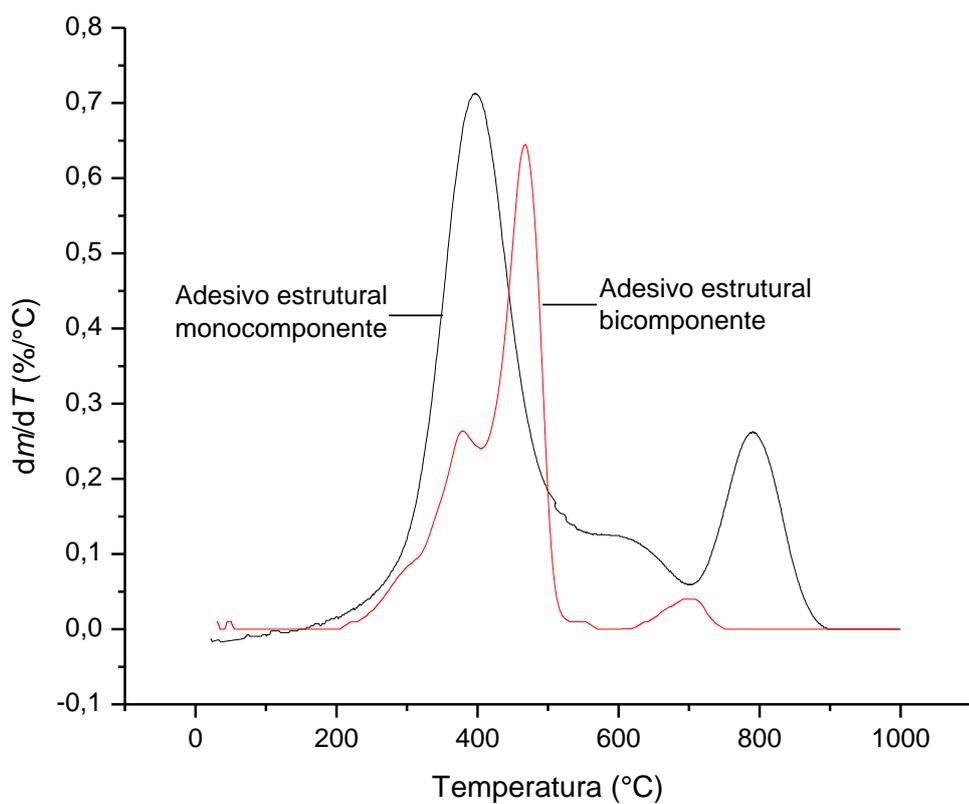


Figura 5.25. DTG dos adesivos estruturais monocomponente e bicomponente.

Os valores encontrados para o percentual de resíduo e a temperatura de início de degradação estão listados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Valores de temperatura de início de degradação e percentual de resíduo para os adesivos estruturais e os componentes do adesivo bicomponente.

Material	T <sub>início degradação</sub> (°C)			Resíduo % m/m
	1	2	3	
Adesivo monocomponente	190	696	-	18
Adesivo bicomponente	204	605	-	32
Resina	37	322	-	26
Endurecedor	96	375	598	23

As curvas termogravimétricas da resina e do endurecedor do adesivo bicomponente possuem perfil de perda de massa diferente, que está relacionado aos diferentes tipos de monômeros utilizados em suas formulações. A resina, que possui dois estágios de termodecomposição, é rica em monômeros acrílicos, Figura 5.26. O endurecedor, que possui três estágios de termodecomposição, possui resina epóxi, Figura 5.27. Os resíduos observados para a resina e o endurecedor são superiores a 25 e 20% em massa, respectivamente, e são provavelmente cargas minerais constituintes do processo de fabricação e que não se decompõem até 800 °C.

A temperatura inicial de degradação da resina é menor que a do endurecedor, porém ambas são baixas, menores que 100°C, o que era esperado uma vez que as partes sem misturar são produtos reativos de baixa estabilidade. A temperatura de início de degradação pode ser identificada de forma mais clara avaliando as curvas de DTG dos componentes, Figura 5.26 e Figura 5.27.

Os valores encontrados para o percentual de resíduo e a temperatura de início de degradação estão listados na Tabela 5.8.

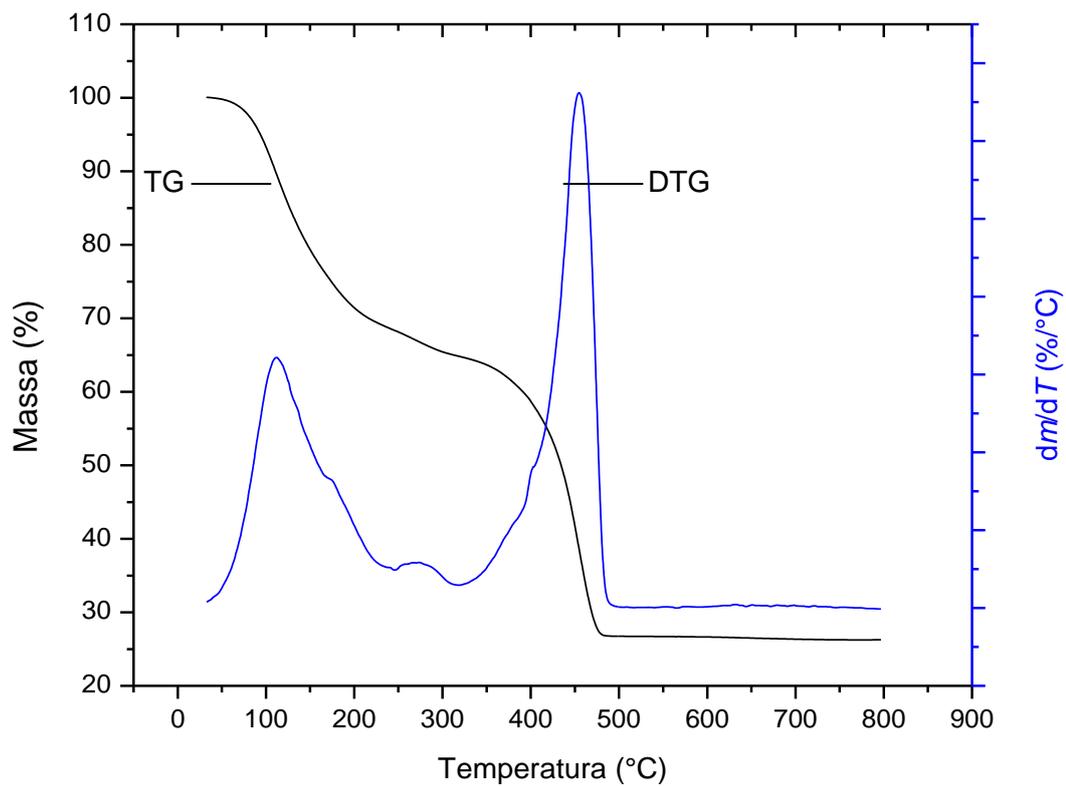


Figura 5.26. TG e DTG da resina do adesivo estrutural bicomponente.

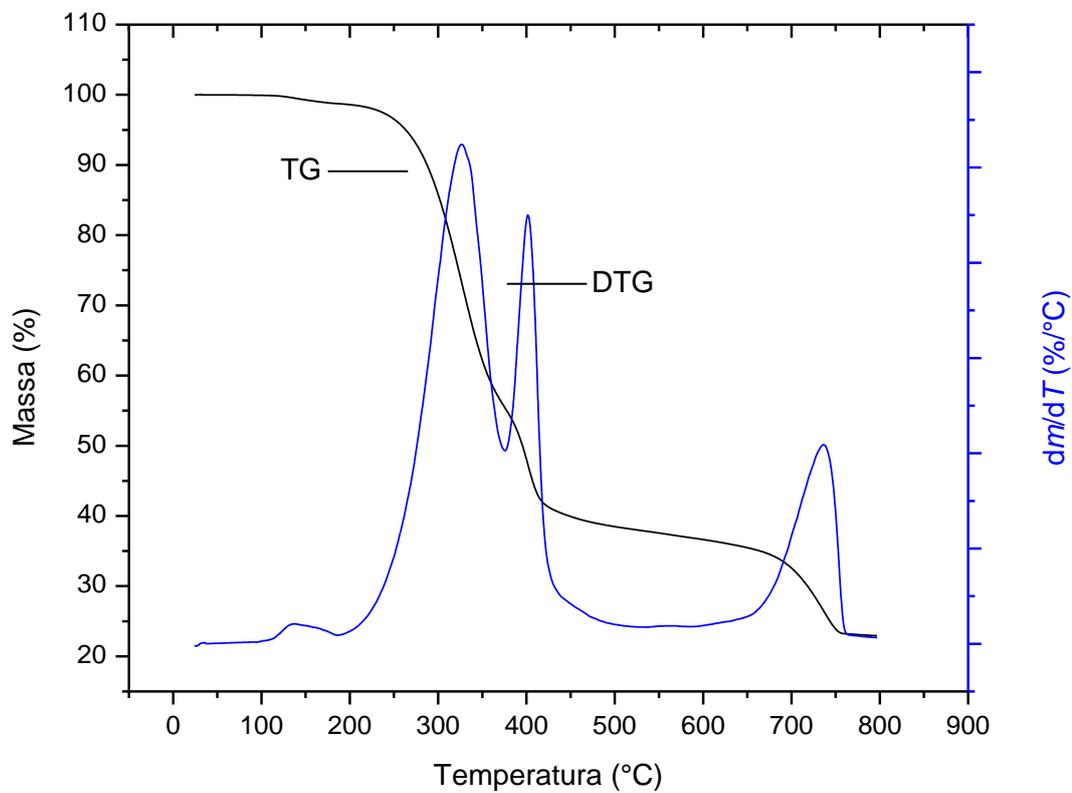


Figura 5.27. TG e DTG do endurecedor do adesivo estrutural bicomponente.

### 5.3.3. Análise mecânica-dinâmica

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e secundária ( $\beta$ ) dos adesivos estruturais foram obtidas por DMA (Tabela 5.9) a partir dos máximos da curva de amortecimento mecânico ( $\tan \delta = E''/E'$ ) em função da temperatura (Figura 5.28).

Tabela 5.9. Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e secundária ( $\beta$ ) dos adesivos estruturais.

Adesivo estrutural	Temperaturas de transição (°C)	
	$T_g$	$\beta$
Monocomponente	76	-
Bicomponente	63	-66

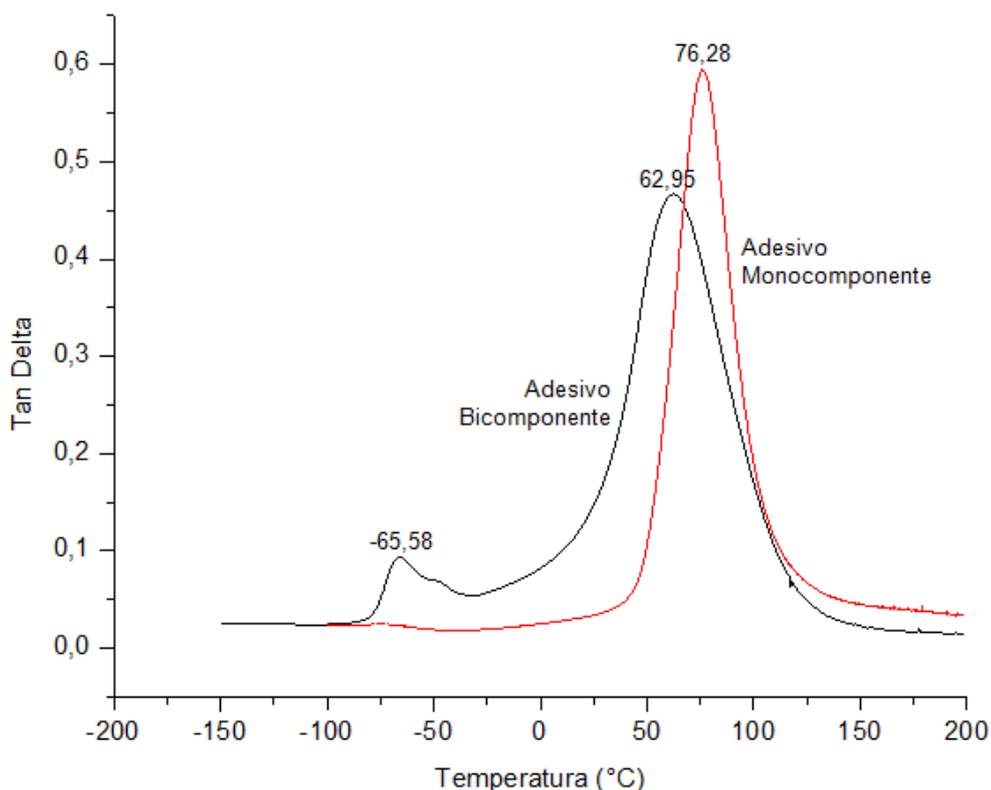


Figura 5.28. Curva de amortecimento mecânico dos adesivos estruturais.

A  $T_g$  é a temperatura de transição entre o estado semi-cristalino e amorfo. A temperatura de transição secundária ocorre devido a pequenos movimentos da cadeia principal e/ou movimentos de grupos laterais. O adesivo estrutural monocomponente possui  $T_g$  maior que o adesivo estrutural bicomponente. Esta temperatura auxilia o

engenheiro a selecionar o adesivo respeitando a temperatura de trabalho da junta colada utilizada no projeto.

A curva de amortecimento mecânico (Figura 5.28), além de indicar as temperaturas de transição, também nos fornece informações sobre o comportamento visco-elástico do material. O adesivo estrutural monocomponente apresenta o pico de Tg mais elevado que o pico do adesivo estrutural bicomponente. Logo, ele dissipa mais energia que o adesivo bicomponente, que armazena mais energia e possui maior caráter elástico.

A curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, Figura 5.29, representa a componente elástica do módulo. O adesivo estrutural monocomponente apresenta, em todas as temperaturas do ensaio, módulo de elasticidade maior que o adesivo estrutural bicomponente, Figura 5.29. A rigidez é uma característica dos adesivos estruturais de matriz epoxídica, que também apresentam baixo alongamento, enquanto os adesivos estruturais acrílicos são caracterizados pelo seu módulo de elasticidade mais baixo e alongamento superior, que conferem a essa classe de adesivo uma melhor absorção de energia (SILVA, 2007; PIZZI, 2003).

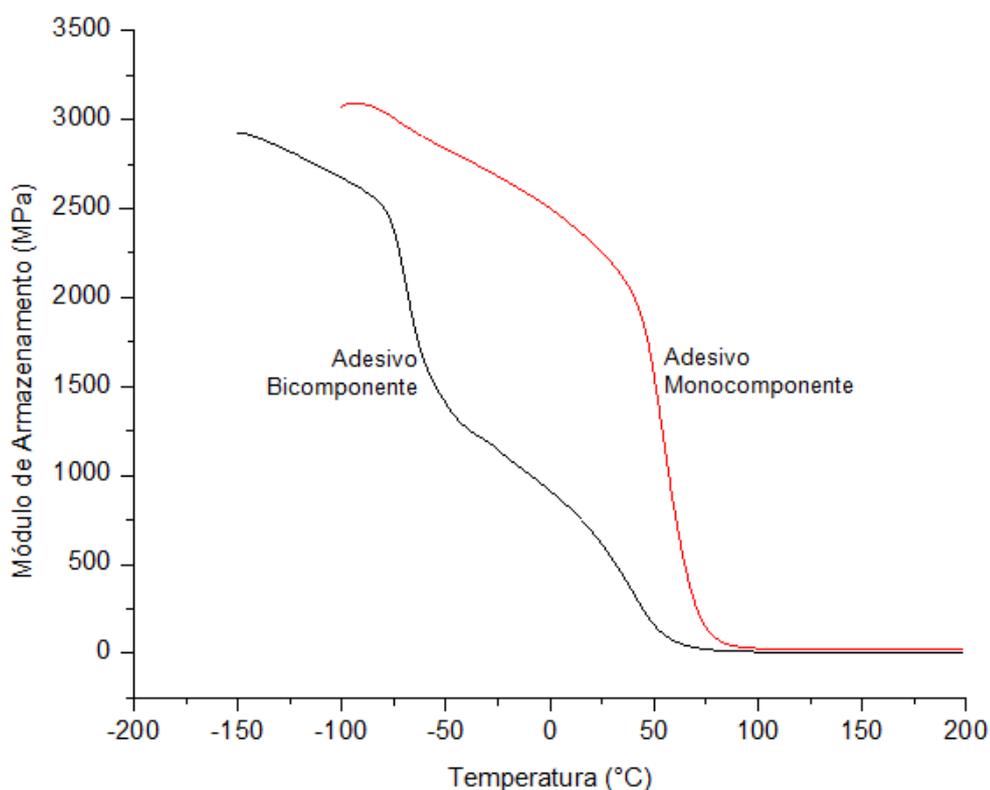


Figura 5.29. Curva do módulo elástico dos adesivos estruturais.

A curva do módulo de perda em função da temperatura, Figura 5.30, é a componente plástica do módulo. Ela indica a quantidade de energia mecânica dissipada. Quanto maior o pico da curva  $E''$ , maior o caráter viscoso do material. O adesivo monocomponente possui o pico de módulo de perda maior que o adesivo bicomponente, que como já observado na curva da  $\tan \delta$  e do  $E'$ , retém maior energia mecânica e possui maior caráter viscoso em relação ao adesivo monocomponente.

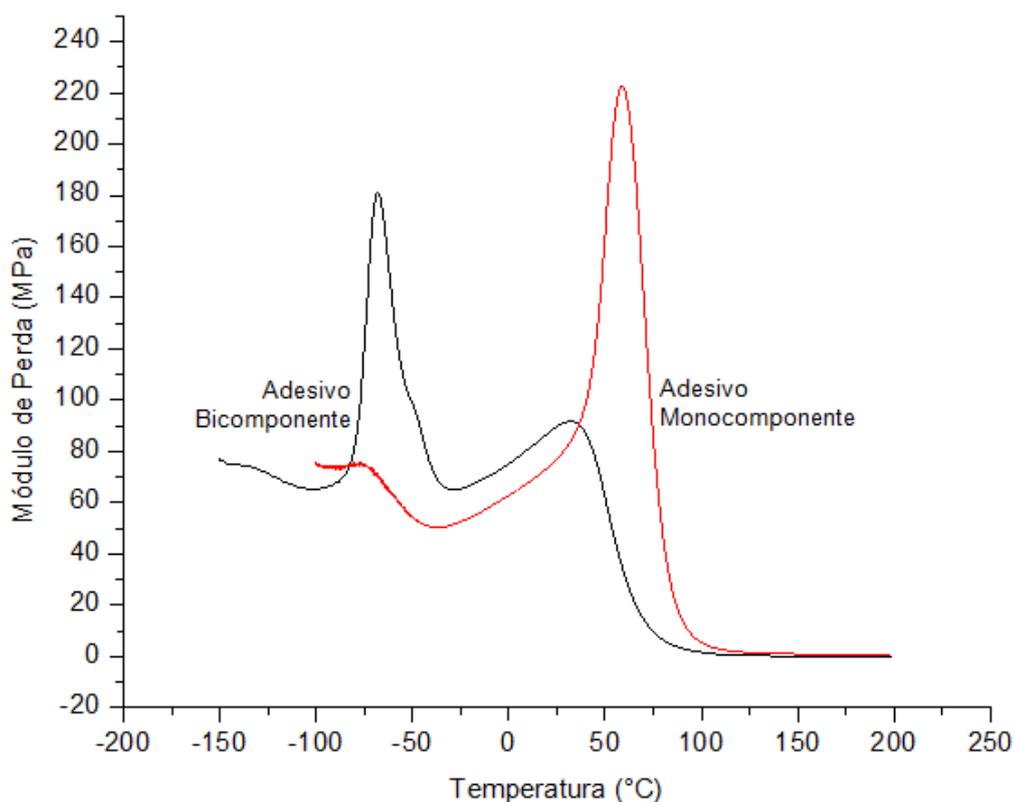


Figura 5.30. Curva do módulo de dissipação viscosa dos adesivos estruturais.

## 5.4. Caracterização das interfaces

### 5.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

Análises de MEV, do corte transversal à linha de colagem dos compósitos, permitiram avaliar as interfaces entre o metal/recobrimento/adesivo, Figura 5.31 a Figura 5.40.

