



*Universidade Federal da Paraíba*

*Centro de Tecnologia*

*Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica*

*- Mestrado - Doutorado*

**PROPRIEDADES ADESIVAS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI REFORÇADOS COM PÓS – METÁLICOS**

Por

Jaqueline Dias Altidis

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da*

*Paraíba para obtenção do grau de Doutor*

**JAQUELINE DIAS ALTIDIS**

**PROPRIEDADES ADESIVAS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI REFORÇADOS COM PÓS – METÁLICOS**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

**Orientadores : Silvio Romero de Barros**

**Severino Jackson Guedes De Lima**

A468p Altidis, Jaqueline Dias.

*Propriedades adesivas de compósitos de matriz epóxi  
reforçado com liga quasicristalina / Jaqueline Dias  
Altidis.-- João Pessoa, 2013.*

*90f. : il.*

*Orientadores: Silvio Romero de Barros, Severino  
Jackson Guedes de Lima*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CT*

**PROPRIEDADES ADESIVAS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI REFORÇADOS COM PÓS – METÁLICOS**

Por

Jaqueline Dias Altidis

# PROPRIEDADES ADESIVAS DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADOS COM PÓS – METÁLICOS

Por

Jaqueline Dias Altidis

Prof. Dr. ELITON MEDEIROS

*Examinador Externo*

Prof. Dr. TIBERIO DE ANDRADE PASSOS

*Examinador Externo*

Prof. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE

*Examinador Externo*

Prof. Dr. CLAUDIO ALVES DE SIQUEIRA FILHO

*Examinador Interno*

Prof. Dr. TADEU ANTONIO DE AZEVEDO MELO

*Examinador Interno*

Prof. Dr. SILVIO ROMERO DE BARROS

*Orientador*

Prof. Dr. SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA

*Orientador*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho as duas pessoas mais importantes na minha vida meu pai Andreas que me acompanha lá de cima e minha mãe Vilma, exemplo de caráter, perseverança, força e amor incondicional. Obrigada pela presença constante, presença que sempre incentivou a superar os obstáculos e a lutar pela vida com muito trabalho e sabedoria.

## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo dom da vida e pela constante proteção de Pai. Agradeço por estar aqui e por todas as oportunidades de crescimento e realizações que tens designado para minha vida.

A minha querida mãe **Vilma** por todo amor, incentivo e apoio em todas as fases da minha vida. Ao meu querido e amado esposo **Alessandro** por todo amor e apoio.

Aos meus irmãos, Kátia, Marina e Rafael, porque sempre me apoiaram e porque acima de tudo, o amor que nos une é muito especial e a **Marina** pela ajuda incondicional. Ao meus sobrinhos Ian e Kaio, pelo nosso convívio em família tão cheio de amor que alegra nossos dias.

Ao Prof. Dr. Silvio Romero de Barros pela amizade, paciência, confiança, orientação e no desenvolvimento deste trabalho. A Prof. Dr. Severino Jackson Guedes de Lima pela orientação e a colaboração para o bom andamento deste trabalho. Aos participantes da banca examinadora, Prof. Dr. Eliton Medeiros, Prof. Dr. Tibério Passos, Prof. Dr Tadeu Azevedo, Prof. Dr Claudio Siqueira e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Danielle Cavalcante, pelas contribuições prestadas. A todos os professores da Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais.

Aos meus amigos Adiana, Danielle, Quirino, Silvana, João, Fabio, Daniel, Tulio, Fernando, André, Joelma, Everton, Patrícia aos meus ex-alunos do IFPB. A amizade desta a ajuda mútua inigualável e a conversa ajudou, e muito, no desenvolvimento este trabalho.

A todos que direta, ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

Nos últimos anos, as constantes necessidades por materiais para atender as exigências do mundo atual levam ao desenvolvimento de novos materiais compósitos. Neste contexto, surgem os compósitos à base de resina epóxi reforçados com liga quasicristalina, que trazem consigo propriedades tribológicas excelentes como elevada dureza e resistência ao desgaste. Os quasicristais são materiais com características microestruturais distintas: eles são aperiódicos, porém com ordenação à longo alcance. Graças a estas características microestruturais os materiais quasicristalinos apresentam propriedades mecânicas e superficiais excepcionais, ímpares para o material metálico, como: elevada dureza, baixa energia superficial, baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão, ainda baixas condutividades elétrica e térmica. Apesar de terem notáveis propriedades superficiais, já citadas, estas ligas detêm elevada fragilidade e baixa adesividade. Este fator compromete o seu uso tanto para aplicações que requeiram solicitações mecânicas de tração e flexão. Deste modo, o desenvolvimento de compósitos, utilizando materiais quasicristalinos como reforço e matriz epóxi, é uma das alternativas encontradas, para o aproveitamento das importantes características. Para este trabalho foram desenvolvidos compósitos de matriz epóxi reforçado com pó da liga quasicristalina  $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$  comparando-os compósitos produzidos com a mesma matriz com pó de alumínio, pó de cobre e pó de ferro. Para avaliar-se a resistência a adesão destes compósitos, juntas colada foi submetida a testes de cisalhamento, utilizando-se o compósito epóxi reforçado com pós-metálicos em variadas proporções de volume de reforço. Compósitos reforçados com quasicristal para determinadas proporções de volume ocorreu um aumento nas propriedades adesivas comparando com o epóxi puro. E foi observado que a quantidades e os elementos que constituem a liga quasicristalina influenciam as propriedades adesivas.