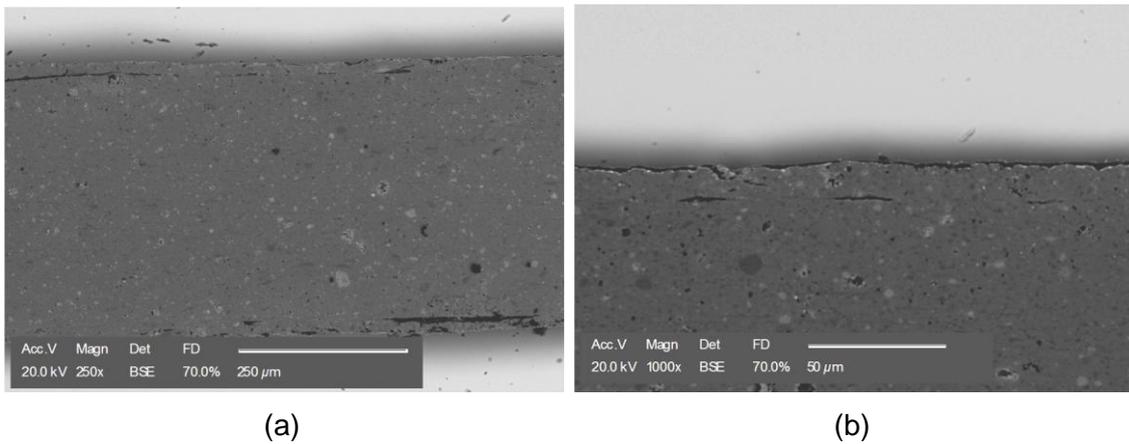


Figura 5.31. Fotomicrografia da interface do compósito aço/adesivo estrutural monocomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

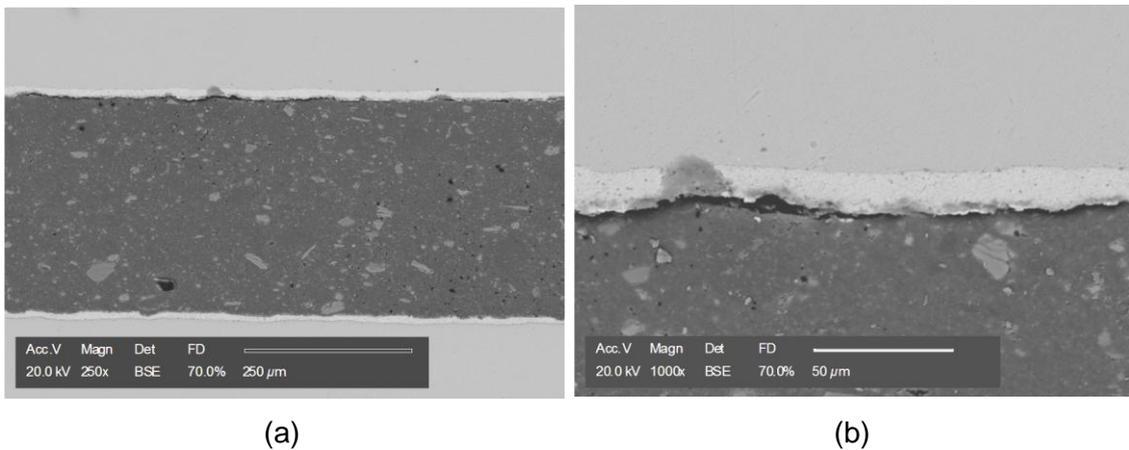


Figura 5.32. Fotomicrografia da interface do compósito aço/zinco/adesivo estrutural monocomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

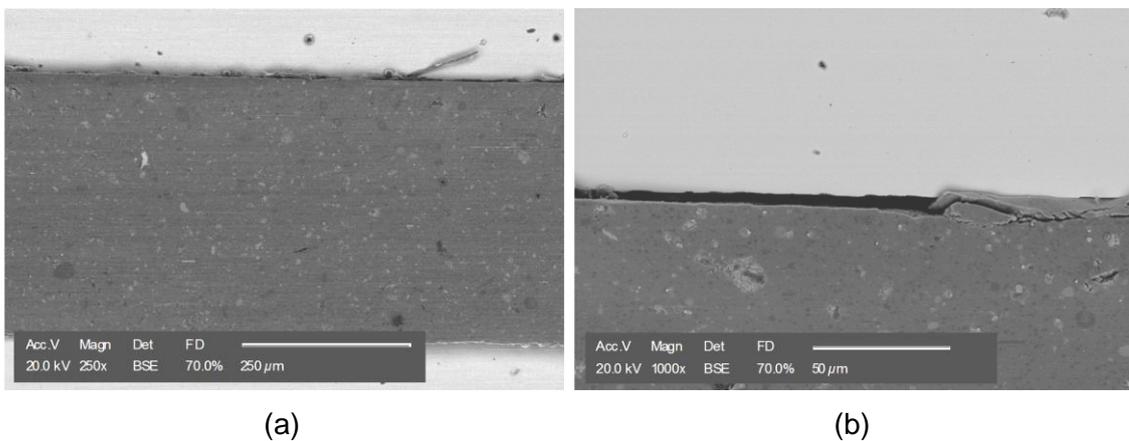
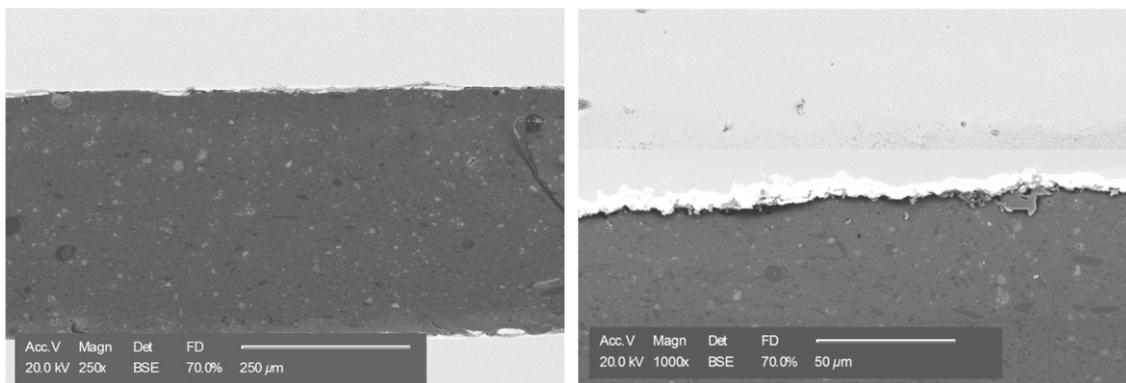


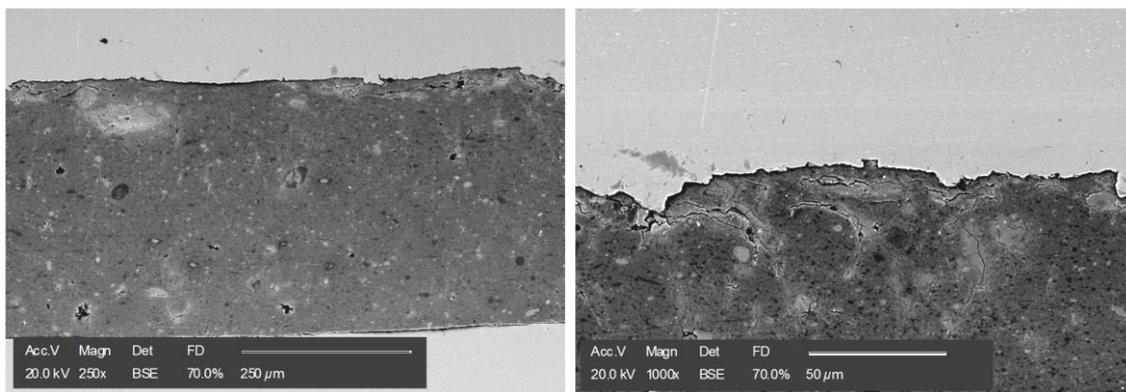
Figura 5.33. Fotomicrografia da interface do compósito aço/fosfato/adesivo estrutural monocomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.



(a)

(b)

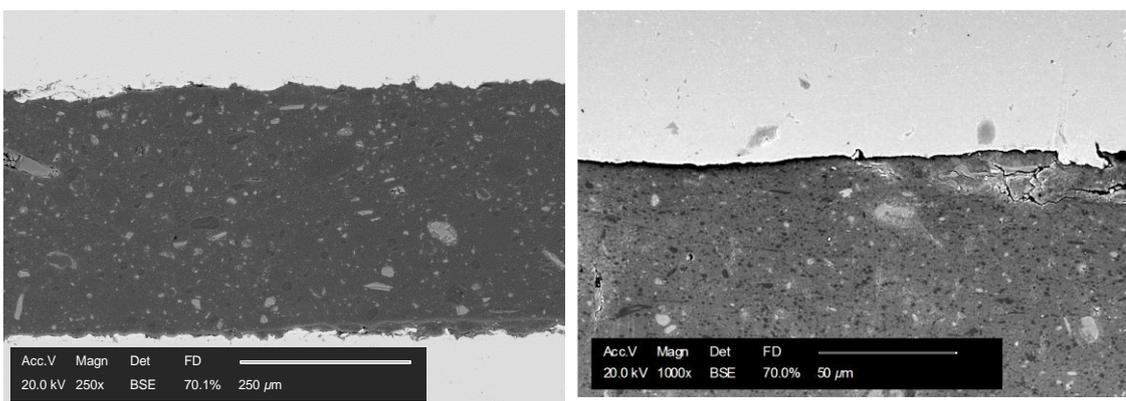
Figura 5.34. Fotomicrografia da interface do compósito aço/zinco+fosfato/adesivo estrutural monocomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.



(a)

(b)

Figura 5.35. Fotomicrografia da interface do compósito alumínio/adesivo estrutural monocomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.



(a)

(b)

Figura 5.36. Fotomicrografia da interface do compósito aço/adesivo estrutural bicomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

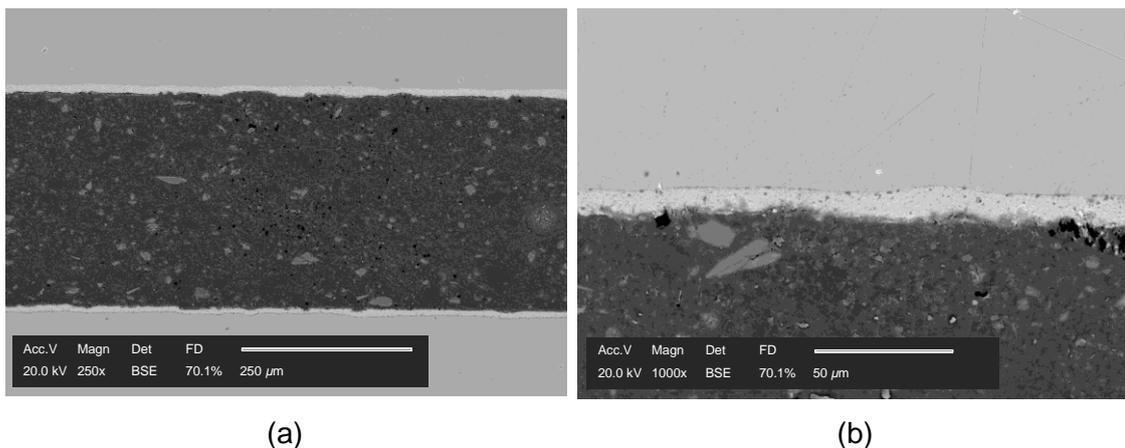


Figura 5.37. Fotomicrografia da interface do compósito aço/zinco/adeseivo estrutural bicomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

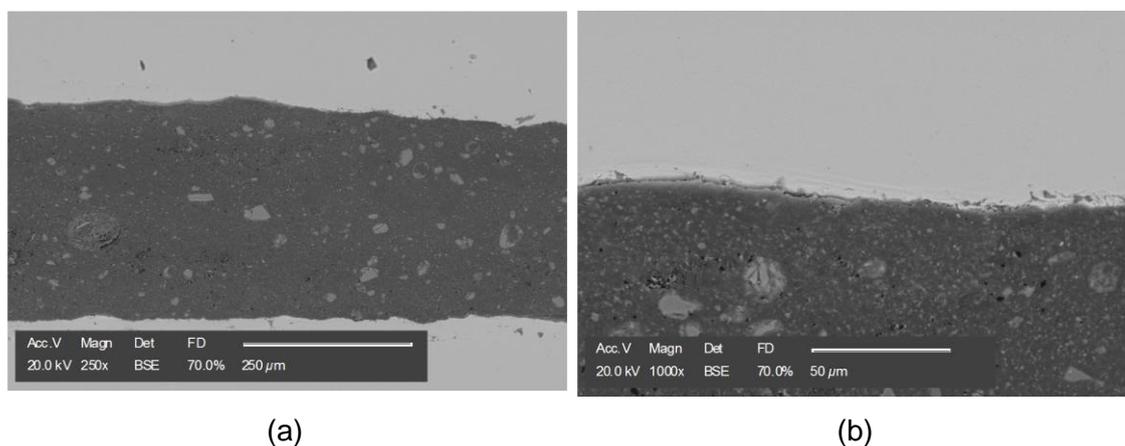


Figura 5.38. Fotomicrografia da interface do compósito aço/fosfato/adeseivo estrutural bicomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

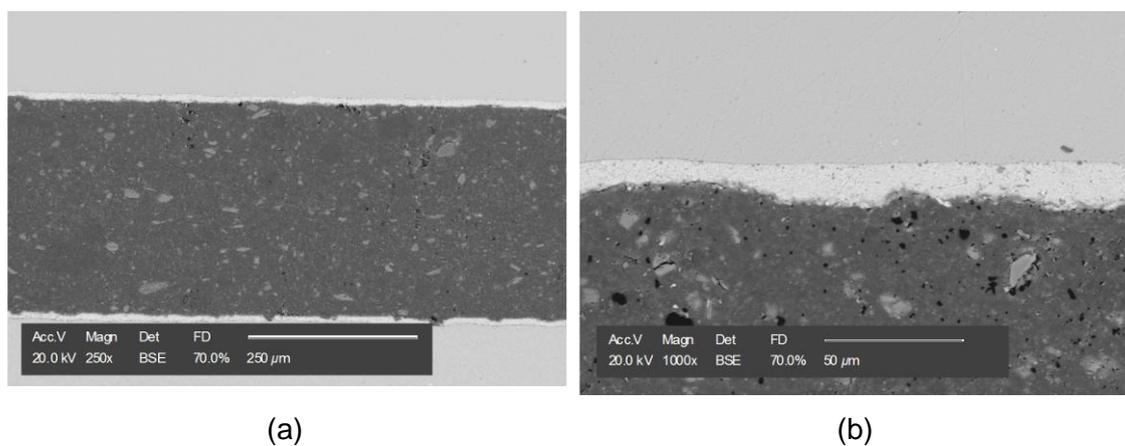


Figura 5.39. Fotomicrografia da interface do compósito aço/zinco+fosfato/adeseivo estrutural bicomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

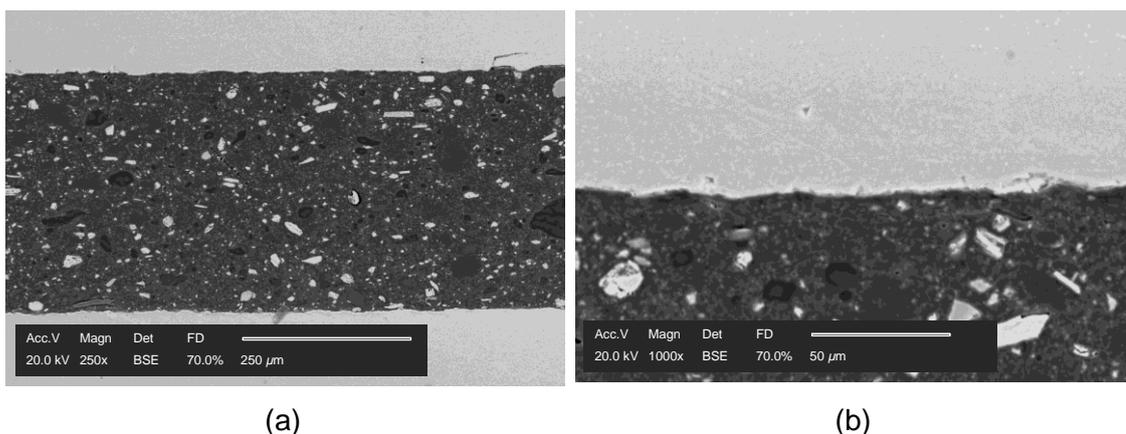


Figura 5.40. Fotomicrografia da interface do composto alumínio/adesivo estrutural bicomponente, com aumento de: (a) 250X e (b) 1000X.

Nas fotomicrografias são observadas regiões mais claras e mais escuras. O contraste destas regiões ocorre em função da variação da composição química dos materiais, uma vez que foi utilizado nas análises um detector BSE. Quanto maior a massa atômica dos átomos que constituem a região mais clara será a cor observada. E, quanto menor a massa atômica dos átomos que constituem a região mais escura será a cor observada.

As regiões mais claras constituem os metais e estão localizadas nas regiões superiores e inferiores de cada fotomicrografia com ampliação de 250X e, na região superior das fotomicrografias com ampliação de 1000X.

As regiões mais escuras são os adesivos estruturais, que estão entre os metais, nas fotomicrografias com ampliação de 250X, e na parte inferior, nas fotomicrografias com ampliação de 1000X. Pontos claros desuniformes são observados em ambos adesivos estruturais. Esses pontos são provavelmente as cargas inorgânicas, que não se decompõem em temperaturas inferiores a 800°C, como observado na TG.

O recobrimento fosfato, neste corte, não foi possível ser avaliado. A camada de fosfato apresenta pequena espessura e os substratos com fosfato são os que apresentam maior tensão superficial e rugosidades. Desta forma, os adesivos molham bem a superfície, cobrindo adequadamente toda área e dificultando a observação do recobrimento que pode, inclusive, não se distinguir, nesta análise, das cargas inorgânicas dos adesivos.

O recobrimento zinco é observado como uma faixa mais clara sobre o aço. Não foi observado descontinuidade na linha de interface entre este recobrimento e o metal em nenhum dos compósitos que possui este revestimento.

Os compósitos com adesivo estrutural monocomponente apresentaram, em geral, mais descontinuidades em relação aos compósitos com adesivo estrutural bicomponente. Isto era esperado, uma vez que para simular o processo de fabricação das partes móveis as chapas metálicas foram utilizadas conforme recebidas, sem nenhuma preparação superficial, o que permitiu a permanência de óleos residuais do processo de laminação que prejudicam a adesão, principalmente, nas colagens com adesivo monocomponente, que não é capaz de absorver/atacar estes óleos como o adesivo bicomponente, que possui em sua formulação ácido acrílico e dióxido de titânio.

No compósito aço/adesivo estrutural monocomponente, Figura 5.31, foram observadas menor quantidade de descontinuidade em relação ao compósito aço/zinco/adesivo estrutural monocomponente, Figura 5.32. O substrato com zinco possui menor rugosidade quando comparado ao aço sem recobrimento, fator que prejudica a adesão mecânica.

Ao adicionar fosfato na superfície ocorre um aumento significativo na tensão superficial e na área de contato. Nos compósitos aço/fosfato/adesivo estrutural monocomponente, Figura 5.33, e aço/zinco+fosfato/adesivo estrutural monocomponente, Figura 5.34, houve uma redução de descontinuidade quando comparado com os compósitos sem fosfato.

Nos compósitos alumínio/adesivo estrutural monocomponente e bicomponente, Figura 5.35 e Figura 5.40, foram observadas descontinuidades. O alumínio possui tensão superficial muito baixa, que dificulta a molhabilidade e interação adesivo-substrato prejudicando a adesão.

Não foram observadas descontinuidades significativas dos compósitos aço/recobrimento/adesivo estrutural bicomponente, Figura 5.36 a Figura 5.39. Como discutido anteriormente, adesivos acrílicos possuem a capacidade de absorver/atacar óleos residuais da superfície, melhorando a adesão do compósito.

#### 5.4.2. Espectroscopia dispersiva de energia

Análises de EDS em regiões ao longo de uma linha transversal a linha de colagem foram feitas para avaliar a variação de composição nos compósitos metal/recobrimento/adeseivo estrutural estudados, Figura 5.41 a Figura 5.50. Os principais elementos encontrados foram listados na Tabela 5.10 a Tabela 5.19 em ordem decrescente de intensidade do pico.

Os compósitos aço/adeseivo estrutural monocomponente, Figura 5.41, e aço/zinco/adeseivo estrutural monocomponente, Figura 5.42, apresentaram mudança de composição brusca entre as fases substrato-adeseivo, acompanhada de espaços vazios, indicando descontinuidade. Os demais compósitos, Figura 5.43 a Figura 5.50, apresentam mudança gradual de composição evidenciando a interação entre as fases.

Em todos os compósitos que possuem o zinco como recobrimento – Figura 5.42, Figura 5.44, Figura 5.47 e Figura 5.49 – foi observado variação gradual de composição na interface aço-zinco. O aço recoberto com zinco (Zn) apresenta um aumento significativo na intensidade do pico de alumínio (Al) na interface aço-zinco. Isto ocorre porque o recobrimento utilizado para a galvanização é uma liga Zn-Al e o alumínio desta liga migra para a superfície do aço. (MIRANDA, 2007)

A camada de fosfato, dos compósitos que possuem fosfato como recobrimento – Figura 5.43, Figura 5.44, Figura 5.48 e Figura 5.49 –, não foi observada através da MEV como uma camada bem definida, porém por EDS foi possível identificar sua presença através do elemento fósforo (P).

Nos compósitos aço/adeseivo estrutural monocomponente, Figura 5.41, e aço/fosfato/adeseivo estrutural monocomponente, Figura 5.43, foi observado a presença de alumínio no substrato. Este alumínio pode ser um contaminante, resíduo da alumina utilizado em suspensão para o polimento metalográfico.

Picos referentes ao ouro (Au) foram observados em todos os espectros e EDS. A presença deste elemento é resultado dos procedimentos de preparação das amostras, onde uma fina camada de ouro foi depositada na superfície.

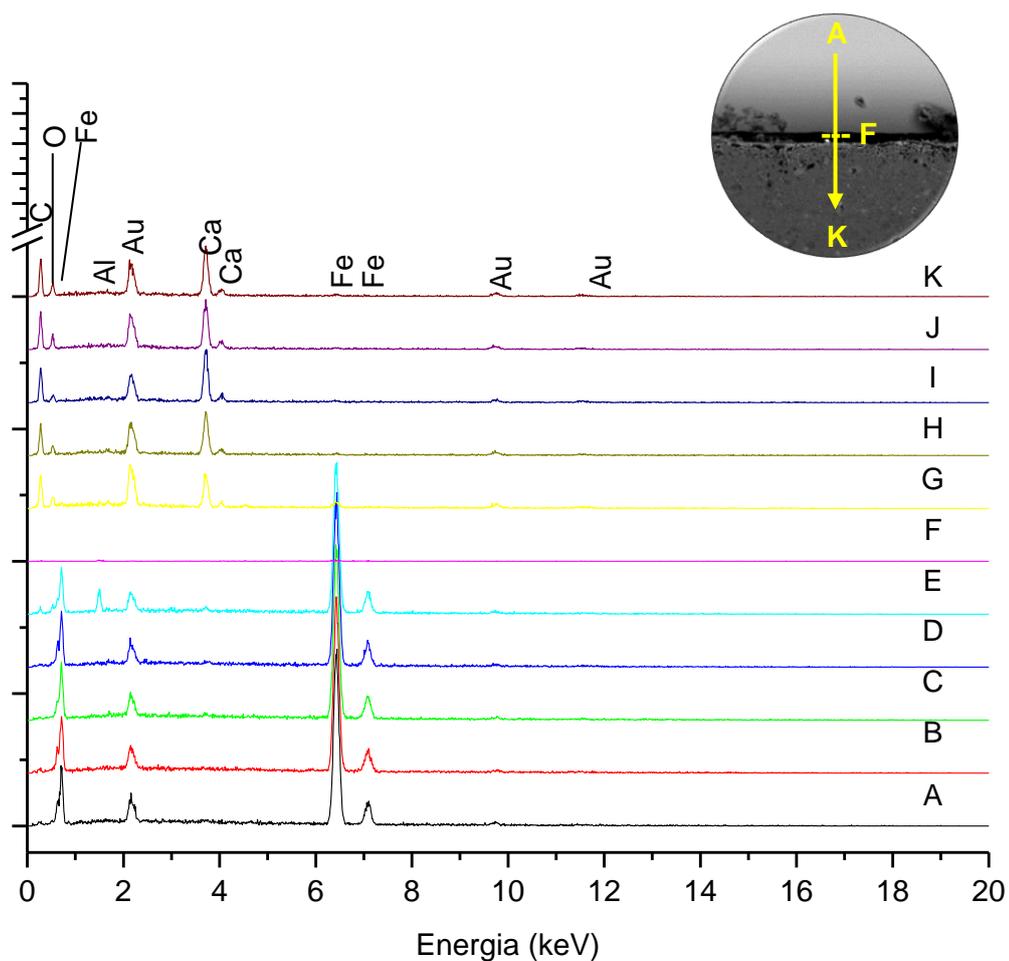


Figura 5.41. Espectros de EDS do compósito Aço/Adesivo monocomponente.

Tabela 5.10. Composição química das regiões do compósito Aço/Adesivo estrutural monocomponente.

Regiões	Elementos			
	1	2	3	4
A	Fe	(Au)		
B	Fe	(Au)		
C	Fe	(Au)		
D	Fe	(Au)		
E	Fe	Al	(Au)	
F	(Au)			
G	C	O	(Au)	
H	Ca	C	O	(Au)
I	Ca	C	O	(Au)
J	Ca	C	O	(Au)
K	Ca	C	O	(Au)

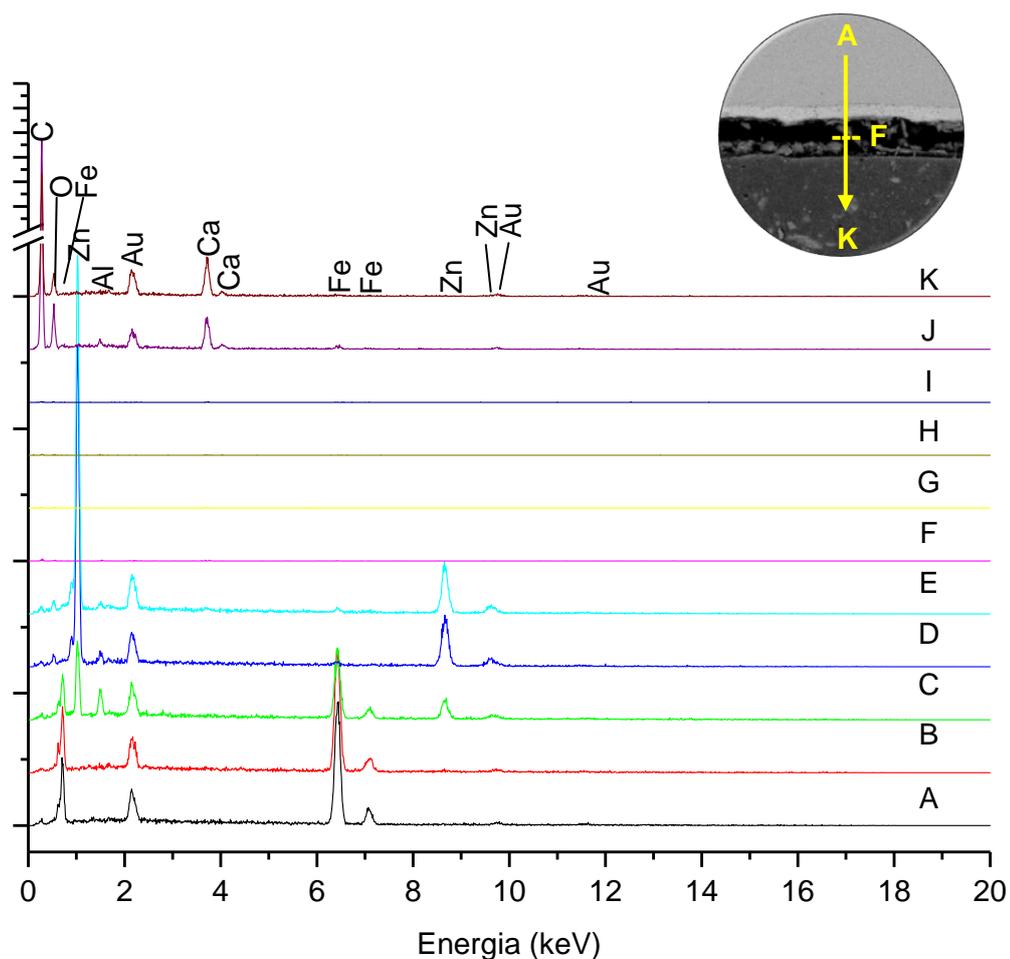


Figura 5.42. Espectros de EDS do compósito Aço/Zinco/Adesivo monocomponente.

Tabela 5.11. Composição química das regiões do compósito Aço/Zinco/Adesivo estrutural monocomponente.

Regiões	Elementos			
	1	2	3	4
A	Fe	(Au)		
B	Fe	(Au)		
C	Zn	Fe	Al	(Au)
D	Zn	Al	(Au)	
E	Zn	Al	(Au)	
F	(Au)			
G	(Au)			
H	(Au)			
I	(Au)			
J	C	O	Ca	(Au)
K	C	O	Ca	(Au)

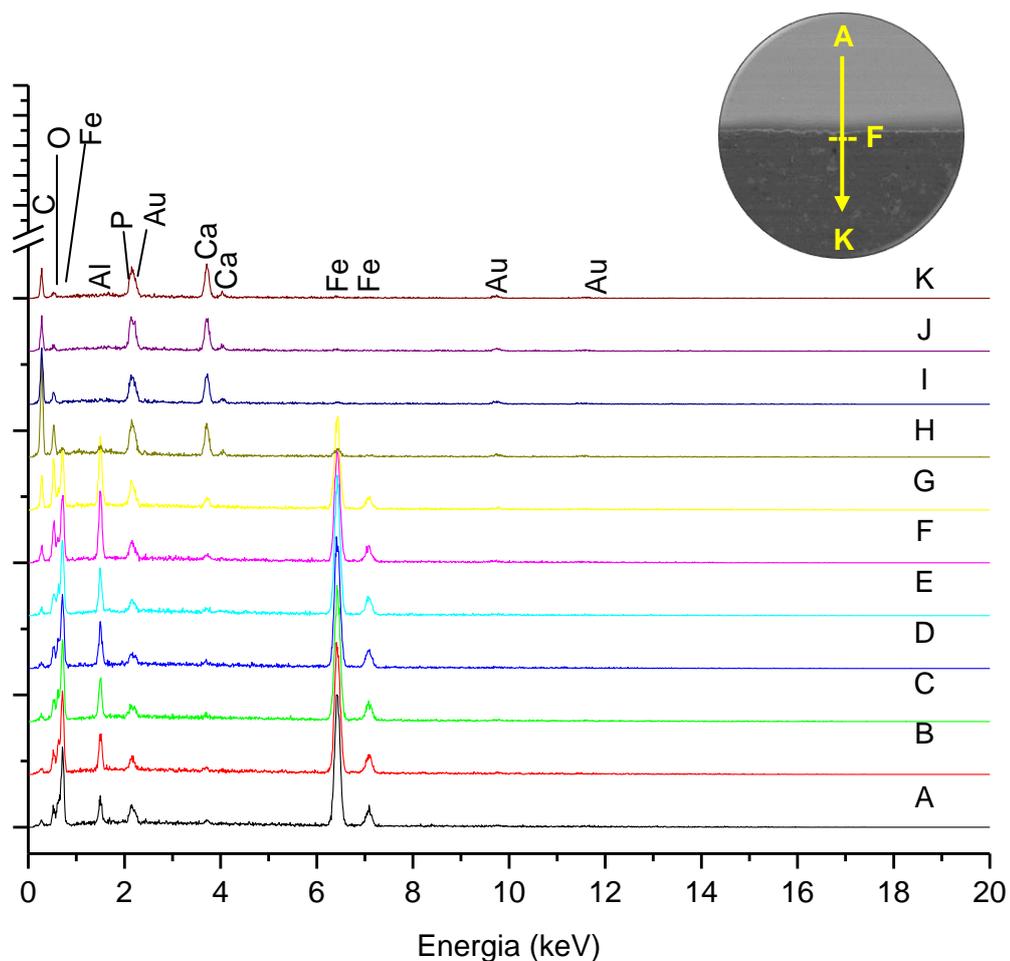


Figura 5.43. Espectros de EDS do compósito Aço/Fosfato/Adesivo monocomponente.

Tabela 5.12. Composição química das regiões do compósito Aço/Fosfato/Adesivo estrutural monocomponente.

Regiões	Elementos					
	1	2	3	4	5	6
A	Fe	Al	(Au)			
B	Fe	Al	(Au)			
C	Fe	Al	(Au)			
D	Fe	Al	(Au)			
E	Fe	Al	(Au)			
F	Fe	Al	O	C	Ca	(Au)
G	Fe	Al	O	C	Ca	(Au)
H	Ca	P	C	O	Fe	(Au)
I	Ca	P	C	O	(Au)	
J	Ca	P	C	O	(Au)	
K	Ca	C	O	(Au)		

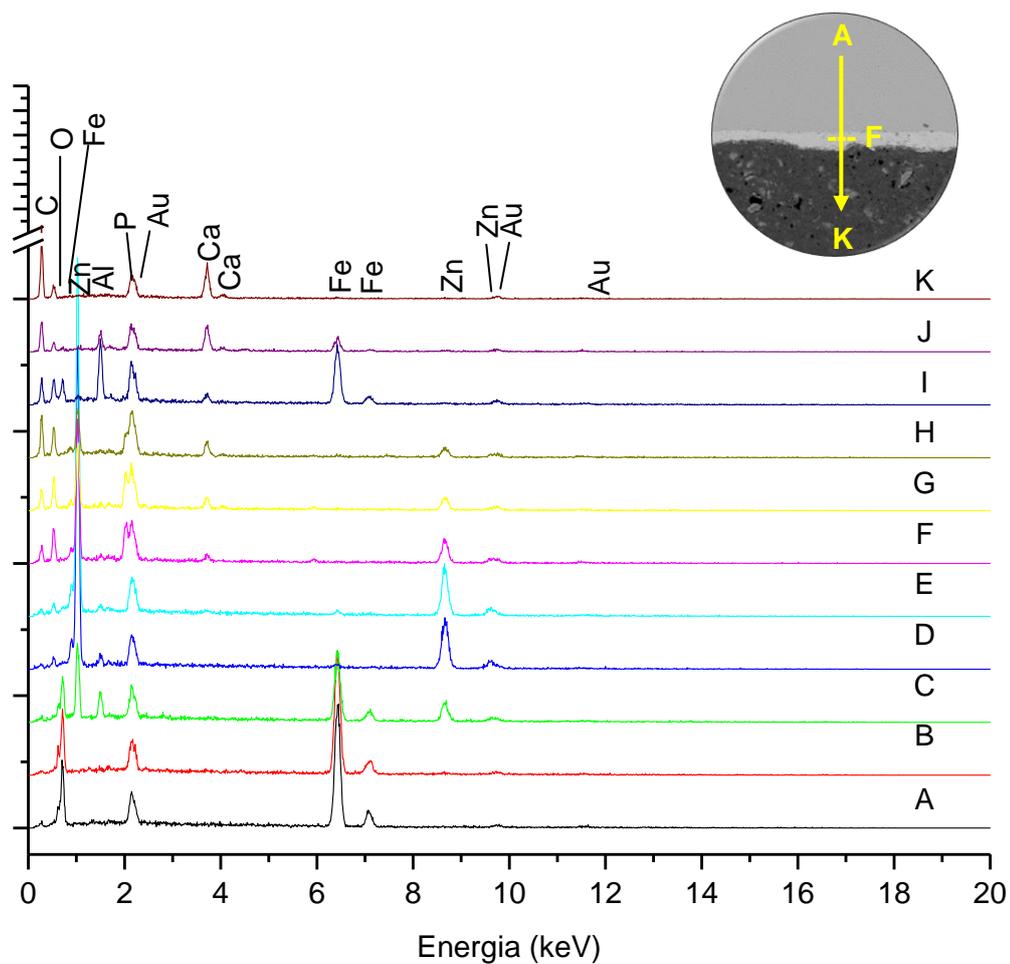


Figura 5.44. Espectros de EDS do compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo monocomponente.

Tabela 5.13. Composição química das regiões do compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo estrutural monocomponente.

Regiões	Elementos						
	1	2	3	4	5	6	7
A	Fe	(Au)					
B	Fe	(Au)					
C	Fe	Zn	Al	(Au)			
D	Zn	Al	(Au)				
E	Zn	Al	P	O	C	(Au)	
F	Zn	P	O	C	Al	Ca	(Au)
G	Zn	P	O	C	Ca	Al	(Au)
H	P	Zn	C	O	Ca	Al	(Au)
I	Fe	Al	P	C	O	Ca	(Au)
J	P	Ca	C	O	Al	(Au)	
K	C	Ca	O	(Au)			

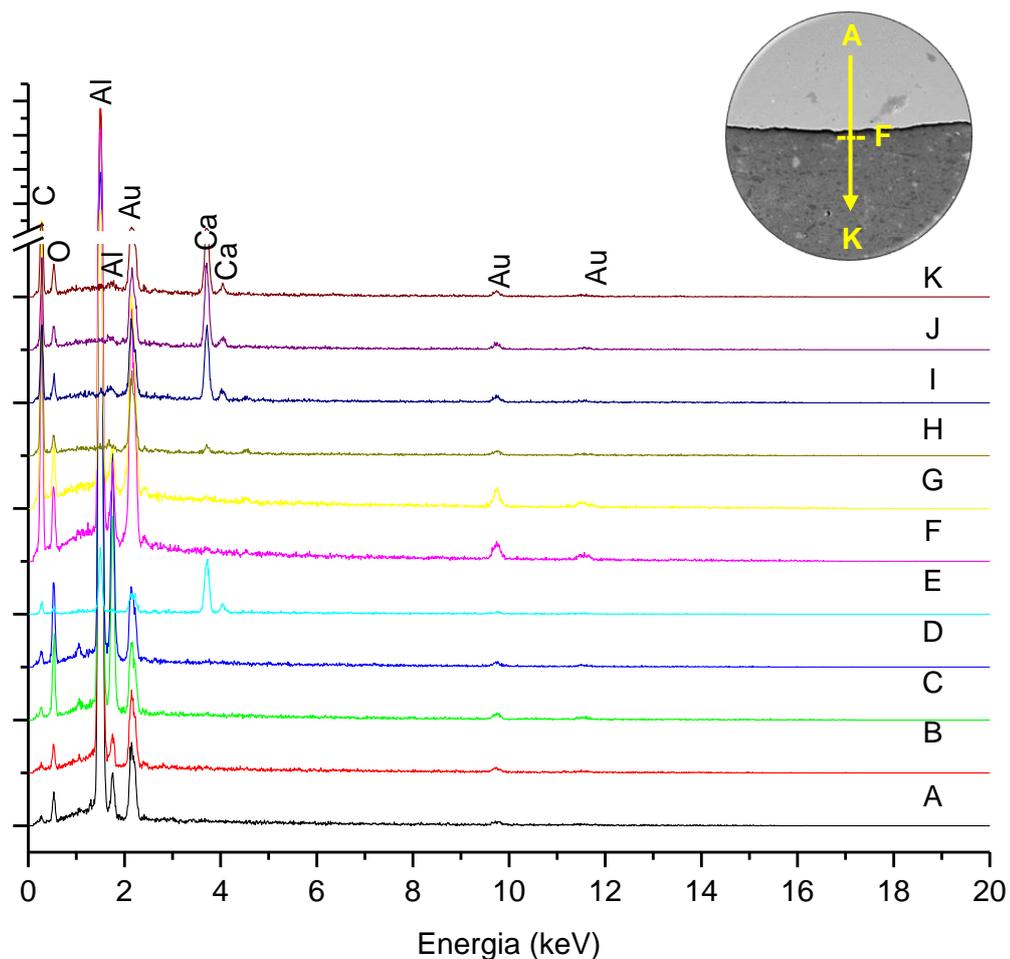


Figura 5.45. Espectros de EDS do compósito Alumínio/Adesivo monocomponente.

Tabela 5.14. Composição química das regiões do compósito Alumínio/Adesivo estrutural monocomponente.

Regiões	Elementos				
	1	2	3	4	5
A	Al	O	(Au)		
B	Al	O	(Au)		
C	Al	O	(Au)		
D	Al	O	(Au)		
E	Al	Ca	O	(Au)	
F	Al	C	O	(Au)	
G	Al	C	O	(Au)	
H	C	O	Ca	(Au)	
I	C	O	Ca	(Au)	
J	C	O	Ca	(Au)	
K	C	O	Ca	Al	(Au)

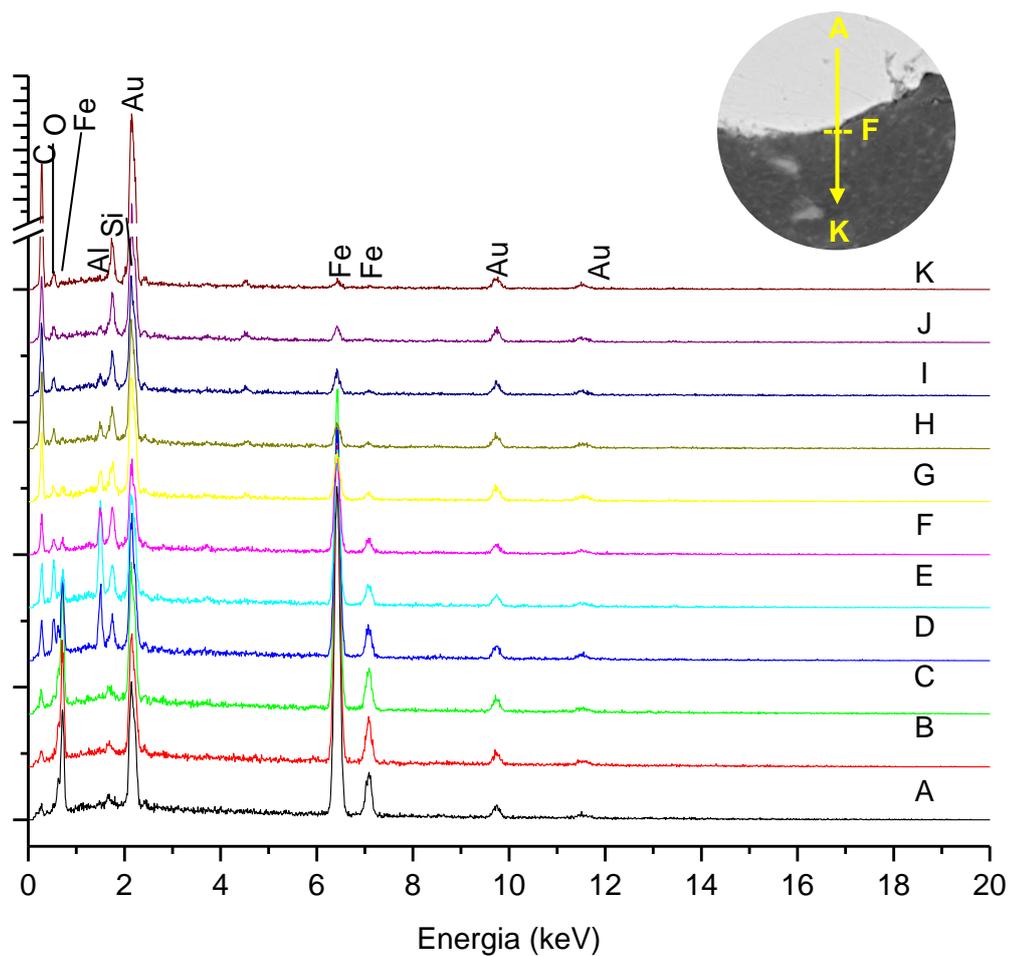


Figura 5.46. Espectros de EDS do compósito Aço/Adesivo bicomponente.

Tabela 5.15. Composição química das regiões do compósito Aço/Adesivo estrutural bicomponente.

Regiões	Elementos					
	1	2	3	4	5	6
A	Fe	(Au)				
B	Fe	(Au)				
C	Fe	C	Si	(Au)		
D	Fe	O	C	Al	Si	(Au)
E	Fe	Al	Si	O	C	(Au)
F	Fe	Al	Si	O	C	(Au)
G	C	O	Fe	Si	Al	(Au)
H	C	O	Si	Al	Fe	(Au)
I	C	Si	O	Fe	Al	(Au)
J	C	Si	O	Al	(Au)	
K	C	O	Si	Al	(Au)	

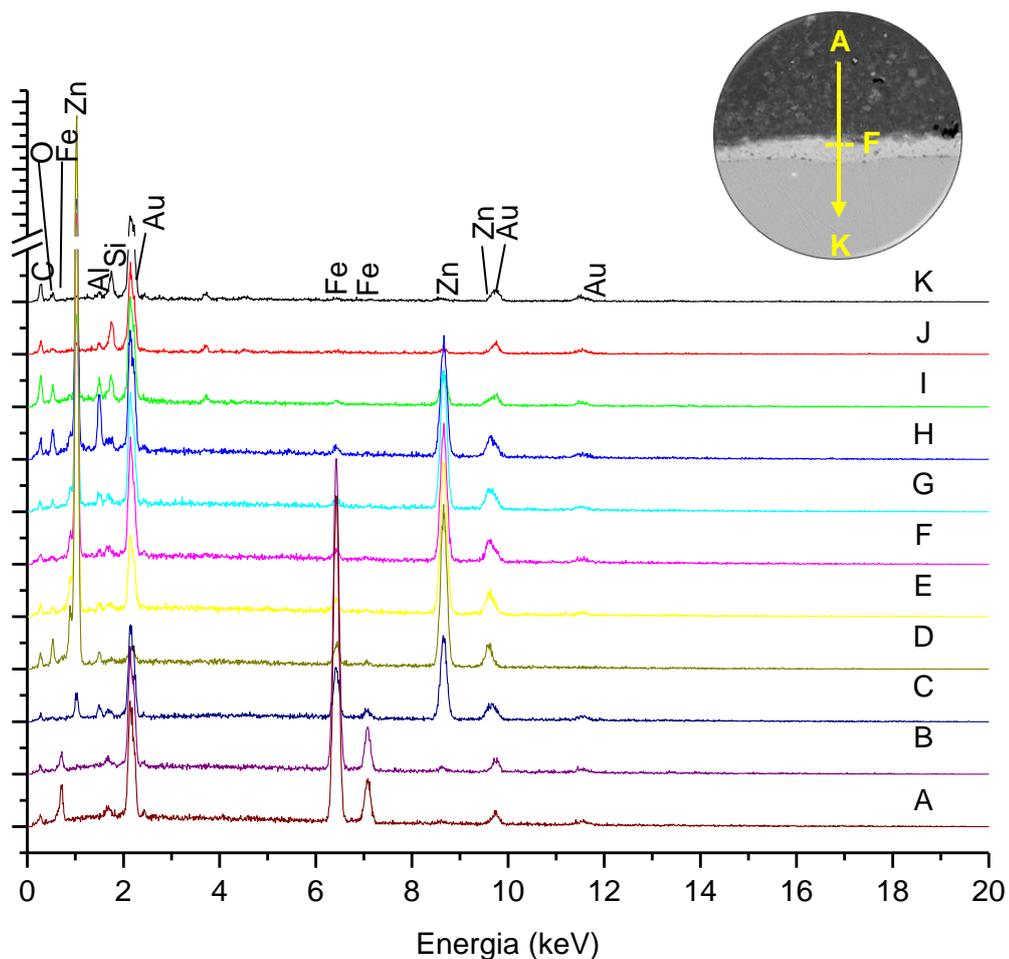


Figura 5.47. Espectros de EDS do compósito Aço/Zinco/Adesivo bicomponente.

Tabela 5.16. Composição química das regiões do compósito Aço/Adesivo estrutural bicomponente.

Regiões	Elementos					
	1	2	3	4	5	6
A	Fe	(Au)				
B	Fe	(Au)				
C	Fe	Zn	Al	(Au)		
D	Zn	C	O	Al	Fe	(Au)
E	Zn	C	O	Al	(Au)	
F	Zn	Al	C	O	Si	(Au)
G	Zn	C	O	Al	Si	(Au)
H	Zn	Al	O	C	Si	(Au)
I	Zn	C	O	Si	Al	(Au)
J	Si	C	O	Al	(Au)	
K	Si	C	O	Al	(Au)	

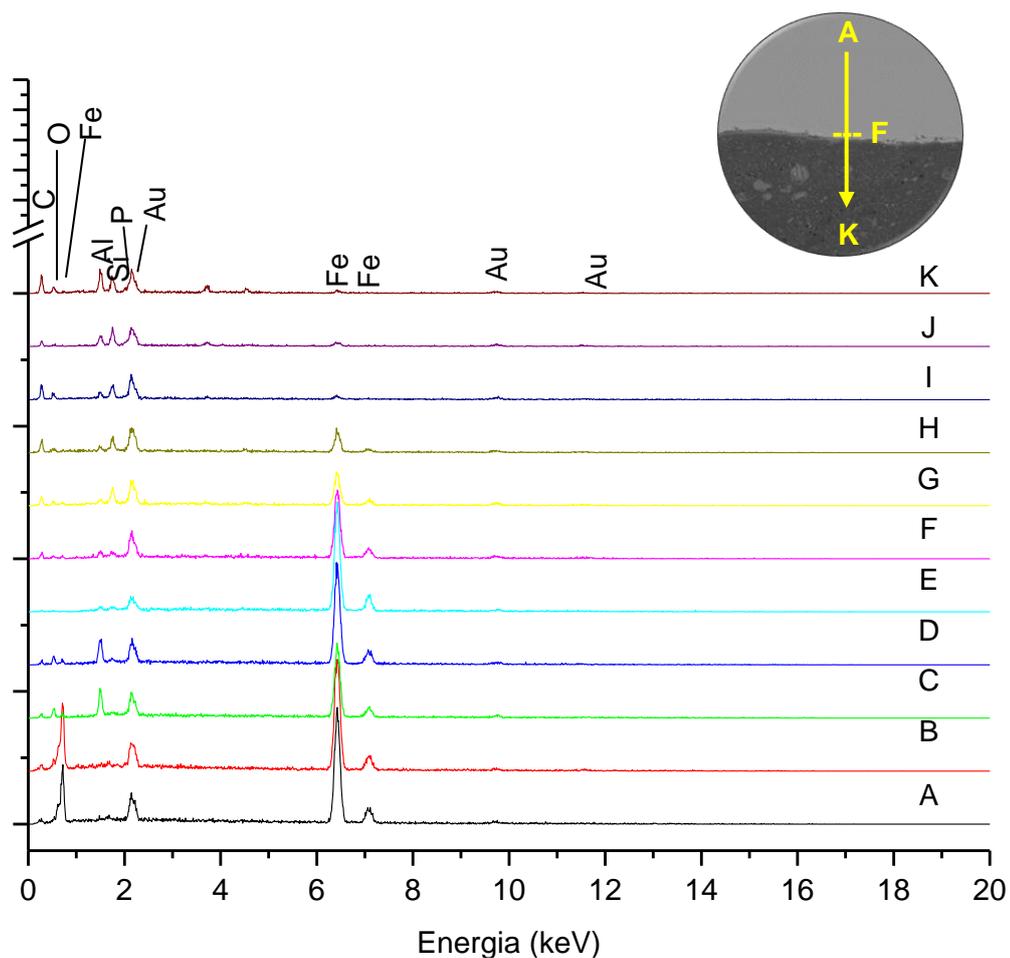


Figura 5.48. Espectros de EDS do compósito Aço/Fosfato/Adesivo bicomponente.

Tabela 5.17. Composição química das regiões do compósito Aço/Fosfato/Adesivo estrutural bicomponente.

Regiões	Elementos						
	1	2	3	4	5	6	7
A	Fe	(Au)					
B	Fe	(Au)					
C	Fe	Al	O	C	(Au)		
D	Fe	Al	O	C	(Au)		
E	Fe	C	O	(Au)			
F	Fe	P	C	O	(Au)		
G	Fe	P	Si	C	O	Al	(Au)
H	P	Fe	C	O	Si	Al	(Au)
I	P	C	O	Si	Al	(Au)	
J	P	Si	C	O	Al	(Au)	
K	C	Al	Si	O	(Au)		

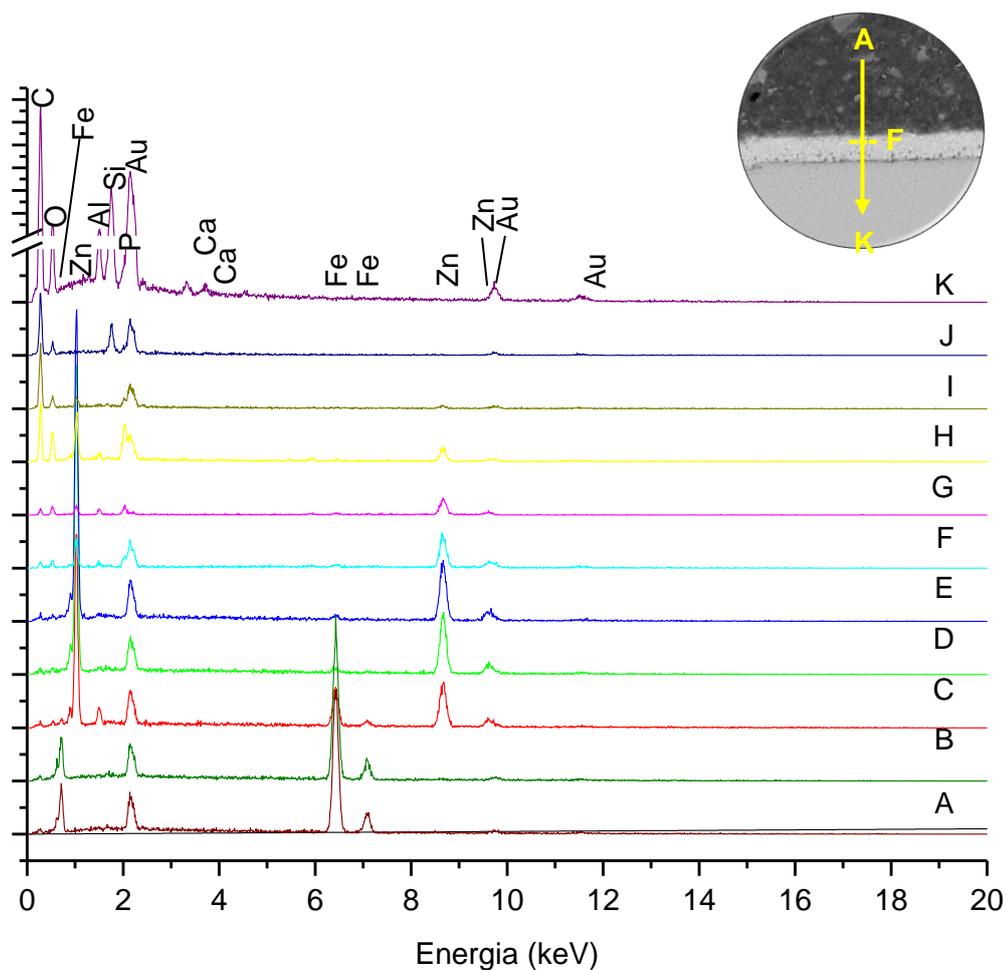


Figura 5.49. Espectros de EDS do compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo bicomponente.

Tabela 5.18. Composição química das regiões do compósito Aço/Zinco+Fosfato/Adesivo estrutural bicomponente.

Regiões	Elementos						
	1	2	3	4	5	6	7
A	Fe	(Au)					
B	Fe	(Au)					
C	Zn	Al	Fe	(Au)			
D	Zn	Al	(Au)				
E	Zn	Al	(Au)				
F	Zn	Al	O	C	(Au)		
G	Zn	Al	O	C	(Au)		
H	C	O	Zn	P	Al	Si	(Au)
I	C	O	P	Zn	Al	Si	(Au)
J	C	O	P	Si	(Au)		
K	C	O	Si	Al	Ca	(Au)	

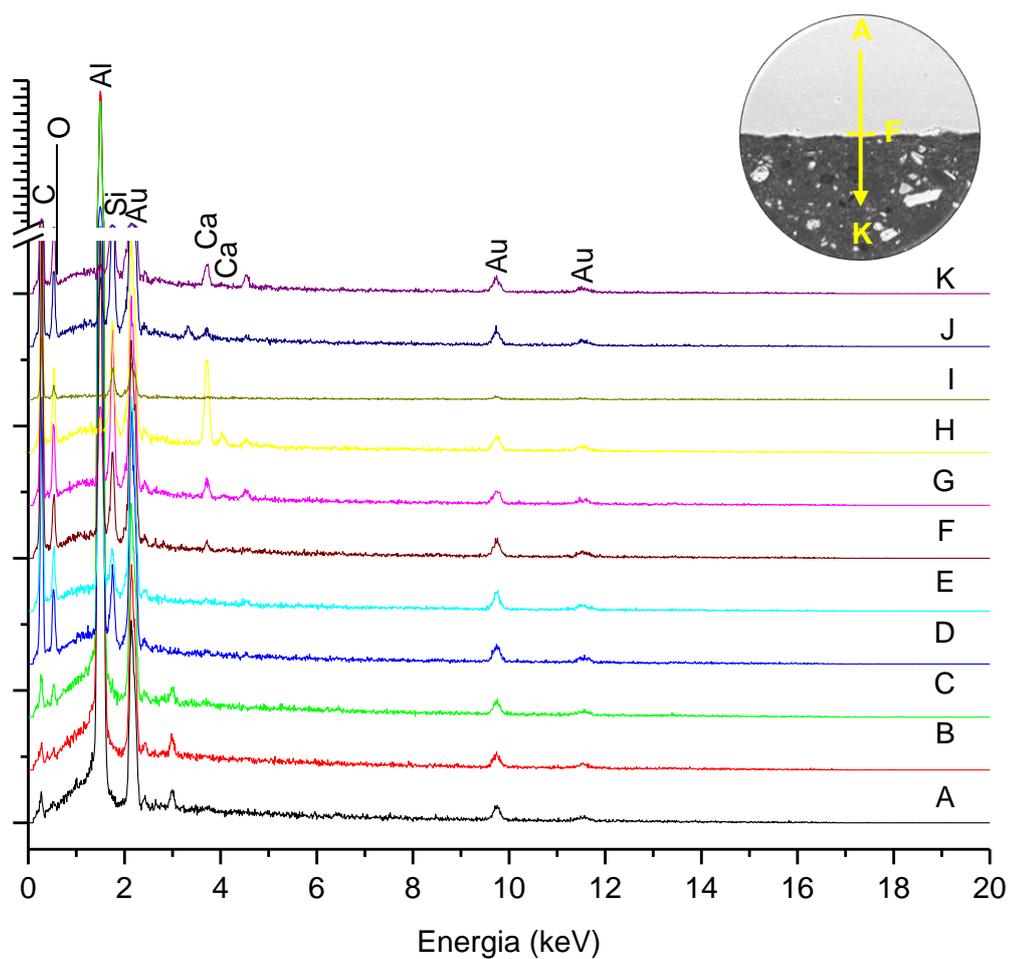


Figura 5.50. Espectros de EDS do composto Alumínio/Adesivo bicomponente.

Tabela 5.19. Composição química das regiões do composto Alumínio/Adesivo estrutural bicomponente.

Regiões	Elementos					
	1	2	3	4	5	6
A	Al	(Au)				
B	Al	(Au)				
C	Al	C	O	(Au)		
D	Al	C	O	Si	(Au)	
E	Al	C	O	Si	(Au)	
F	Al	C	O	Si	Ca	(Au)
G	Al	C	O	Si	Ca	(Au)
H	C	O	Si	Ca	(Au)	
I	C	O	Si	(Au)		
J	C	O	Si	Ca	(Au)	
K	C	O	Si	Ca	(Au)	

## 5.5. Comportamento mecânico e ensaios de durabilidade dos compósitos

### 5.5.1. Resistência ao cisalhamento antes e após intempéries

Ensaio de cisalhamento antes e após névoa salina, em juntas coladas com adesivo estrutural monocomponente e bicomponente, foram realizados para determinar a resistência ao cisalhamento e a intempéries destas juntas, Tabela 5.20.

Tabela 5.20. Resultados de tensão de cisalhamento antes e após intempéries.

Compósito	Cisalhamento		Cisalhamento após névoa salina	
	Resistência (MPa)	Falha*	Resistência (MPa)	Falha*
A-M	7,93 ± 0,36	10%FA 90%FC	5,73 ± 0,65	100%FA
AZ-M	6,63 ± 0,35	70%FA 30%FC	5,14 ± 0,26	100%FA
AF-M	7,97 ± 0,72	5%FA 95%FC	5,32 ± 0,72	100%FA
AZF-M	7,67 ± 0,92	5%FA 95%FC	5,22 ± 0,67	100%FA
AI-M	5,19 ± 0,27	80%FA 20%FC	4,32 ± 0,49	100%FA
A-B	13,60 ± 0,97	100%FC	9,89 ± 0,21	10%FA 90%FC
AZ-B	13,07 ± 0,56	100%FC	11,2 ± 0,40	12%FA 88%FC
AF-B	13,14 ± 0,24	100%FC	9,77 ± 0,63	20%FA 80%FC
AZF-B	13,37 ± 0,31	100%FC	9,16 ± 0,31	16%FA 84%FC
AI-B	11,98 ± 0,95	12%FA 88%FC	11,09 ± 0,87	26%FA 74%FC

\*FA=Falha adesiva / FC=Falha coesiva do adesivo

O ensaio de cisalhamento, antes do envelhecimento, das juntas coladas com o adesivo estrutural monocomponente apresentou falha predominantemente coesiva do adesivo, com exceção dos testes realizados com o substrato aço/zinco (AZ-M) e alumínio (AI-M) que apresentaram predominância de falha adesiva. Os valores obtidos nos ensaios que apresentaram falha coesiva são similares, pois esta falha está associada às forças intermoleculares do adesivo (SILVA, 2007; COLMYN, 1997). Os valores obtidos nos ensaios que apresentaram falha adesiva foram inferiores aos demais, indicando que, nesta situação, a força limitante da junta é a força de adesão, resultante das interações entre o adesivo e o substrato (SILVA, 2007; COLMYN, 1997).

A falha adesiva com resistência maior no compósito AZ-M indica que a força de adesão formada entre zinco-adesivo é maior que a força de adesão entre alumínio-adesivo, originada no compósito AI-M. A interação recobrimento adesivo, no compósito AZ-M, pode ter sido prejudicada pela presença de óleo residual do processo de laminação do aço ou óleo protetivo, uma vez em que, para simular o processo os substratos não foram desengraxados antes da aplicação do adesivo e, o adesivo de matriz epoxídica, diferente do adesivo de matriz acrílica, não apresenta capacidade de absorver o óleo, que pode prejudicar na adesão (PACKHAM, 2005; PIZZI, 2003). A falha adesiva no compósito AI-M pode ter sido provocada pela presença de óxido de alumínio na superfície. A oxidação do alumínio é um processo muito rápido e seu óxido não é perceptível em análise visual, além disto, a força de adesão do óxido de alumínio sobre a superfície do alumínio não é forte resultando em uma falha do corpo de prova com aspecto de falha adesiva e cargas baixas.

O ensaio de cisalhamento, antes do envelhecimento, das juntas coladas com o adesivo estrutural bicomponente apresentou modo de falha predominantemente coesiva do adesivo. Os valores obtidos são similares nos diferentes compósitos avaliados, uma vez em que a falha coesiva do adesivo está associada às forças intermoleculares do adesivo (SILVA, 2007; COLMYN, 1997).

O envelhecimento em névoa salina reduz o desempenho mecânico do adesivo e prejudica a adesão. Após o envelhecimento a força de coesão do adesivo teve redução, os valores de resistência ao cisalhamento nos compósitos com predominância de falha coesiva do adesivo foram menores que os valores antes do envelhecimento, isto indica que os adesivos estruturais sofrem degradam quando expostos a névoa salina. Observou-se também, que a adesão foi afetada, uma vez em que foi observado o aumento de registros de falha adesiva. A redução da adesão pode estar relacionada a diferentes fatores: degradação do adesivo ou degradação da superfície do zinco, fosfato ou aço.

O adesivo monocomponente perdeu aproximadamente 30% de desempenho ao cisalhamento após ser submetido ao ensaio de névoa salina e o adesivo bicomponente perdeu 25% de seu desempenho.

Ensaio complementares de envelhecimento foram realizados, Tabela 5.21. Estes ensaios avaliam a resistência dos compósitos ao calor e umidade.

Tabela 5.21. Tensão de cisalhamento após envelhecimento por umidade e calor.

Compósito	Cisalhamento após umidade		Cisalhamento após calor	
	Resistência (MPa)	Falha	Resistência (MPa)	Falha*
A-M	6,78 ± 0,61	15%FA 85%FC	7,23 ± 0,62	100%FC
AZ-M	6,14 ± 0,26	10%FA 90%FC	6,97 ± 0,31	5%FA 95%FC
AI-M	4,05 ± 0,31	95%FA 5%FC	5,23 ± 0,28	40FA% 60%FC
A-B	11,36 ± 0,40	100%FC	14,11 ± 0,53	100%FC
AZ-B	11,36 ± 0,40	100%FC	13,91 ± 0,36	100%FC
AI-B	6,67 ± 0,37	60%FA 40%FC	11,24 ± 0,27	10FA% 90%FC

\*FA=Falha adesiva / FC=Falha coesiva do adesivo

O envelhecimento ao calor resulta em cargas maiores de resistência ao cisalhamento para o sistema com adesivo estrutural bicomponente e melhora a adesão de ambos adesivos estudados aos substratos. O aumento dos valores de coesão do adesivo pode ser atribuído à cura total dos adesivos. O adesivo monocomponente possui matriz epoxídica e o bicomponente possui matriz híbrida, epóxi e acrílico. O epóxi necessita de elevadas temperaturas para a polimerização completa, o que melhora sua força coesiva resultando em um aumento das cargas obtidas nos ensaios mecânicos. A melhor adesão após envelhecimento ao calor também está relacionada com a resina epoxídica. Temperaturas altas melhoram a ancoragem do epóxi nos substratos metálicos (PIZZI, 2003), resultando em melhor adesão e menor incidência de falhas adesivas em ensaios de desempenho mecânico.

O envelhecimento por umidade afeta significativamente a adesão dos compósitos com substrato não ferroso (AI-M e AI-B), sendo mais agressivo, neste substrato, que o envelhecimento por névoa salina. Falhas adesivas passam a ocorrer com maior frequência. Este fato pode ser atribuído à hidratação do óxido que o alumínio possui na superfície que resulta em um produto de adesão mais fraco e maior volume, concentrando tensão na interface e tornando a junta colada mais suscetível a falhas com aspecto de adesiva, Figura 5.51 (PIZZI, 2003).

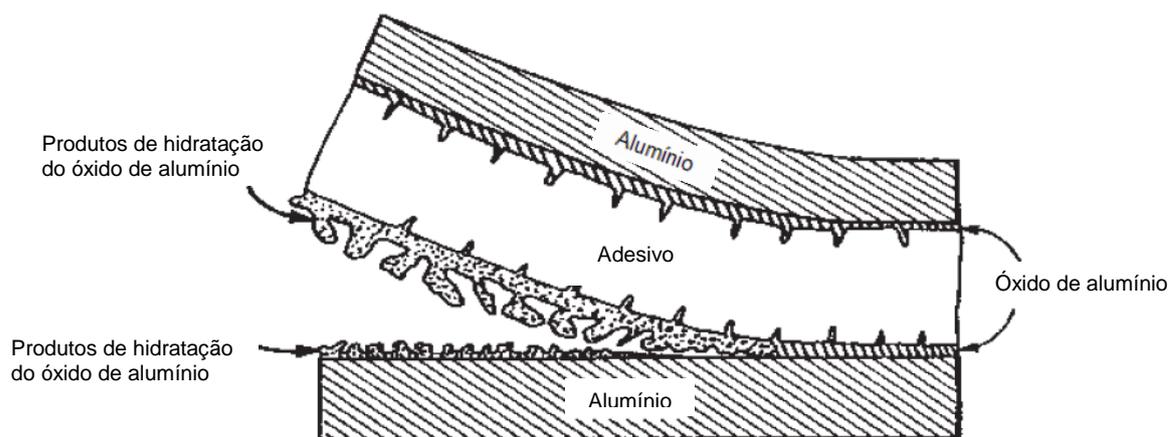


Figura 5.51. Esquema de um compósito de alumínio e adesivo, com sua superfície oxidada e os produtos de hidratação do óxido, que apresentam maior volume (Adaptado de PIZZI, 2003).

#### 5.5.2. Resistência ao cisalhamento em função do tempo de mistura das partes do adesivo estrutural bicomponente

A cura do adesivo bicomponente inicia-se no momento em que a resina entra em contato com o endurecedor. Reações de iniciação, crescimento de cadeia e finalização ocorrem até a cura total do adesivo e, variações mecânicas são observadas à medida que os polímeros e as ligações cruzadas são formados. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; PIZZI, 2003).

A variação da tensão de cisalhamento do adesivo estrutural bicomponente após a mistura da resina com o endurecedor foi descrita pela curva de tensão de cisalhamento em função do tempo do início da mistura, Figura 5.52, o tipo de falha que ocorreu em cada ponto foi listado no ANEXO D.

Variações de tensão de cisalhamento não foram observadas no início da curva. A polimerização dos adesivos acrílicos ocorre por reações de adição extremamente rápidas, para que haja tempo hábil para aplicar o adesivo e posicionar as peças é necessário à adição de agentes inibidores de cura. Esses agentes possuem reação preferencial com o iniciador/endurecedor ao invés da resina. (PACKHAN, 2005; PIZZI, 2003; SILVA, 2007) Desta forma, os polímeros acrílicos não são formados antes do consumo total do inibidor. Após o consumo deste reagente preferencial a resina acrílica passa a reagir com o iniciador/endurecedor formando os polímeros e as ligações cruzadas rapidamente. A velocidade desta reação pode ser observada pelo

rápido ganho de resistência mecânica do adesivo, evidenciada pela inclinação da curva na Figura 5.52.

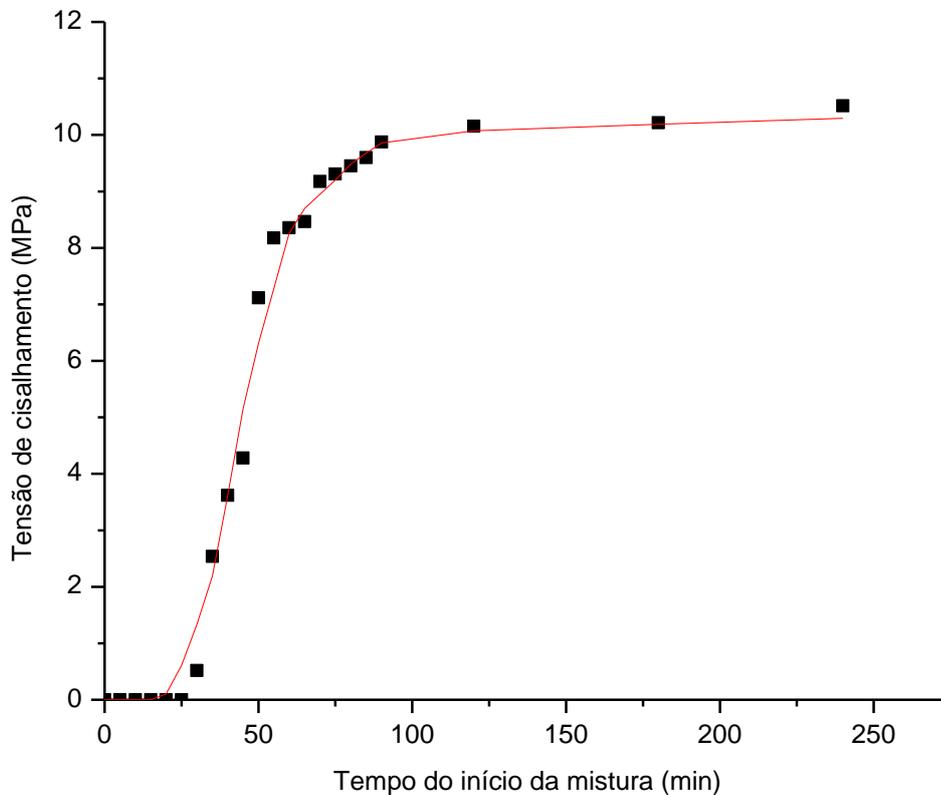


Figura 5.52. Resistência ao cisalhamento do adesivo bicomponente após a mistura de suas partes.

O adesivo deve ser aplicado e as peças a serem coladas devem ser posicionadas até 20 minutos após a mistura, este tempo é chamado de *open time* e determina o período que o agente inibidor da reação está sendo consumido e a polimerização do acrílico não se iniciou. Após 35 minutos da mistura das partes a polimerização já se iniciou e a resistência é suficiente para manipular as juntas coladas, este tempo é denominado de *handling time*. Ambos tempos mencionados acima são muito importantes e devem ser considerados ao elaborar as operações de fabricação.

### 5.5.3. Resistência ao cisalhamento em função da proporção do adesivo estrutural bicomponente

A proporção do adesivo bicomponente é uma variável que deve ser considerada em determinados processos de aplicação. Uma curva de tensão de cisalhamento em

função da proporção entre resina e endurecedor foi criada para o estudo da influência desta variação, Figura 5.53.

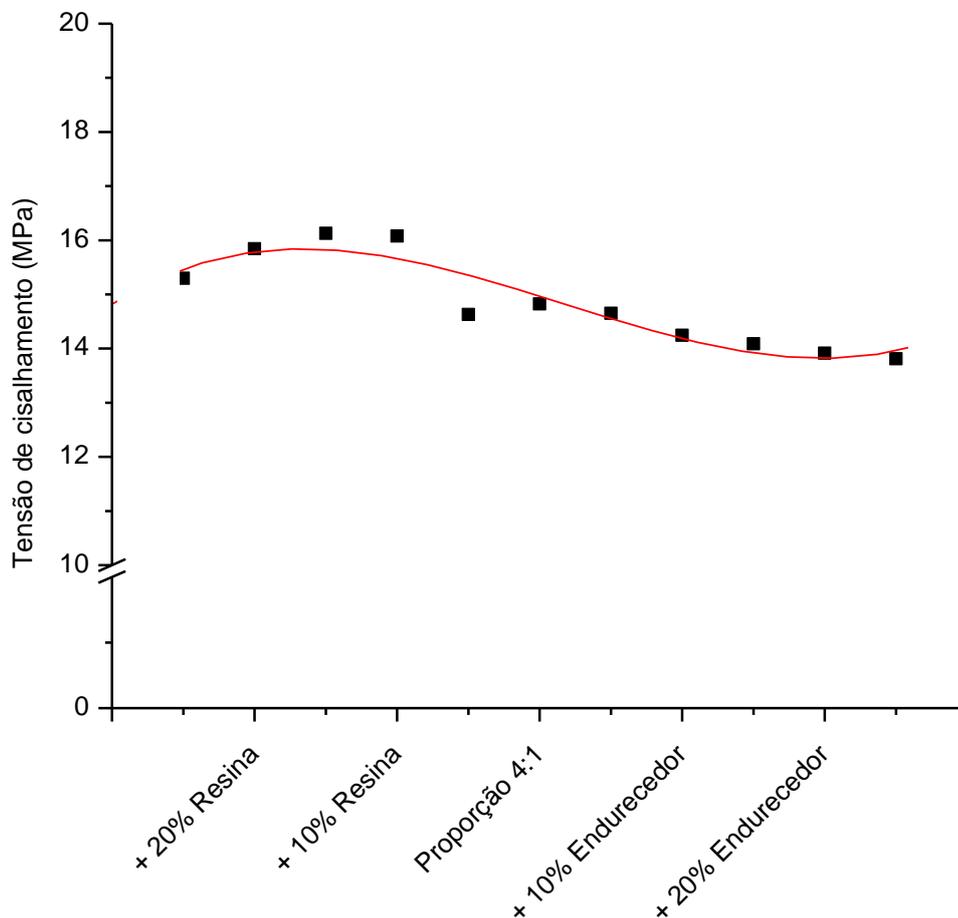


Figura 5.53. Tensão de cisalhamento do adesivo em função da variação da proporção dos componentes.

Dentro da faixa de variação avaliada a resistência ao cisalhamento torna-se maior ao aumentar a proporção de resina na mistura. Esta alteração de proporção torna a reação de cura mais lenta e possivelmente as cadeias do polímero são maiores, resultando em um material com maior resistência mecânica. Aumentar a quantidade de endurecedor na mistura torna a reação de polimerização mais rápida e a resistência ao cisalhamento praticamente não se altera. Porém, alterações de proporção de até 20% de resina ou endurecedor não alteram de forma significativa a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com o adesivo estrutural bicomponente, Figura 5.54.

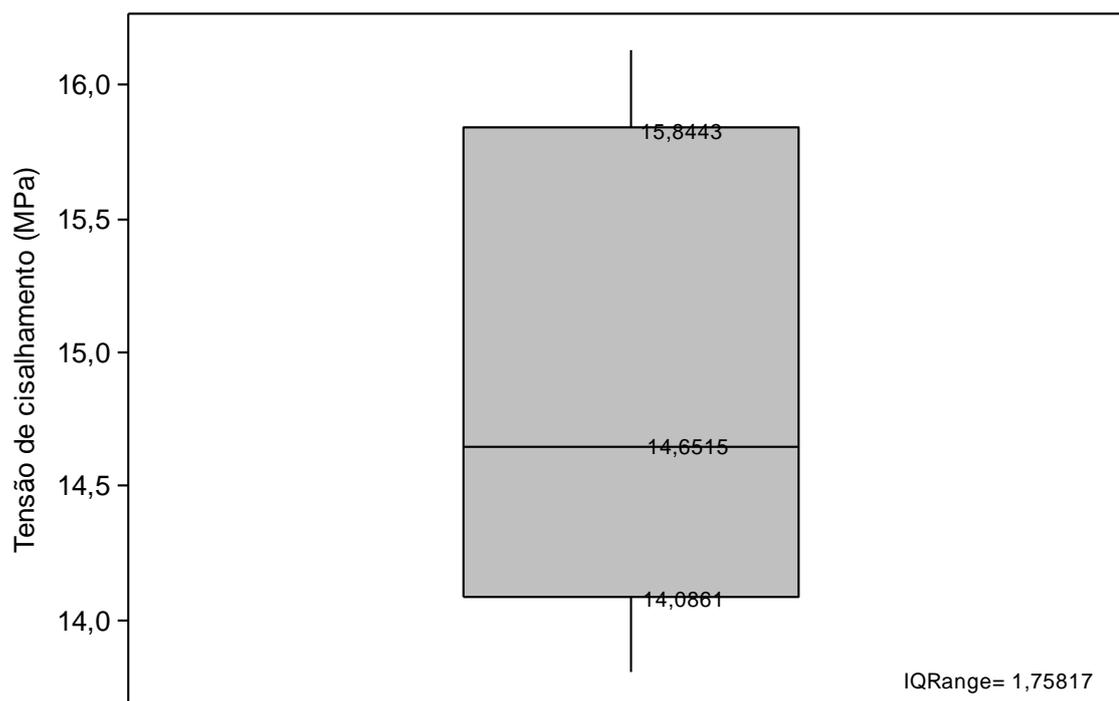


Figura 5.54. Variação na resistência ao cisalhamento ao variar a proporção da mistura de resina: endurecedor de 3,2:1 a 5:1 em volume.

#### 5.5.4. Resistência à corrosão

A resistência à corrosão dos compósitos, com substrato ferrítico, após 500h de névoa salina, foi avaliada, Figura 5.55 e Figura 5.56. Os compósitos com aço sem recobrimento apresentaram na região não recoberta pelo adesivo produto de corrosão vermelho e preto indicando a presença de óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro II ( $\text{FeO}$ ), respectivamente. Os compósitos que possuem aço recoberto com zinco apresentaram na região não protegida pelos adesivos produto de corrosão branco, evidenciando a presença do óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) na superfície.

A deposição de fosfato sobre o aço sem recobrimento e o aço zincado reduziu, visualmente, a taxa de corrosão dos substratos na região não recoberta pelos adesivos estruturais.

Após a remoção dos adesivos estruturais da superfície foi possível avaliar a capacidade destes em proteger os substratos contra a corrosão através da barreira física formada. Os adesivos estruturais monocomponente e bicomponentes protegeram as superfícies e produtos de corrosão não foram observados abaixo da camada de adesivo. Em apenas um corpo de prova do compósito aço/adesivo

estrutural bicomponente foi observado produto de corrosão. A oxidação do substrato, neste caso, ocorreu porque a camada de adesivo aplicada não estava homogênea e apresentava fissuras.

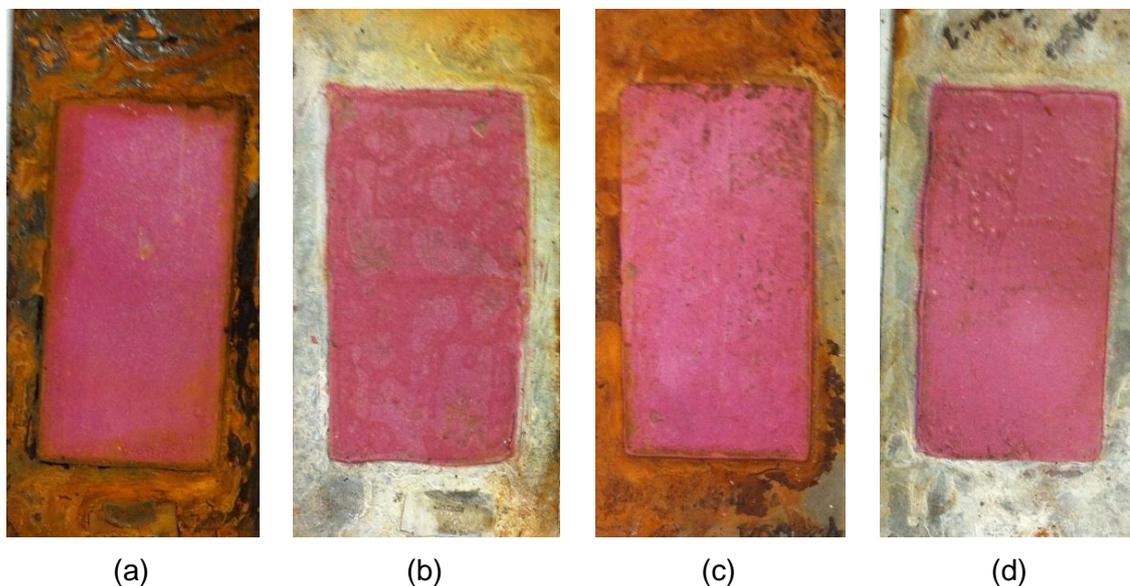


Figura 5.55. Corpos de prova, após 500h de névoa salina, com adesivo estrutural monocomponente e substratos: (a) aço; (b) aço/zinco; (c) aço/fosfato; (d) aço/zinco+fosfato.

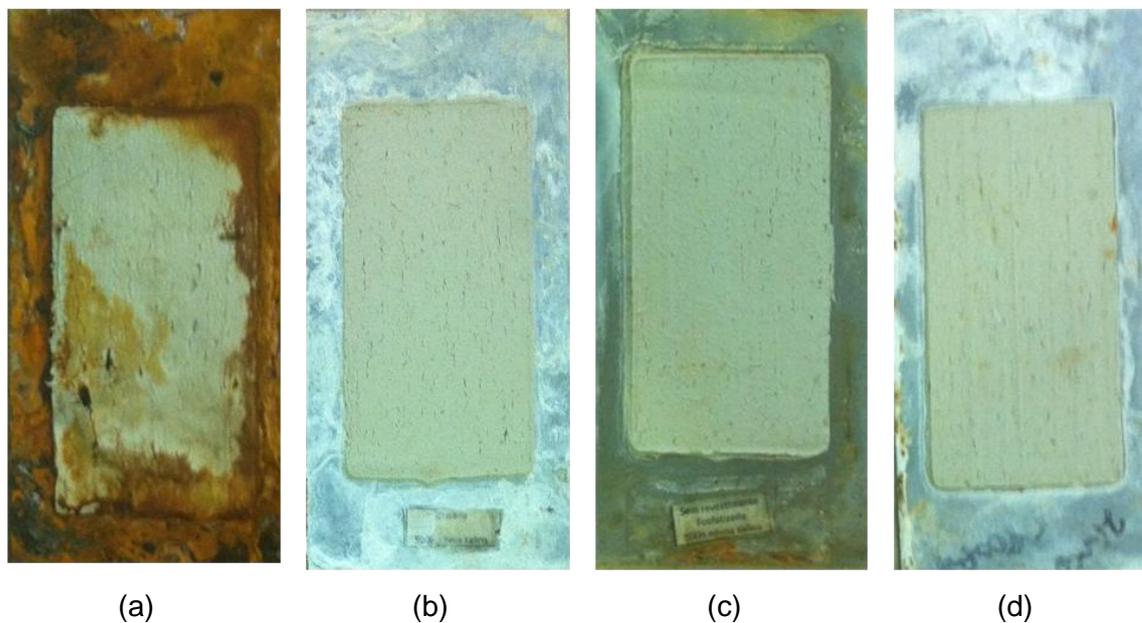


Figura 5.56. Corpos de prova, após 500h de névoa salina, com adesivo estrutural bicomponente e substratos: (a) aço; (b) aço/zinco; (c) aço/fosfato; (d) aço/zinco+fosfato.

## 5.6. Resumo estrutura x propriedade mecânica

As características estruturais do adesivo, substrato e interface se relacionam com as propriedades mecânicas das juntas coladas, Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Resumo das características estruturais e propriedade mecânica avaliada dos compósitos metal/recobrimento/adesivo estrutural.

Compósito	A-M	AZ-M	AF-M	AZF-M	Al-M	A-B	AZ-B	AF-B	AZF-B	Al-B
Descontinuidade (MEV)	P	P	A	A	P	A	A	A	A	P
Aspecto predominante (MEV)	D	D	C	C	C	C	C	C	C	C
Variação de composição (EDS)	B	B	G	G	G	G	G	G	G	G
Tensão superficial do substrato	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↓
Rugosidade do substrato	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑	↓
Adesivo necessita preparação superficial	S	S	S	S	S	N	N	N	N	N
Carga (cisalhamento) MPa	8	7	8	8	5	14	13	13	13	12
Falha adesiva (cisalhamento) %	10	70	5	5	80	0	0	0	0	12
Falha coesiva (cisalhamento) %	90	30	95	95	20	100	100	100	100	88

A=Ausente / P=Presente / C=Contínuo / D=Descontínuo / B=Brusca / G=Gradual /  
 ↑=Alta / ↓=Baixa / S=Sim / N=Não

As falhas adesivas se relacionam com: a presença de descontinuidades, observadas através de MEV; a variação brusca de composição química, observada por EDS; e com o adesivo utilizado, compósitos com adesivo estrutural monocomponente possuem maior incidência de falha adesiva que os compósitos com adesivo estrutural bicomponente. Ainda, a resistência ao cisalhamento destes compósitos com falhas adesivas se relaciona com o substrato, falhas adesivas nos compósitos com o substrato alumínio apresentam menor resistência que os compósitos com outros substratos e o mesmo modo de falha.

As correlações mencionadas acima podem ser atribuídas à camada fraca (*weak boundary layer*). A camada fraca foi um conceito introduzido para explicar a menor resistência da interface. Segundo este conceito, a superfície dos materiais apresentam

propriedades diferentes das regiões internas e, formam camadas fracas devido a três principais fatores:

- inclusão de ar ou outros gases na forma de vazios ou bolhas na interface, que explica a correlação da presença de descontinuidades e variação composicional brusca com falhas adesivas;
- formação de óxidos que não possuem adesão efetiva ao substrato, que explica a resistência ao cisalhamento mais baixa para os compósitos com alumínio, cuja a oxidação é muito rápida e o óxido formado não é visível sem microscópio;
- e, concentração, nas superfícies, de constituintes líquidos ou sólidos macios, como óleo, diluentes, plastificantes e antioxidantes, que explica a maior incidência de falha adesiva nos compósitos com adesivo monocomponente, que possui matriz epoxídica, que não é capaz de absorver óleos residuais do processo dos aços como o adesivo bicomponente que possui matriz acrílica. (PACKHAM, 2005; PETRIE, 2007; SILVA, 2007)

Compósitos com substratos de maior tensão superficial apresentam falhas coesivas do adesivo nos ensaios de cisalhamento. Tensões superficiais mais elevadas favorecem o espalhamento do adesivo na superfície, ou seja, melhora a molhabilidade, fundamental para o desenvolvimento dos mecanismos de adesão mecânica e adsorção física. A elevada rugosidade e associada à elevada tensão superficial contribui com o travamento mecânico das juntas coladas, afinal o adesivo espalha sobre a superfície cobrindo todas as irregularidades superficiais. Esses dois fatores também contribuem para a adsorção física, pois a elevada rugosidade resulta em maior área superficial e a elevada tensão superficial do substrato contribui com o contato íntimo do adesivo com o substrato, resultando em mais interações de segunda ordem.

## **5.7. Avaliação e proposta de processo**

### **5.7.1. Processo atual**

As partes móveis dos veículos são confeccionadas nos processos de *press shop* (estamparia) e *body shop* (funilaria ou carroceria), em montadoras de automóveis ou empresas da área metal-mecânica, que fazem peças estampadas, conjuntos

soldados, cabines pintadas e/ou montagem final de componentes para montadoras de automóveis. Após sua fabricação elas são montadas e alinhadas nas carrocerias no *assembly shop* (montagem final). O resumo deste processo e alguns de seus detalhes foi esquematizado na Figura 5.57.



Figura 5.57. Esquema e detalhes de um processo típico de fabricação de partes móveis de veículos.

Os processos avaliados possuem diferentes graus de automação. Processos mais manuais fazem uso de muitos dispositivos de posicionamento, enquanto os robotizados eliminam parte destes dispositivos.

As partes móveis dos veículos, nas montadoras avaliadas, são compostas por dois painéis metálicos: um painel interno, que possui função estrutural e; um painel externo, que receberá a pintura estética. Em alguns projetos o painel interno é estampado em

um aço de maior resistência mecânica e/ou com maior espessura quando comparado ao painel externo, que para os carros *hatchs* compactos e médios e sedãs compactos e médios, não ultrapassa 0,8mm de espessura. Alguns painéis externos de carros sedãs grandes e/ou esportivos, nas montadoras estrangeiras, são fabricados em ligas de alumínio.

O painel externo é posicionado sobre um dispositivo, nos processos manuais, e, na maioria das montadoras avaliadas, ocorre à aplicação do adesivo estrutural monocomponente de base epoxídica (HOEHNE, 2011; 2012). Em algumas montadoras o adesivo estrutural é aplicado no painel interno. Em processos manuais, aplicar o adesivo estrutural no painel interno pode ser uma boa alternativa para garantir o posicionamento do cordão de adesivo.

A aplicação do adesivo estrutural pode ser manual ou robotizada. A aplicação manual é realizada com bisnagas e aplicadores pneumáticos, ou por pistolas de aplicação alimentadas por um equipamento, que pode ser dedicado ou compor uma central de bombeamento de adesivo estrutural. A aplicação robotizada é realizada por um robô, alimentado por equipamento. Dentre as montadoras avaliadas no Brasil, não foram observadas linhas inteiras robotizadas, sem o trabalho, em alguma etapa do processo, de operadores. Nas montadoras do exterior, linhas inteiras robotizadas, com homens controlando robôs, são uma realidade.

Em paralelo a este processo, os painéis internos são posicionados em dispositivos, no caso de fabricação manual, e os reforços são alinhados e soldados. Após a união dos reforços, adesivos expansivos, que evitarão problemas de ruídos entre partes metálicas, são aplicados, e os painéis internos estão prontos para se unirem aos externos.

Os painéis são encaixados e alinhados por operadores auxiliados por dispositivos ou robôs, e direcionados para a operação de *hemming*. Nesta etapa, o painel externo é dobrado sobre o interno. Esta conformação é feita de forma gradual, por roletes ou prensas. Após a dobra, pontos de solda do tipo GMAW (*Gas Metal Arc Welding*), mais conhecida como solda MIG/MAG (MIG – *Metal Inert Gas* e MAG – *Metal Active Gas*), são aplicados no *hem flange*.

A inspeção das partes móveis é realizada e reparos para melhorar o acabamento superficial são feitos com lixadeiras e orbitais. Após liberação visual do componente ele é colocado em racks de peças e transportado para a próxima etapa do processo (HOEHNE, 2011). Nos casos em que as partes móveis são fabricadas em empresas do ramo metal-mecânica, as peças são embaladas e enviadas para a montadora, geralmente por transporte rodoviário (HOEHNE, 2012).

As peças, com os adesivos sem curar, são montadas nas carrocerias e submetidas ao *paint shop*. Onde receberão calor e o adesivo estrutural monocomponente irá curar. Os pontos de solda, aplicados na região do *hem flange*, no processo de *body shop*, possuem a função de manter os painéis alinhados até esta etapa do processo, uma vez que os adesivos estruturais monocomponentes não apresentam resistência mecânica antes de serem submetidos aos fornos de pintura.

#### 5.7.2. Processo proposto com adesivo estrutural monocomponente

A função do ponto de solda na região do *hem flange* é manter o painel alinhado durante as etapas do processo de fabricação até que o adesivo desenvolva resistência. A substituição dos pontos de solda utilizando adesivo estrutural monocomponente está baseada em promover a cura deste adesivo antes dos painéis serem enviados para a próxima etapa do processo, Figura 5.58.

Os materiais utilizados na fabricação das partes móveis não são alterados, o adesivo monocomponente, com cura por indução de calor, utilizado atualmente é mantido. Os equipamentos utilizados na fabricação dos painéis permanecem e indutores no *body shop* logo após a etapa de dobra são acrescentados. Esses indutores promoverão a cura parcial do adesivo, que garante a ele resistência suficiente para manter os painéis alinhados. Os indutores devem ser posicionados no perímetro do *hem flange*, Figura 5.59. Eles trabalham gerando ondas eletromagnéticas numa determinada frequência. Essas ondas induzem correntes elétricas no metal, produzindo o aquecimento do aço que troca calor com o adesivo monocomponente e provoca a cura parcial do material a 180°C em 40 segundos. Durante o processo de indução o painel se mantém a uma temperatura entre 160 e 180°C por 8 segundos. (SANTOS, 2005)



Figura 5.58. Esquema e detalhes do processo proposto com adesivo estrutural monocomponente para a redução de pontos de solda na fabricação de partes móveis de veículos.

Eliminar a solda na região do *hem flange* impacta positivamente em outras etapas do processo. Sem a solda os painéis apresentam melhor acabamento e, após inspeção, intervenções com lixas e orbitais são realizadas apenas quando a ferramenta que faz a dobra marca a chapa metálica.

As alterações para eliminar a solda na região do *hem flange* tornam o processo mais enxuto e rápido. A operação de fabricação de maior tempo, que era a operação de soldagem e acabamento superficial, passa a ser a operação de dobra, que se torna mais extensa devido à pré-cura do adesivo por indução que passa a ocorrer nesta etapa.

O processo proposto reduz de custo em relação aos insumos (lixas, orbitais, eletrodos de solda, metais de adição), manutenção de equipamentos de solda, reparação e horas de mão de obra. Por outro lado há o investimento em equipamentos de indução e gasto de energia elétrica.

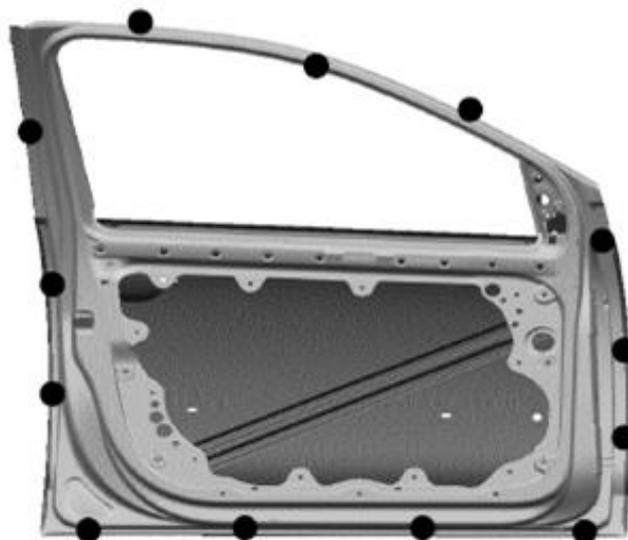


Figura 5.59. Indutores localizados no perímetro do *hem flange* de uma porta.  
(SANTOS, 2005)

O *layout* do *boy shop* deve ser alterado. É necessário dispor ao lado da região onde é realizada a dobra os eletrodos de indução.

### 5.7.3. Processo proposto com adesivo estrutural bicomponente

A substituição dos pontos de solda utilizando adesivo estrutural bicomponente é baseada no fato deste adesivo curar à temperatura ambiente, o que confere em poucos minutos resistência suficiente para os painéis unidos sejam manipuladas sem perder o alinhamento, Figura 5.60. (HOEHNE, 2011; 2012)

Os materiais utilizados na fabricação das partes móveis não são alterados, com exceção ao adesivo monocomponente que é substituído pelo adesivo bicomponente que possui cura à temperatura ambiente.

Os equipamentos devem ser alterados. As linhas de produção que utilizam aplicadores pneumáticos para bisnagas simples devem os substituir por aplicadores pneumáticos para bisnagas duplas, Figura 5.61. Nas linhas de produção que fazem aplicação do adesivo com equipamentos, é necessária a modificação dos mesmos. Eles devem ter duas bombas, que direcionam a massa de adesivo e endurecedor para uma estação dosadora antes de ser dispensado nas pistolas, que possuem misturadores estáticos. Este conceito de equipamento para aplicar adesivos bicomponentes é conhecido como

*Metering Mixing Dispensing* (MMD), e pode ser instalado nas fábricas como pontos individuais de aplicação alimentados por baldes, Figura 5.62, ou como central de bombeamento abastecida por tambores, Figura 5.63. Em ambos casos o dispenser pode estar acoplado a um braço robótico.

<b>CONFORMAÇÃO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricação dos reforços, painéis interno e externo</li> </ul>
<b>APLICAÇÃO DO ADESIVO</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Realizada no painel interno ou externo</li> <li>• Processo manual ou automatizado</li> </ul>
<b>ALINHAMENTO DOS PAINÉIS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo manual ou automatizado</li> </ul>
<b>DOBRA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conformação realizada por rolete ou prensa</li> <li>• Processo Manual ou automatizado</li> </ul>
<b>RACK DE PEÇAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Envio para <i>paint shop</i> na mesma fábrica ou outra fábrica</li> </ul>
<b>AJUSTES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alinhamento, disorções</li> </ul>

*Press Shop*    
  *Body Shop*    
  *Assembly Shop*

Figura 5.60. Esquema e detalhes do processo proposto com adesivo estrutural bicomponente para a redução de pontos de solda na fabricação de partes móveis de veículos.

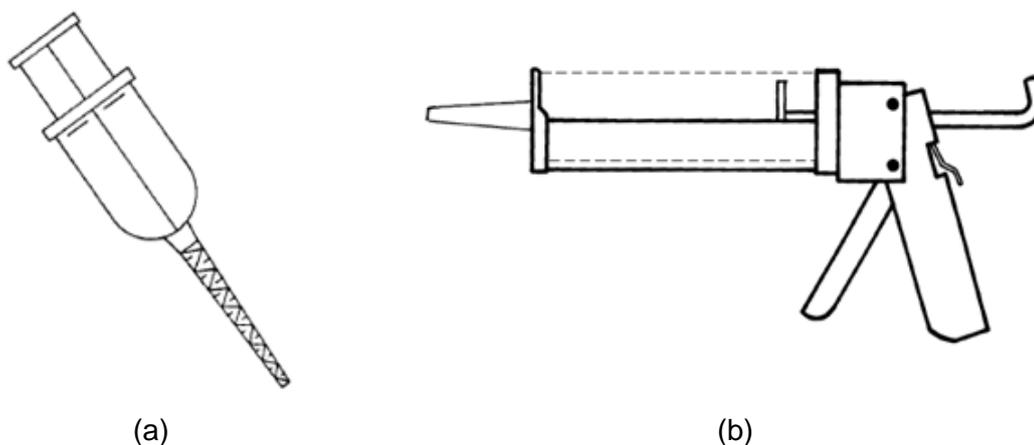


Figura 5.61. Esquema de itens utilizados para a aplicação manual por bisnaga: (a) bisnaga para adesivo bicomponente e (b) aplicador para bisnaga dupla. (COGNARD, 2006)

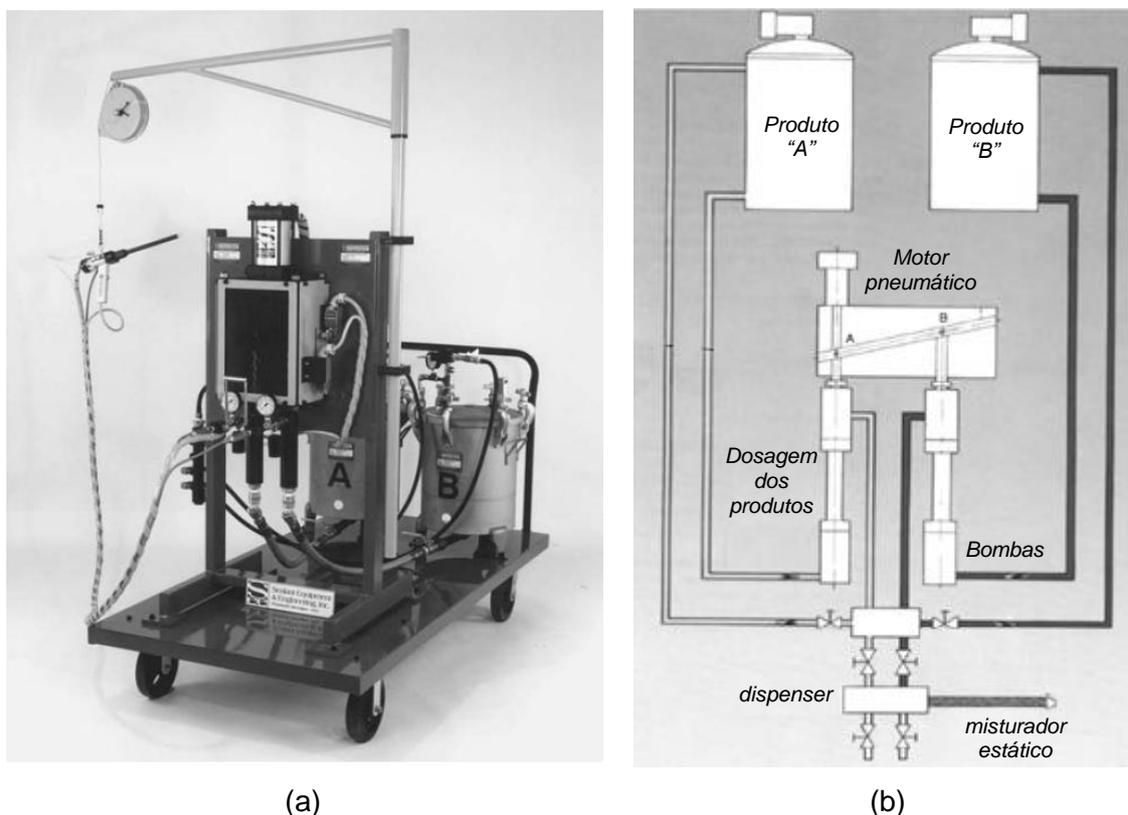


Figura 5.62. Equipamento para aplicação de adesivo bicomponente: (a) MMD, (b) esquema de funcionamento de um MMD. (COGNARD, 2006; PETRIE, 2007)

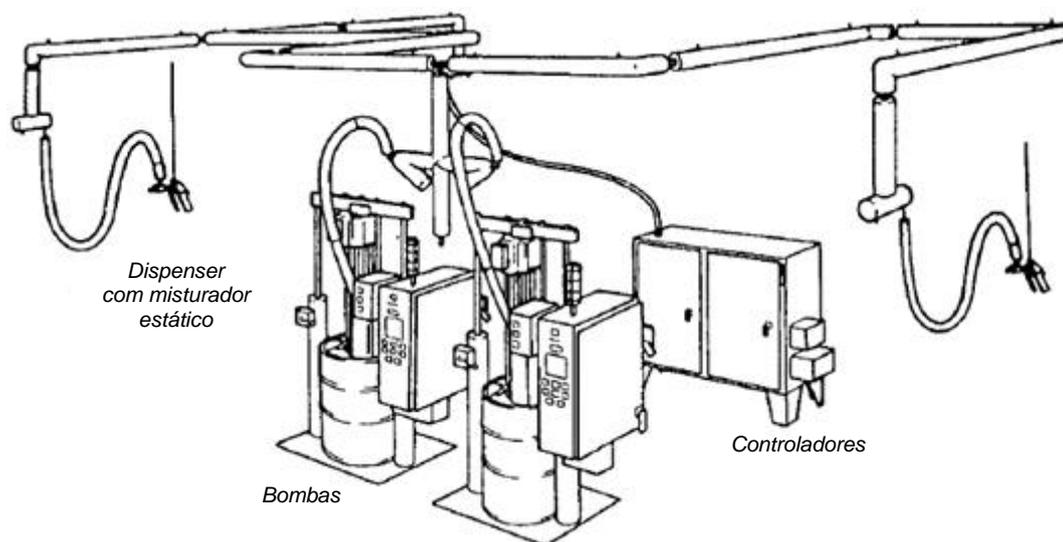


Figura 5.63. Central de bombeamento para adesivo bicomponente. (PETRIE, 2007)

A substituição do bico de aplicação plástico das bisnagas simples e o bico de aplicação metálico dos equipamentos por um bico misturador mecânico, Figura 5.64, que pode ser de material polimérico ou metálico, é necessária.

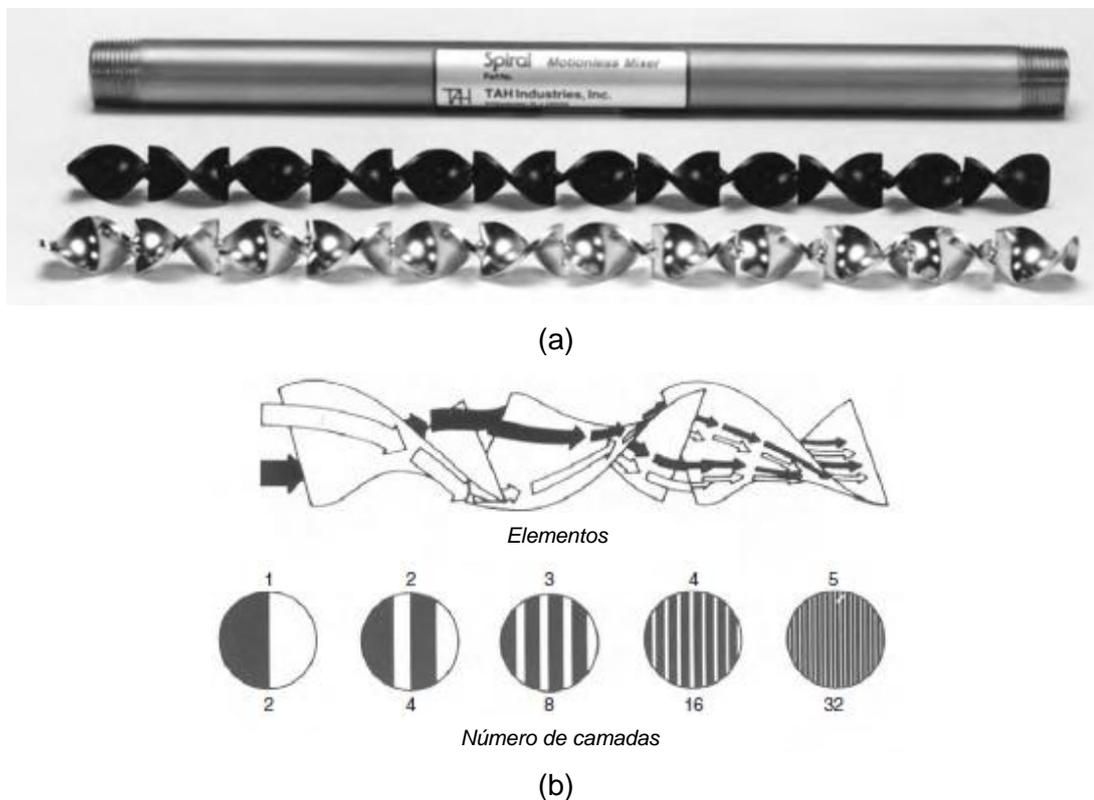


Figura 5.64. Misturador estático: (a) Estrutura externa e helicoidal interno e (b) fluxo da mistura das partes no helicoidal. (COGNARD, 2006)

Eliminar a solda na região do *hem flange* impacta positivamente em outras etapas do processo. Sem a solda os painéis apresentam melhor acabamento e, após inspeção, intervenções com lixas e orbitais são realizadas apenas quando o ferramental que faz a dobra marca a chapa metálica.

As alterações para eliminar a solda na região do *hem flange* tornam o processo mais enxuto e rápido. A operação de fabricação de maior tempo, que era a operação de soldagem e acabamento superficial, passa a ser a operação de dobra, que continua com a mesma duração do processo atual.

O processo proposto reduz de custo em relação aos insumos (lixas, orbitais, eletrodos de solda, metais de adição), manutenção de equipamentos de solda e reparação e horas de mão de obra (HOEHNE, 2011; 2012). Por outro lado há o investimento em equipamentos.

O *layout* do *boy shop* deve ser alterado nas plantas industriais que aplicam adesivo com equipamento, afinal, o MMD ocupa uma área maior que os equipamentos para aplicação de adesivo monocomponente.

#### 5.7.4. Comparação dos processos

Os processos propostos para redução de solda nas partes móveis com o uso de adesivo estrutural são mais enxutos que o processo atual,

Tabela 5.23. Eliminar a solda resulta em aumento de produtividade, com menos problemas de qualidade e melhora da qualidade do produto final. Além destes ganhos, o processo de fabricação das partes móveis torna-se independente do processo de pintura e reduz os ajustes realizados na montagem final.

Tabela 5.23. Esquema dos processos de fabricação das partes móveis: Atual e proposto.

Processo Atual	Proposto	
	Adesivo estrutural monocomponente	Adesivo estrutural bicomponente
CONFORMAÇÃO	CONFORMAÇÃO	CONFORMAÇÃO
APLICAÇÃO DO ADESIVO	APLICAÇÃO DO ADESIVO	APLICAÇÃO DO ADESIVO
ALINHAMENTO DOS PAINÉIS	ALINHAMENTO DOS PAINÉIS	ALINHAMENTO DOS PAINÉIS
DOBRA	DOBRA	DOBRA
SOLDA	CURA POR INDUÇÃO	RACK DE PEÇAS
ACABAMENTO SUPERFICIAL	RACK DE PEÇAS	AJUSTES
RACK DE PEÇAS	AJUSTES	
CURADO ADESIVO		
AJUSTES		

A solda na região do *hem flange*, no processo atual de fabricação das partes móveis, tem a função de travar os painéis até que o adesivo cure. Os maiores índices de problemas de qualidade das partes móveis estão relacionados com a solda: ponto de solda fora do lugar, rompido, com porosidade e/ou ausente, respingos de solda, trinca na zona termicamente afetada; perfuração de chapas; deformação na região da solda; entre outros. Eliminar a solda resulta em redução de problemas de qualidade.

Pontos de solda são elementos concentradores de tensão, que aumentam a suscetibilidade à corrosão das partes móveis e reduz a sua vida em fadiga (CASTANHEIRA, 2011). Os adesivos distribuem a tensão por toda a extensão do *hem flange* e são melhores absorvedores de impacto, tornando a qualidade final e a segurança do componente melhor.

Os processos propostos eliminam a dependência da fabricação das partes móveis com o *paint shop*, que é o processo mais crítico de fabricação dos automóveis. O adesivo chegando a esta etapa do processo curado elimina problemas de contaminação de banhos e reclamações de qualidade devido ao seu escorrimento.

Distorções do componente que dificultam o processo de alinhamento das partes móveis na montagem final do veículo reduzem significativamente no processo proposto. As distorções são provocadas porque o adesivo estrutural cura dentro do forno de pintura onde as chapas sofreram expansão térmica. Após sair do forno as chapas metálicas tendem a retornar a geometria inicial, mas o adesivo, que é uma junção rígida, não permite o retorno, Figura 5.65 (a). Nas partes móveis que possuem espessura de painéis diferentes e/ou materiais diferentes esta distorção se torna um problema mais crítico, afinal os materiais apresentam diferentes capacidades térmicas e/ou coeficientes de dilatação térmica. Em ambos os processos propostos o adesivo cura antes de atingir o *paint shop*. Quando as partes móveis chegam ao forno de pintura ocorre a dilatação térmica dos painéis, que se distorcem sob o calor, mas retornam a sua geometria inicial ao saírem do forno, resultando em um componente com geometria adequada, Figura 5.65 (b).

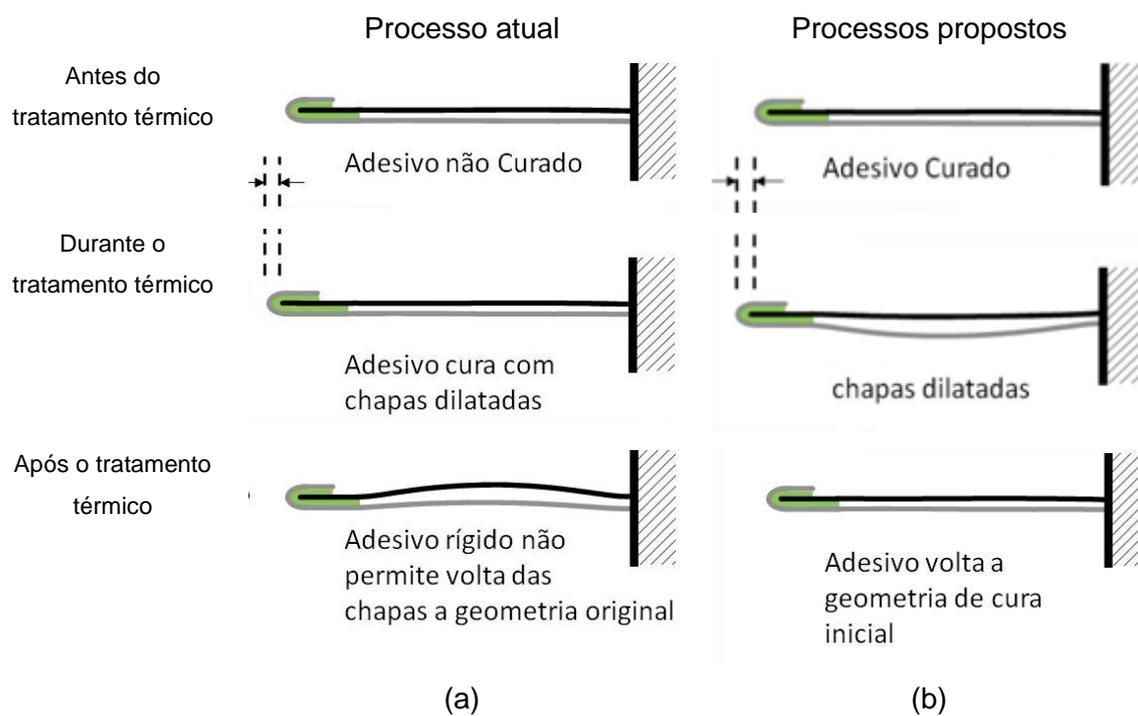


Figura 5.65. Esquema de distorções que ocorrem no *paint shop* quando o adesivo se encontra nos estados (a) não curado e (b) curado.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1. Processo de fabricação

Os adesivos estruturais monocomponente e bicomponente podem ser utilizados para a eliminação de pontos de solda na região do *hem flange* das partes móveis dos veículos, resultando em um processo mais enxuto e um componente mais durável e de maior qualidade estética e estrutural.

O processo atual utiliza adesivo estrutural monocomponente com cura por indução de calor. Nele os pontos de solda na região do *hem flange* possuem a função de manter os painéis alinhados até a etapa de cura do adesivo que ocorre no *paint shop*. Neste trabalho, para eliminar os pontos de solda foram propostos processos onde a cura total ou parcial do adesivo estrutural ocorre após a operação de dobra. Esta cura confere ao componente a rigidez necessária para que não ocorra perda de geometria em sua movimentação, tornando desnecessário o travamento dos painéis por pontos de solda.

O processo proposto com adesivo estrutural monocomponente utiliza após a operação de *hem flange* indução para promover a cura do adesivo em segundos. Nesse processo é necessária a aquisição de indutores, que apresentam consumo significativo de energia elétrica.

No processo proposto com adesivo estrutural bicomponente, que cura à temperatura ambiente após a mistura de suas partes, os equipamentos de aplicação de adesivo devem ser modificados. Nos processos com equipamentos é necessário que estes passem a ter duas bombas ao invés de uma, já que se deve bombear a resina e endurecedor. Nos processos que utilizam bisnagas, os aplicadores devem ser substituídos por aplicadores para adesivos bicomponentes, uma vez que a bisnaga é composta por dois tubos.

Os resultados das modificações nos processos propostos são positivos: ocorre redução nos índices de retrabalho (retrabalho de solda e ajustes na montagem final); redução nos tempos de fabricação, onde a etapa mais lenta era a operação de solda e reparação e foi alterada para a operação de *hem flange*, permitindo maior

produtividade e maior utilização do robô que realiza o *hemming flange*; redução na periodicidade de manutenção dos equipamentos de solda e reparo de solda (orbitais e lixadeiras); redução no consumo de insumos (lixas, eletrodos consumíveis, metais de adição); e redução no custo total do processo. Além disto, o componente final apresenta maior qualidade estética e maior durabilidade (maior resistência à corrosão e fadiga), uma vez que os pontos de solda foram retirados e estes funcionam como concentradores de tensão.

## **6.2. Compósito metal/recobrimento/adeseivo estrutural**

O adeseivo estrutural monocomponente de matriz epoxídica é mais rígido que o adeseivo estrutural bicomponente de matriz acrílica, que possui maior caráter elástico e absorve maior quantidade de energia. A temperatura de transição vítrea do adeseivo monocomponente é maior que a do adeseivo bicomponente. Esta característica permite uma junta colada com o adeseivo monocomponente trabalhar a temperaturas mais elevadas.

Os adeseivos estudados apresentam bom desempenho na união de materiais metálicos, com ou sem recobrimento. Substratos com maior tensão superficial e elevada rugosidade favorecem a adesão. O adeseivo estrutural monocomponente é mais suscetível a falhas adesivas com baixa carga atribuídas à camada fraca, uma vez que essa base química não possui a capacidade de absorver óleos residuais na superfície dos substratos como os adeseivos acrílicos. Uma forma de evitar o efeito da camada fraca é efetuar preparação superficial antes da colagem.

Os adeseivos estruturais desempenham bem seu papel de proteger os substratos à corrosão pelo mecanismo de barreira física. O envelhecimento em névoa salina de juntas coladas afeta a adesão e provoca degradação do adeseivo, que passa a resistir a cargas menores em ensaios de cisalhamento e apresenta maior incidência de falhas adesivas. O envelhecimento ao calor de juntas coladas favorece a adesão e o envelhecimento a umidade não provoca alterações nas juntas coladas que possuem substrato a base de ferro. Entretanto, este envelhecimento é mais agressivo que o envelhecimento a névoa salina para as juntas que possuem alumínio como substrato.

O adesivo bicomponente apresenta particularidades em relação ao monocomponente. Alguns processos concebidos com este adesivo podem apresentar variáveis como proporção e tempo de mistura.

As características estudadas nos adesivos auxiliam na seleção de materiais para um projeto. Com os resultados de resistência mecânica obtidos neste trabalho e conhecendo as resistências de outros métodos de união é possível, através de cálculos baseados em resistência equivalente da peça, alterar um projeto de junta unida por rebites ou pontos de solda, por exemplo, para uma junta unida por adesivo estrutural.

Não há um melhor adesivo, e sim um adesivo mais adequado para a união em um determinado projeto e processo.

## 7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Comportamento a fadiga de juntas coladas com adesivos estruturais.
- Avaliação da resistência mecânica, após névoa salina, de juntas de diferentes ligas de alumínio.
- Influência dos óxidos/hidróxidos de alumínio, presentes na superfície de chapas de diferentes ligas de alumínio, na adesão.
- Estudo da influência da temperatura com o comportamento mecânico de diferentes adesivos estruturais.
- Adesivos estruturais acrílicos bicomponente com elevada temperatura de transição vítrea.
- Resistência ao impacto de juntas coladas e coladas/soldadas utilizadas na fabricação das partes móveis de veículos.
- Resistência à corrosão de juntas coladas com metais dissimilares.
- Avaliação da colagem de plásticos de engenharia.
- Influência dos tratamentos superficiais na união de metais.
- Correlação da resistência da junta colada com a sua área de sobreposição.
- Estudo da influência do tempo e da temperatura na pré-cura de adesivos monocomponentes.
- Análise de resistência de juntas coladas por método de elementos finitos.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

(ALUMATTER, 2013) ALUMATTER. Forming applications and products. Disponível em [www.aluminium.matter.org.uk](http://www.aluminium.matter.org.uk). Acessado em 28/01/2013

(ALVARENGA, 2011) ALVARENGA, Evandro de Azevedo. Parâmetros de processo de pintura que influenciam a resistência à corrosão dos aços. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, v.8, p.138-146, 2011.

(ARCELOR, 2013) ARCELOR MITTAL. *Produtos e mercados*. Disponível em [www.arcelormittal.com/br/vega/](http://www.arcelormittal.com/br/vega/). Acessado em 15/03/2013.

(ASTM; 2003) ASTM INTERNATIONAL, Pennsylvania. *A1008*; Standard Specification for Steel, Sheet, Cold-Rolled, Carbon, Structural, High-Strength Low-Alloy, High-Strength Low-Alloy with Improved Formability, Solution Hardened, and Bake Hardenable. Pennsylvania, 2003. 9p.

(ASTM, 2004) ASTM INTERNATIONAL, Pennsylvania. *E112-96*; Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Pennsylvania, 2004. 26p.

(ASTM, 2009) ASTM INTERNATIONAL, Pennsylvania. *E1640*. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis. Pennsylvania, 2009. 6p.

(ASTM, 2010) ASTM INTERNATIONAL, Pennsylvania. *D1002*; Standard Test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-metal). Pennsylvania, 2010. 6p.

(ASTM, 2012) ASTM INTERNATIONAL, Pennsylvania. *D4065*. Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures. Pennsylvania, 2012. 7p.

(ATKINIS, 2003) ATKINS, P. W. *Físico-química*. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 356p. v1.

(BARNES, 2000) BARNES, T. A.; PASHBY, I. R.. Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles Part II – adhesive bonding and mechanical fasteners. *Journal of Materials Processing Technology*, v.99, p.72-79, 2000.

(BEM, 2008) BEM, Patrícia Peters Tetto de. *Minimização do efluente gerado pelo pré-tratamento de pintura automotiva: um caso industrial*. Curitiba: Setor de tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 2008 215p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica)

(BIRCH, 1994) BIRCH, S.. Aluminium spaceframe technology. *Automotive Engineering*, v.102, p.8-12, 1994.

(BRANDÃO, 2010) BRANDÃO, Ana; OLIVEIRA, César; BELEZA, Filipa; PINTO, João; COUTO, João; MENDES, Rodrigo; CORREIA, Vitor. *Adesivos em automóveis*. Porto: Faculdade de engenharia do Porto, 2010. 22p. (Relatório do projecto FEUP de mestrado em engenharia mecânica)

(BRYSON, 1996) BRYSON, J. H. Corrosion of carbon steel. *Metal handbook: corrosion*. 9ed. Pennsylvania: ASM International, v.13, p.509-530, 1996.

(CALLISTER, 2008) CALLISTER, William D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 724 p.

(CANEVAROLO, 2004) CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1ed. São Paulo: ARTILIBER, 2004. 448p.

(CAR, 2013) CAR BODY DESIGN. Honda develops new technology to join steel and aluminum. Disponível em <http://www.carbodydesign.com/2013/02/honda-develops-new-technology-to-join-steel-and-aluminum/>. Acessado em 02/04/2013.

(CASSU, 2005) CASSU, Silvana Navarro. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, v.28, p.255-263, 2005.

(CASTANHEIRA, 2011); CASTANHEIRA, Guilherme; HOEHNE, Juliana Lopes; GODEFOID, Leonardo B.; CANDIDO, Luiz C.; REIS, Milvia Oliveira. Avaliação da

resistência à fadiga de juntas metálicas coladas, empregadas na indústria automotiva, por ensaios com controle de tensão. In: CONGRESSO DE CORTE E CONFORMAÇÃO DE METAIS, 6, 2011, São Paulo.

(CASTANHIRA, 2011) CASTANHEIRA, Guilherme; GODEFROID, Leonardo B.; CANDIDO, Luiz C.; HOEHNE, Juliana Lopes. Fatigue resistance of welded and adhesive bonded metal. In: BRAZILIAN MRS MEETING, 10, 2011, Gramado.

(CHOI, 2002) CHOI, W.; LEE, Y.. A dynamic part-feeding system for an automotive assembly line. *Computers & Industrial Engineering*, v.43, p.123-134, 2002.

(COLAUTO, 2012) Colauto Adesivos e Massas LTDA. *Informação técnica de produto*. São Paulo: 2012. 1p. ANEXO A.

(COLMYN, 1997) COLMYN, John. *Adhesion science*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1997. 149p.

(CORONA, 2013) *Canetas para teste de tensão superficial ou nível de tratamento*. Disponível em: [www.coronabrasil.com.br/produtos-linha-tratamento.html](http://www.coronabrasil.com.br/produtos-linha-tratamento.html). Acessado em: 22/02/2013.

(CSN, 2013) CSN. *Catálogo de laminados a frio*. Disponível em [www.csn.com.br](http://www.csn.com.br). Acessado em 15/03/2013.

(DEDAVID, 2007) DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

(DE PAOLI, 2008) DE PAOLI, Marco Aurélio. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2008. 286p.

(DONOFRIO, 2012) DONOFRIO, John. Zinc phosphating. *Organic Finishing Guidebook 2012 - Metal Finishing*. v.109, p.29-45, dez 2011.

(ENGINEER, 2013) Composite developed for automotive panels. Disponível em <http://www.engineerlive.com/content/20801>. Acessado em 28/04/2013

(ENGSTRÖM, 1998) ENGSTRÖM, Tomas; JONSSON, Dan; MEDBO, Lars. The Volvo Uddevalla plant and interpretations of industrial design processes. *Integrated Manufacturing System*, v.9, p.279-295, 1998.

(FORD, 2004) FORD GLOBAL TECHNOLOGIES. KLEVEN, Eric Daniel; LAZARZ, Kimberly Ann; ZALZEC, Matthew Jonh; KOGANTI, Rama P.. *Body painel assembly*. 6.749.251 US. Jun. 9, 2003. Jun. 15, 2004. United States Patent.

(FURUKAWA, 2013) Aluminum Alloy Sheets for Automobile Panel. Disponível em <http://www.furukawa-sky.co.jp/english/products/sheeting/aas-panel.htm>. Acessado em 28/01/2013.

(GENTIL, 1996) GENTIL, Vicente. *Corrosão*. 3ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.

(GIAROLA, 2003) GIAROLA, Rodrigo Gustavo. *Estudo da influência de amortecedores nas vibrações de portas de veículos automotivos através da análise estatística de energia*. Florianópolis: Departamento de engenharia mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 178p. (Dissertação. Mestrado em Engenharia Mecânica)

(GUERREIRO, 2009) GUERREIRO, Maria Aparecida Vieira. *Avaliação de processo de fosfatização*. Porto Alegre: Escola de engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. 61p. (Diplomação em Engenharia de Materiais)

(HOEHNE, 2011) HOEHNE, Juliana Lopes; FRAGOSO, Bruno Barreira. Redução de pontos de solda nas partes móveis do veículo através da utilização de adesivos estruturais de cura à temperatura ambiente. In: CONGRESSO DE CORTE E CONFORMAÇÃO DE METAIS, 2011, São Paulo.

(HOEHNE, 2012) HOEHNE, Juliana Lopes; FRAGOSO, Bruno Barreira. Redução de Pontos de Solda nas Partes Móveis do Veículo Através da Utilização de Adesivos Estruturais de Cura à Temperatura Ambiente. In: SAE BRASIL, 2012, São Paulo.

(IAB, 2012) INSTITUTO AÇO BRASIL. *Relatório de Sustentabilidade 2012*. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2013. 92p.

(IBA, 2013) INSTITUTO BRASILEIRO DO AÇO. *Números de Mercado*. Disponível em: [www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp](http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.asp). Acessado em: 25/02/2013.

(ISO, 1996) INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. *4288. Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method -- Rules and procedures for the assessment of surface texture*, 1996. 8p.

(KOCHAN, 2000) KOCHAN, Anna. Audi moves forward with all-aluminium cars. *Assembly Automation*, v.20, p.132-135, 2000.

(KUNDE, 1997) KUNDE, N. D; MICHAL, G. M.; PAYER, J. H.. Performance Evaluation of Prephosphated Galvannealed Steel Sheet for Automotive Applications. *SAE Technical Paper*. 970152, 1997

(LANCIA, 1989) ALFA LANCIA INDUSTRIALE SRL. BASSI, Aldo. *Bodywork for a vehicle, in a particular for an automobile, and process for manufacturing it*.1.887.862 US. Aug. 7,1987. Dec. 19,1989. United States Patent.

(LAUTENSLEGER, 1997) LAUTENSLEGER, R.; DAVIDSON, D.. Formability Performance of Prephosphated Galvannealed Sheet Steel, *SAE Technical Paper*. 970717, 1997.

(LIMA, 2000) LIMA, Maria Aparecida Barbosa; RUFONI, Janaína Passuello; ZAWISLAK, Paulo Antônio. Condições para a melhoria da competitividade do setor metal-mecânico gaúcho fornecedor para a cadeia automotiva do Rio Grande do Sul. *REAd*, ed.16, v.6, n.4, jul-ago 2000.

(LIMA, 2012) LIMA, R. C.; SOBRINHO, A. C. Oliveira; OLIVEIRA, A.; COSTA, I.. Avaliação da durabilidade do fosfato tricatiônico com níobio por ensaio de corrosão acelerada. In. INTERFINISH LATINO AMERICANO, III, 2012, São Paulo: ABTS, 2012. p.214-218.

(LIN, 2013) LIN, Jianping; HUA, Dandan; WANG, Pei-Chung; LU, Zhiguo; MIN, Junying. Effect of thermal exposure on the strength of adhesive-bonded low carbon steel. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.43, p.70-80, 2013.

(LINDE, 2012) *Thermal Methods*. Disponível em: [hiq.linde-gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/docbyalias/anal\\_thermal](http://hiq.linde-gas.com/international/web/lg/spg/like35lgspg.nsf/docbyalias/anal_thermal). Acessado em: 18/12/2012.

(LIVATYALI, 2004) LIVATYALI, H.; LAXHUBER, T.; ALTAN, T.. Experimental investigation of forming defects in flat surface–convex edge hemming. *Journal of Materials Processing Technology*, v.146, p.20-27, 2004.

(LORD, 2012) LORD Corporation. *Lord Technical Data*. North Carolina: 2012. 2p. ANEXO B.

(LORD, 2013) LORD Industrial. *Desenhos técnicos*. Jundiaí: 2013. ANEXO C.

(MACAÉ, 2013) MACAÉ OFFSHORE. *Os danos da corrosão*. Disponível em [www.macaeeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia1&edicao=12](http://www.macaeeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia1&edicao=12). Acessado em 21/01/2013.

(MARQUES, 2007) MARQUES, Paulo V.; MODENESI, P. J.; BRACARENSE, Alexandre Q.. *Soldagem: fundamentos e tecnologia*. 2ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.

(MARTYAK, 2007) MARTYAK, N. M.; MCANDREW, P.. Corrosion performance of steel coated with co-polyamides and polynilite. *Corrosion Science*. v.49, p.3826-3837, 2007.

(MEDINA, 2001) MEDINA, Heloísa Vasconcellos. *Inovação em materiais na indústria automobilística*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. 67p.

(MENDES, 2005) MENDES, Carlos N. R. P.. *Contribuição ao desenvolvimento de projeto de carrocerias automotivas utilizando adesivo estrutural para a junção de*

*chapas metálicas*. São Paulo: Escola de engenharia da Universidade de São Paulo, 2005. 156p.

(MIRANDA, 2007) MIRANDA, Willian Johny. *Avaliação da Estampabilidade do Aço Livre de Intersticial Galvanizado a Quente por imersão (GA, GI), Eletro galvanizado (EG), Eletro galvanizado e Pré-fosfatizado (EGP)*. Belo Horizonte: Engenharia mecânica da PUC-Minas, 2007. 180p. (Dissertação de mestrado em Ciência em Engenharia Mecânica)

(MUNGER, 1986) MUNGER, C. G.. *Corrosion prevention by protective coatings*. 2ed. Houston: NACE, 1986. 513p.

(NANCE, 2013) NACE International Corrosion Society. *Cost of corrosion study*. Disponível em [www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/](http://www.nace.org/Publications/Cost-of-Corrosion-Study/). Acessado em 21/02/2013.

(NARAYANAN, 1996) NARAYANAN, Sankara. Influence of various factors on phosphatability: An Overview. *Metal Finishing*, v.94, p.86-90, 1996.

(NETO, 2010) NETO, Carlos M. P. M.; SOTTOMAYOR, João K. A. G.; MOREIRA, Jorge M. M. A.; SILVA, Manuel T. V. H. F.; AFONSO, Rita C. M. M.. *Adesivos estruturais em automóveis*. Porto: Faculdade de engenharia do Porto, 2010. 27p. (Relatório do projecto FEUP do mestrado em engenharia mecânica)

(NISSAN, 2004) NISSAN MOTORS CO.. SATO, Manabu; MASATO, Takiguchi; SATO, Kouji; OHIRA, Kouichi; TASHIRO, Masami; MATSUOKA, Takashi; TAJIMA, Takamitsu; KANAMORI, Kenji. *Production of vehicles*. 6.688.674 US. Sep. 28, 2001. Feb. 10, 2004. United States Patent.

(NUNES, 2007) NUNES, R. A. X.; SADE, W.; BRANCO, J. R. T.. Atrito e desgaste de recobrimentos PET pós-consumo processados por aspersão térmica. *Revista polímeros*, v.17, p.245-250, 2007.

(OLIVEIRA, 2011) OLIVEIRA, Luciana. *Veja como nasce um carro*. Disponível em <http://g1.globo.com/carros/fotos/2011/11/veja-como-nasce-um-carro.html#F289247>. Acessado em 17/01/2013.

(ORÉFICE, 2005) ORÉFICE, Rodrigo L.; PEREIRA, Marivalda; MANSUR, Herman. *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2005. 538p.

(PACKHAM, 2005) PACKHAM, D. E.. *Handbook of adhesion*. 2ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2005. 692p.

(PANDIAN, 2013) PANDIAN, Annamalai; ALI, Ahad. Performance measurement of an automotive BIW robotic assembly. *Measuring Business Excellence*, v.17, p.3-21, 2013.

(PARANHOS, 2010) PARANHOS, Rosângela Maria Victor. *Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico*. Belo Horizonte: Engenharia química da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. 96p. (Tese de doutorado em Engenharia Química)

(PATCHONG, 2003) PATCHONG, Alain; LEMOINE, Thierry; KERN, Gilles. Improving Car Body Production at PSA Peugeot Citroën. *Interfaces*, v.33, p.36-49, 2003.

(PETRIE, 2007) PETRIE, Edward. *Handbook of Adhesives and Sealants*. 2ed. New York: McGraw-Hill, 2007. 1048p.

(PIL, 1999) PIL, Frits K.; MACDUFFIE, John Paul. What Makes Transplants Thrive: Managing The Transfer Of "Best Practice" At Japanese Auto Plants In North America. *Journal of World Business*, v.34, p.372-391, 1999.

(PIEROZAN, 2001) PIEROZAN, Leonardo. *Estabilização de processo: um estudo de caso no setor de pintura automotiva*. Porto Alegre: Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul, 2001. 121p. (Dissertação. Mestrado profissionalizante em Engenharia)

(PIZZI, 2003) PIZZI, A.; MITTAL, K. L.. *Handbook of adhesive technology*. 2ed. New York: Marcel Dekker, 2003. 1024p.

(PRATES, 2011) PRATES, Paula Emília Souza; REIS, Milvia Oliveira; HOEHNE, Juliana Lopes; FRAGOSO, Bruno Barreira. Evaluation of shear strength before and after corrosion test in aluminium-steel and aluminium-aluminium joints linked by two-component structural adhesive. In: BRAZILIAN MRS MEETING, 10, 2011, Gramado.

(PRATES, 2012) PRATES, Paula Emília Souza; REIS, Milvia Oliveira; HOEHNE, Juliana Lopes. Avaliação da resistência ao cisalhamento antes e após ensaio de corrosão em juntas de alumínio-aço e alumínio-alumínio unidas por solda à resistência, ponto TOX e adesivo estrutural. In: INTERNATIONAL ALUMINUM CONGRESS, 5, 2012, São Paulo.

(REED-HILL, 1994) REED-HILL, Robert E; ABBASCHIAN, Reza. *Physical metallurgy principles*. 3ed. Boston: PWS Publishing Company, 1994. 925p.

(ROCHA, 2009) ROCHA, Danielle Ferrari Borges. *Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmicos mecânicos sob fluência*. São Carlos: Centro de ciências exatas e de tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, 2009. 86p. (Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)

(SABIC, 2013) sabic. *Exterior Body Panels & Glazing*. Disponível em [www.sabic-ip.com/gep/en/IndustryApplications/ApplicationsDetail/doorpanels\\_exteriorbodypanelsglazing\\_automotive.html](http://www.sabic-ip.com/gep/en/IndustryApplications/ApplicationsDetail/doorpanels_exteriorbodypanelsglazing_automotive.html). Acessado em 28/01/2013.

(SARTI, 2012) SARTI, Fernando; HIRATUKA, Célio. *Indústria mundial: mudanças e tendências recentes*. Campinas: IE/UNICAMP, 2010.

(SHANYI, 2013) SHANGHAI SHANYI METALLURGICAL TECHNOLOGY CO., LTD. SHANYI *Galvanizing Pickling Line*. Disponível em [cnshanyi.en.alibaba.com/](http://cnshanyi.en.alibaba.com/). Acessado em 04/04/2013.

(SILVA, 2006) SILVA, Marcos R. S.; VALLIM, Pedro S. S.; SILVEIRA, José H. D.; GOMES, Heli L.; GORNI, Antônio A.; GUIA, José R. P.; SILVA, Mateus A.; FILHO,

Cleyton C.. Evolução da laminação de aços IF no laminador de tiras a quente da COSIPA. In: SEMINÁRIO DE LAMINAÇÃO, PROCESSOS E PRODUTOS LAMINADOS E REVESTIDOS, 43, 2006. *Anais*. Curitiba: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2006. p.323-331.

(SILVA, 2007) SILVA, Lucas F. M.; MAGALHÃES, Antônio G.; MOURA, Marcelo F. S. F.. *Juntas adesivas estruturais*. Porto: Publindústria, 2007. 358p.

(SILVERSTEIN, 2007) SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J.. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490p.

(SKOOG, 2002) SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James.; NIEMAN, Timothy A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.

(SMS, 2004) SMS DEMAG AG.. REIFFERSCHIED, Markus; BRISBERGER, Rolf. *Method and installation for hot dip galvanizing hot rolled steel strip*. 6.671.936 US. Aug. 4, 2000. Jul. 13, 2004. United States Patent.

(SOLOMONS, 2009) SOLOMONS, T. W. G.. *Química Orgânica*. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 698p.

(SONG, 2011) SONG, Guang-Ling. A dipping e-coating for Mg alloys. *Progress in organic coatings*. v.70, p.252-258, 2011.

(SPIECKERMANN, 2000) SPIECKERMANN, Sven; GUTENSCHWAGER, Kai; HEINZEL, Holger; VOß, Stefan. Simulation-based Optimization in the Automotive Industry – A Case Study on Body Shop Design. *Simulation*, v.27, p.276-286, 2000.

(STOCCO, 2009) STOCCO, D. ; Vilela, D. ; BATALHA, G. F.. Spot weld durability performance evaluation through the use of FEA. *SAE Technical Paper Series*, v.2009, p.189-199, 2009.

(SVENSSON, 2002) SVENSSON, M.; MATTIASSON, K.. Three-dimensional simulation of hemming with the explicit FE-method. *Journal of Materials Processing Technology*, v.128, p.142–154, 2002.

(REED-HILL, 1994) REED-HILL, Robert E.; ABBASCHIAN, Reza. *Physical metallurgy principles*. 3<sup>rd</sup>ed. Boston: PWS Publishing Company, 1994. 925p.

(RODRIGUES, 2012) RODRIGUES, Guilherme V.; MARCHETTO, Otávio. *Análises Térmicas*. Disponível em: [www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf)  
Acessado em: 16/07/2012.

(TEIXEIRA, 2005) TEIXEIRA, Cynthia Helena Soares Bouças. *Influência de parâmetros de processo sobre a morfologia de camadas de fosfato e o desempenho de aços fosfatizados e pintados*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.182p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica)

(UMEHARA, 1990) UMEHARA, Yuji. Technologies for the more precise press-forming of automobile parts. *Journal of Materials Processing Technology*, v.22, p.239-256, 1990.

(UNI, 2004) ENTE NAZIONALE ITALIANO DI UNIFICAZIONE, Milano. *EN 10002-1*. Materiali metallici – Prova di trazione – Parte 1: Metodo di prova a temperatura ambiente. Milano, 2004. 50p.

(USIMINAS, 2013) Catálogo de produtos. Disponível em [www.usiminas.com](http://www.usiminas.com).  
Acessado em 15/03/2013.

(USIMINAS, 2011) Certificado de garantia do aço. Ipatinga: Usiminas, 2011.

(VAN VLACK, 1994) VAN VLACK, L. H.. *Princípios de ciência e tecnologia de materiais*. Rio de Janeiro: Campus, 1994. 567p.

(VASCONCELOS, 2000) VASCONCELOS, D. C. L.; CARVALHO, J. A. N.; MANTEL, M.; VASCONCELOS, W. L.. Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica. *Journal of non-crystalline solids*. v.273, p.135-139, 2000.

(WASILKOSKI, 2006) WASILKOSKI, Cleuza Maria. *Comportamento mecânico dos materiais poliméricos*. Curitiba: Escola de engenharia e tecnologia da Universidade

Federal do Paraná, 2006. 68p. (Tese de doutorado em engenharia e ciência dos materiais)

(WCO, 2013) THE WORLD CORROSION ORGANIZATION. HAYS, George. *Corrosion costs and the future*. Disponível em [www.corrosion.org](http://www.corrosion.org). Acessado em 12/01/2013.

## ANEXOS

### ANEXO A – Ficha técnica do adesivo monocomponente



#### COLAUTO ADESIVOS E MASSAS LTDA

Rua Romão Puigari, 1025-V.N. Sra. das Mercês-S.PAULO-CEP 04164-001  
TEL (11) 6877-6500

### INFORMAÇÃO TÉCNICA DE PRODUTO

<b>Produto</b>	Adesivo Vedador Estrutural Epóxi especial para flanges – COD. 10040283
<b>Descrição</b>	Trata-se de adesivo à base de resina epóxi, destinado à colagem de flanges grafadas. Foi desenvolvida para substituir, em aplicações específicas, a solda a ponto. Devido a suas características particulares, pode ser usado como vedador estrutural de chapas.
<b>Aplicação</b>	Aplicado em filetes, com auxílio de uma bomba multiplicadora de relação 55:1
<b>Ciclo de cura</b>	Cura: 30 minutos a 150°C até 20 minutos a 180°C.

#### Especificações Técnicas

Característica	Método	Unidade	Especificada
Cor	Visual	—	ROSA
Aspecto	Visual	—	pasta uniforme consistente
Densidade	Picnometro, 25°C	g/cm <sup>3</sup>	max. 1,50
Voláteis	2g x 140°C x 2 horas	%	max. 1,0%
Viscosidade debitometro	25 °C; 1,90 mm; 20 Lb/Pol <sup>2</sup> ; 30g	segundos	conforme necessidade da planta
Viscosidade Brookfield	Pino 7, 4 RPM, 1 minuto, 25 °C	centiPoise	conforme necessidade da planta
Escorrimento	pastilha de 3 x 30 mm, 60° sobre substrato da linha	mm	máximo 2
Resistência ao cisalhamento dinâmico, da adesão sobre chapa nua desengraxada.	Vel.de ensaio: 150 mm/min. 0,3 mm – 20 minutos 180 °C 0,3 mm – 30 minutos 150 °C	dN / cm <sup>2</sup>	130 130
Resistencia à temperatura	190 °C por 30 minutos	—	sem trincas ou deslocamentos
Resistencia à corrosão	500 h de névoa salina	—	sem corrosão do substrato
Validade	A 25°C	meses	3
Armazenar em local coberto e protegido do calor e umidade.			
Fornecido em tambores com 100 kg ou conforme solicitação			
Para informações de segurança e descarte, vide Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos			

As informações contidas neste boletim são baseadas em dados obtidos em nossos laboratórios, porém a obtenção do empenho ótimo em aplicações específicas e danos causados pelo uso inadequado dos nossos produtos são de responsabilidade do usuário. Para maiores informações ou para usos específicos, consulte nosso departamento técnico.

## ANEXO B – Ficha técnica do adesivo bicomponente

## LORD TECHNICAL DATA

## Versilok® 265/254 Acrylic Adhesive

**Description**

LORD Versilok® 265/254 adhesive is a two-component, epoxy-modified acrylic adhesive used to bond a variety of automotive sheet metals, including hot-dip galvanized, electro-galvanized, bare aluminum, and cold rolled steel. Versilok 265/254 adhesive can be either room temperature cured or heat cured for faster processing.

Glass beads are included in the adhesive system providing a mechanical lock between substrates. Versilok 265/254 adhesive also contains an odor suppressant. Versilok 265/254 adhesive is approved by Chrysler (MS-CD-500).

**Features and Benefits**

**Strong Mechanical Lock** – contains glass beads which provide a mechanical lock that will prevent shifting of substrate panels.

**Easy to Apply** – utilizes non-sagging rheology; replaces the need for spot welding which degrades metal and allows rusting to occur.

**Low Temperature Cure** – develops a high strength bond in less than one hour at room temperature, eliminating metal warpage caused by high curing induction temperatures. Induction heating should be conducted at 110°C (230°F) or below.

**Bonds Unprepared Metals** – bonds exceptionally well through the various stamping lubricants typically present on metals, eliminating the need for advance cleaning and surface preparation.

**Environmentally Resistant** – provides excellent resistance to moisture, sunlight, salt spray and thermal cycling; sustains short exposure to postbakes up to 204°C (400°F).

**Application**

**Surface Preparation** – No advance cleaning or preparation of metals is necessary.

**Mixing** – When mixing by weight, mix 3.3 parts Versilok 265 resin to 1 part Versilok 254 hardener. When mixing by volume, mix 4 parts Versilok 265 resin to 1 part Versilok 254 hardener.

**Typical Properties\***

	<b>265 Resin</b>	<b>254 Hardener</b>
Appearance	White/Light Green Paste	Gray Paste
Viscosity, cps @ 25°C (77°F) Brookfield HAT-TD, 5 rpm	120,000-400,000	40,000-300,000
Density g/cm <sup>3</sup> (lb/gal)	1.13-1.20 (9.40-10.05)	1.39-1.46 (11.57-12.15)
Flash Point (Closed Cup), °C (°F)	>93 (200)	>93 (200)
Press Flow, sec 20 g, 80 psi @ 25°C (77°F) orifice #1, 0.062"	30-85	20-60

\*Data is typical and not to be used for specification purposes.

**LORD**  
AskUsHow™

## LORD TECHNICAL DATA

**Applying** – Apply mixed adhesive to the metal surface. Place the assembly in the desired position within 15-20 minutes. Handling strength will develop faster if heat is supplied to the bondline.

**Curing** – Handling strength is achieved after curing for 30-40 minutes at room temperature [25°C (77°F)]. Full cure and final properties are achieved by E-coat oven cure.

### Shelf Life/Storage

Shelf life is six months from date of shipment when stored at 25°C (77°F) in original, unopened container.

### Cautionary Information

Before using this or any LORD product, refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) and label for safe use and handling instructions.

*For industrial/commercial use only. Must be applied by trained personnel only. Not to be used in household applications. Not for consumer use.*

### Typical Cured Properties

Elongation, % @ 25°C (77°F) ASTM D 638	25-30
T-Peel Strength, N/mm (pli) ASTM D 1876	>5.3 (>30)
Impact Strength, N-m (in-lb) GM 9751P	>10.17 (>90)

Values stated in this technical data sheet represent typical values as not all tests are run on each lot of material produced. For formalized product specifications for specific product end uses, contact the Customer Support Center.

Information provided herein is based upon tests believed to be reliable. In as much as LORD Corporation has no control over the manner in which others may use this information, it does not guarantee the results to be obtained. In addition, LORD Corporation does not guarantee the performance of the product or the results obtained from the use of the product or this information where the product has been repackaged by any third party, including but not limited to any product end-user. Nor does the company make any express or implied warranty of merchantability or fitness for a particular purpose concerning the effects or results of such use.

Versilok and "Ask Us How" are trademarks of LORD Corporation or one of its subsidiaries.

LORD provides valuable expertise in adhesives and coatings, vibration and motion control, and magnetically responsive technologies. Our people work in collaboration with our customers to help them increase the value of their products. Innovative and responsive in an ever-changing marketplace, we are focused on providing solutions for our customers worldwide . . . Ask Us How.

**LORD Corporation**  
**World Headquarters**  
 111 Lord Drive  
 Cary, NC 27511-7923  
 USA

**Customer Support Center** (in United States & Canada)  
 +1 877 ASK LORD (275 5673)

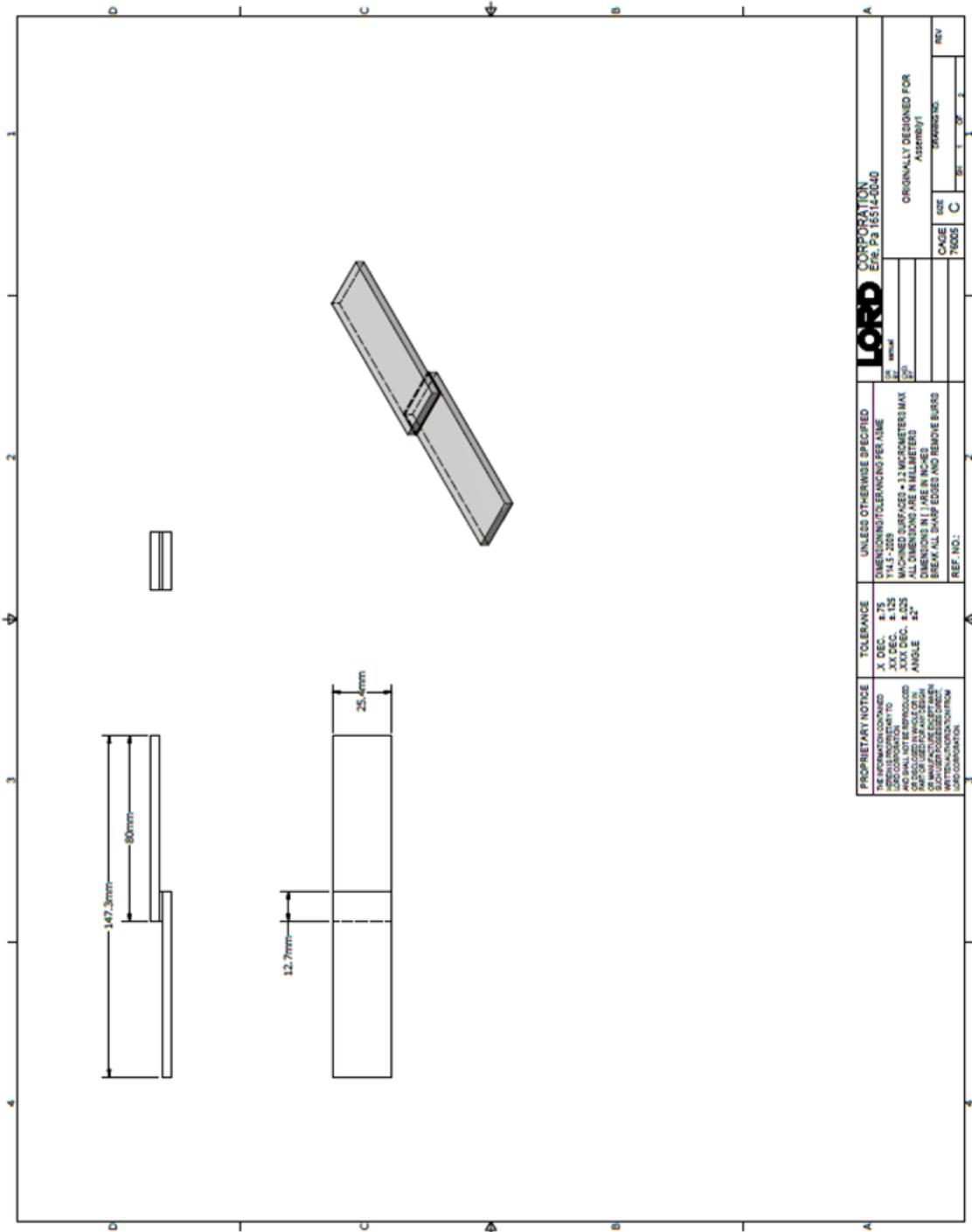
[www.lord.com](http://www.lord.com)

©2008 LORD Corporation CD DS3544 (Rev.4 3/08)

**LORD**  
 AskUsHow™

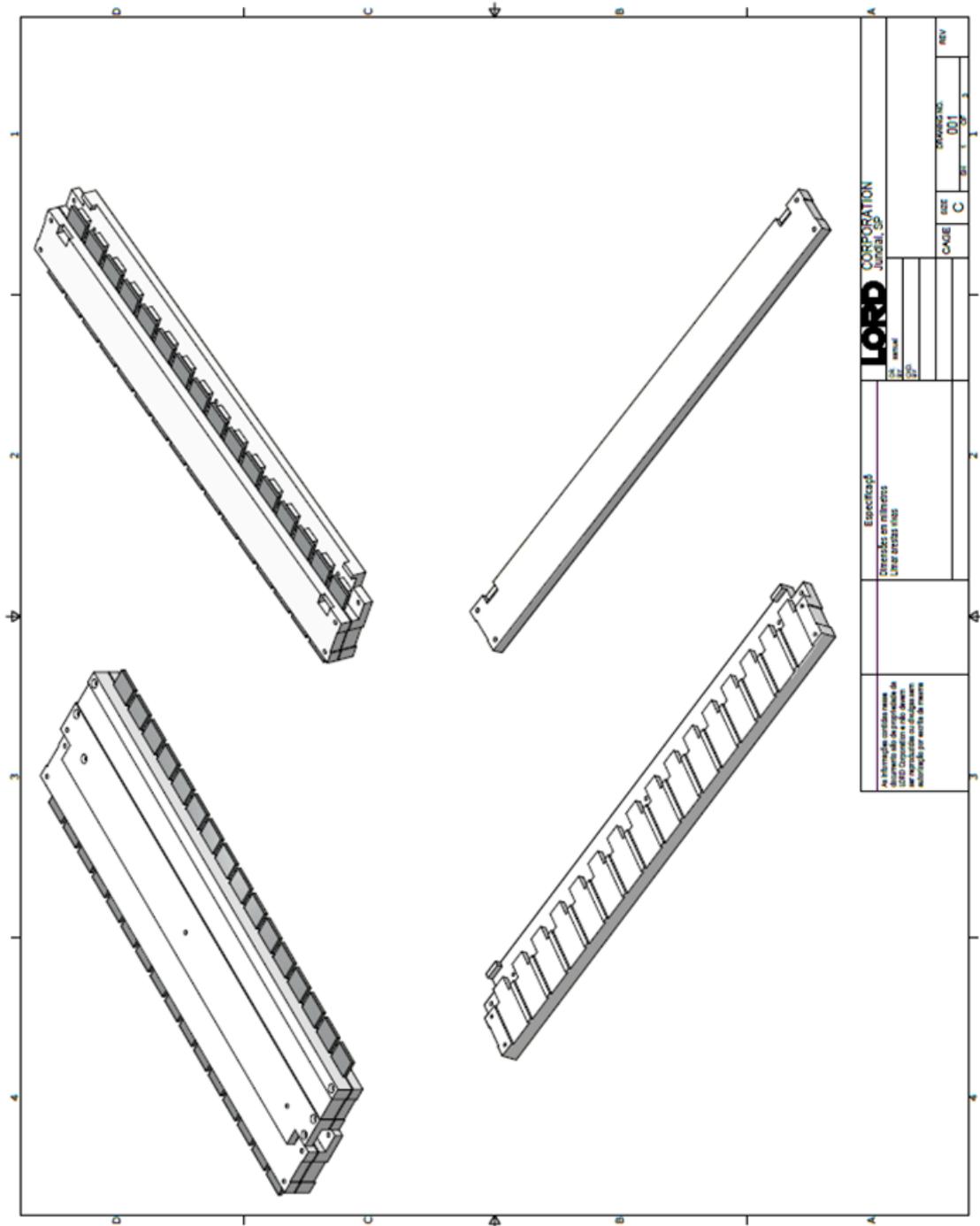


Corpo de prova de cisalhamento simples conforme norma ASTM D1002



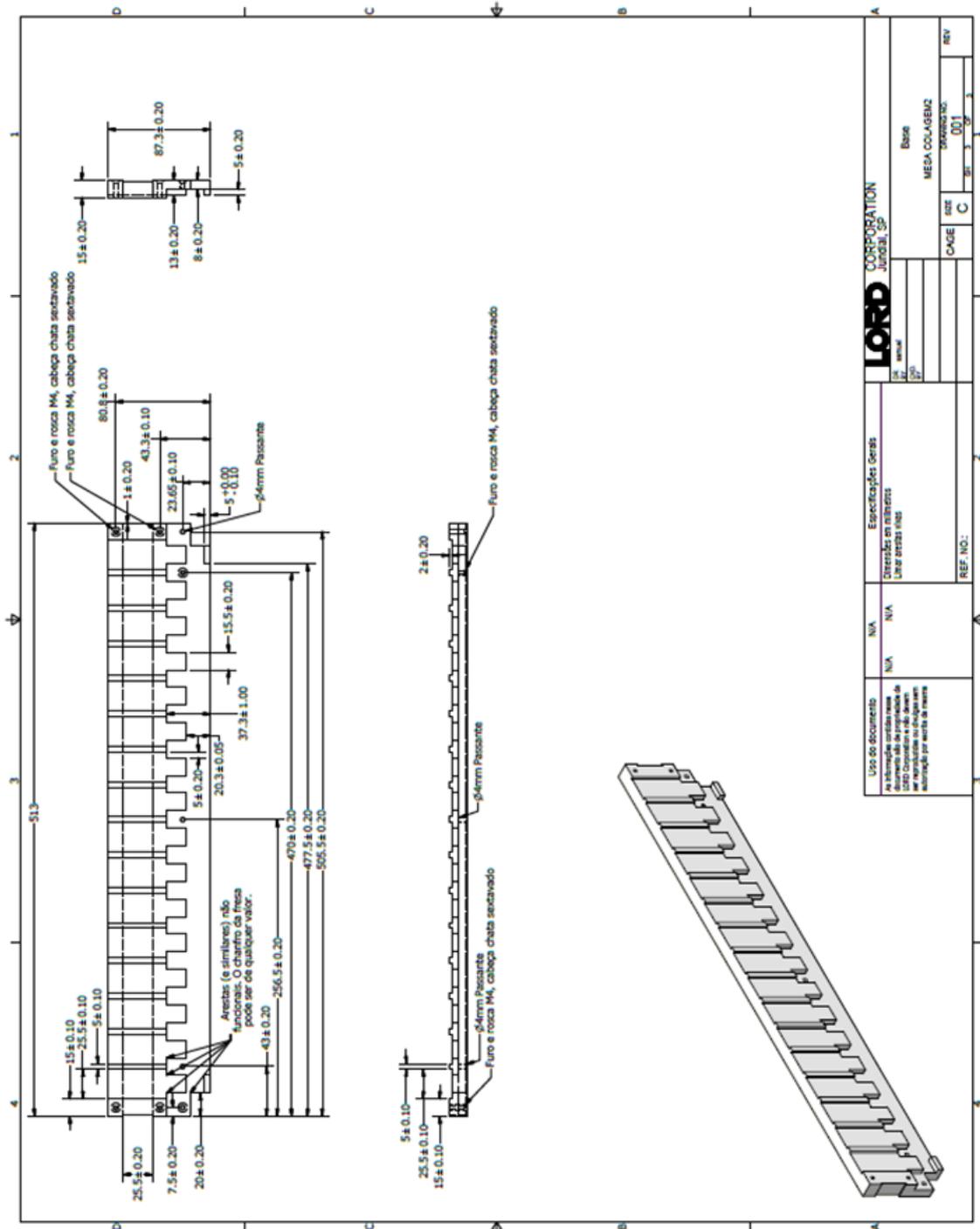
<p><b>PROPRIETARY NOTICE</b>          THE INFORMATION CONTAINED          HEREIN IS PROPRIETARY TO          LORD CORPORATION AND SHALL NOT BE REPRODUCED          OR USED IN ANY MANNER, IN          WHOLE OR IN PART, WITHOUT THE          WRITTEN APPROVAL OF LORD          CORPORATION.</p>		<p><b>TOLERANCE</b>          X DEC. ± .75          XX DEC. ± .125          XXX DEC. ± .025          ANGLE ± 2°</p>		<p><b>UNLESS OTHERWISE SPECIFIED</b>          DIMENSIONING/TOLERANCING PER ASME          Y14.5 - 2009          MACHINED SURFACES ± 12 MICROMETERS MAX          ALL DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS          DIMENSIONS IN PARENTHESES INDICATE          BREAK ALL SHARP EDGES AND REMOVE BURRS</p>		<p><b>LORD CORPORATION</b>          Erie, Pa 16514-2040</p>	
<p>REF. NO.:</p>		<p>REF. NO.:</p>		<p>REF. NO.:</p>		<p>REF. NO.:</p>	
<p>DATE: 7/6/05</p>		<p>DATE: 7/6/05</p>		<p>DATE: 7/6/05</p>		<p>DATE: 7/6/05</p>	
<p>SIZE: C</p>		<p>SIZE: C</p>		<p>SIZE: C</p>		<p>SIZE: C</p>	
<p>REV. 1</p>		<p>REV. 1</p>		<p>REV. 1</p>		<p>REV. 1</p>	
<p>ORIGINALY DESIGNED FOR          Assembly 1</p>		<p>ORIGINALY DESIGNED FOR          Assembly 1</p>		<p>ORIGINALY DESIGNED FOR          Assembly 1</p>		<p>ORIGINALY DESIGNED FOR          Assembly 1</p>	

## Dispositivo para fabricação de corpos de prova de cisalhamento simples





Dispositivo para fabricação de corpos de prova de cisalhamento simples (mesa)





ANEXO D – Tensão de cisalhamento e modo de falha do adesivo bicomponente após o início da mistura de suas partes

Tempo do início da mistura	Tensão de cisalhamento		Falha*
	Psi	MPa	
0	0	0	44%FA 56%FC
5	0	0	40%FA 60%FC
10	0	0	38%FA 62%FC
15	0	0	40%FA 60%FC
20	0	0	34%FA 66%FC
25	0	0	30%FA 70%FC
30	75	0,52	30%FA 70%FC
35	368	2,54	20%FA 80%FC
40	525	3,62	26%FA 74%FC
45	621	4,28	22%FA 78%FC
50	1032	7,12	24%FA 76%FC
55	1186	8,18	20%FA 80%FC
60	1212	8,36	21%FA 79%FC
65	1228	8,47	22%FA 78%FC
70	1331	9,18	18%FA 82%FC
75	1350	9,31	24%FA 76%FC
80	1371	9,45	20%FA 80%FC
85	1392	9,60	12%FA 88%FC
90	1432	9,87	10%FA 90%FC
120	1386	10,16	15%FA 85%FC
180	1525	10,21	100%FC
240	1525	10,51	100%FC

\*FA=Falha adesiva / FC=Falha coesiva do adesivo / FS=Falha coesiva do substrato