**Palavras Chaves:** Compósitos, quasicristal e adesão.

## ABSTRACT

In recent years, the constant need for new materials lead to the development of new composite materials. The composites based on epoxy resin reinforced with alloy quasicrystalline, they bring excellent tribological properties as high hardness and wear resistance. The quasicrystals are materials with different microstructural characteristics: They are aperiodic, but with the long-range ordering. These microstructural characteristics quasicrystalline materials exhibit exceptional mechanical properties and surface, such as high hardness, low surface energy, low friction coefficient, good resistance to oxidation and corrosion, has low electrical and thermal conductivities. Despite striking surface properties already mentioned, these alloys retain high adhesiveness and low brittleness. This factor compromises its use both for applications requiring the mechanical tensile and bending. Thus, the development of composites using quasicrystalline materials as reinforcement and epoxy matrix, it is found an alternative to the use of the important features. For this study were developed matrix composites reinforced epoxy alloy powder quasicrystalline  $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$  comparing the composites produced with the same matrix with aluminum powder, copper powder and iron powder. To evaluate the adhesion strength of the composites, bonded joints was subjected to shear testing, using reinforced epoxy composite metal powders in various ratios of volume of reinforcement. Quasicrystal reinforced composites for certain volume ratios there was an increase in adhesive properties compared to the pure epoxy. It was observed that the quantities and the elements constituting the alloy quasicrystalline influence the adhesive properties.

**Keywords: Composite, quasicrystal and adhesion**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
1 CAPÍTULO I.....	1
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.1 ABORDAGEM GERAL.....	1
1.2 OBJETIVO GERAL .....	2
1.2.1 Objetivo Geral.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos.....	3
2 CAPÍTULO II .....	5
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	5
2.1 QUASICRISTAIS.....	5
2.2 LIGAS QUASICRISTALINAS AlCuFe .....	6
2.2.1 Aplicação de Quasicristal em Compósitos.....	8
2.3 EPÓXI.....	10
2.3.1 Utilização das Resinas Epóxis.....	11
2.4 COLAGEM (ADESÃO/ADERÊNCIA) .....	12
2.4.1 Adesão.....	13
2.4.2 Teorias da Adesão .....	14
2.4.3 Teorias da Adsorção.....	15
2.4.4 Teoria Mecânica.....	16
2.4.5 Teoria Eletrostática .....	17
2.4.6 Teoria da Difusão.....	17
2.4.7 Tipos de Falhas em Junções Adesivas .....	18
2.4.8 Junções Adesivas.....	20
2.4.9 Fatores que Influenciam na Resistência da Junção .....	20
2.4.10 Fatores Básicos.....	21
2.4.11 Rugosidade.....	21
2.4.12 Limpeza.....	21
2.4.13 Jateamento com Abrasivo a Seco.....	22
2.4.14 Método do Ângulo de Contato .....	22
3 CAPÍTULO III.....	24
METODOLOGIA .....	24

3.1	ELABORAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS.....	24
3.1.1	Tratamento Térmico da Liga $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$ .....	24
3.1.2	Caracterização Por Difração de Raios-X.....	25
3.1.3	Caracterização Por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	25
3.2	RESINA UTILIZADA.....	25
3.3	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	26
3.3.1	Caracterização das Placas de Aço .....	26
3.4	ELABORAÇÃO DOS COMPÓSITOS (EPÓXI/QUASICRISTAL).....	27
3.5	ELABORAÇÃO DO COMPÓSITO (EPÓXI / AL, EPÓXI / CU, EPÓXI /FE).....	29
3.5.1	Materiais.....	29
3.6	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)30	
3.7	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG).....	30
3.8	ENSAIOS DE CISALHAMENTO SINGLE LAP JOINTS (SLJ) .....	30
4	CAPÍTULO IV .....	32
	COMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍ REFORÇADO COM A LIGA QUASICRISTALINA (Al <sub>62,2</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,3</sub> ) .....	32
4.1	INTRODUÇÃO .....	32
4.2	EXPERIMENTAL .....	34
4.3	RESULTADOS.....	36
4.3.1	Difração de Raios-X.....	36
4.3.2	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	37
4.3.3	Caracterização por Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV) .....	37
4.3.4	Ensaio de Cisalhamentos do Tipo Single Lap Joints (SLJ) .....	39
4.3.5	Superfície da Fratura .....	40
4.3.6	CONCLUSÃO .....	41
5	CAPÍTULO V .....	43
	COMPÓSITOS DE MATRIZ EPOXÍ REFORÇADO COM PÓ DE ALUMÍNIO, PÓ DE COBRE E PÓ DE FERRO.....	43
5.1	INTRODUÇÃO .....	43
5.2	EXPERIMENTAL .....	47
5.3	RESULTADOS.....	48
5.3.1	Análise Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV) .....	48
5.3.2	Ensaio de Cisalhamentos do Tipo Single Lap Joints (SLJ) .....	50
5.3.3	Análise da Fratura .....	52

5.4	CONCLUSÃO .....	54
6	CAPÍTULO VI.....	55
	ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE EPOXI REFORÇADOS COM PÓ DE QUASICRISTAL, PÓ DE ALUMINÍO, PÓ DE COBRE E PÓ DE FERRO. ....	55
6.1	INTRODUÇÃO .....	55
6.2	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG).....	56
6.3	EXPERIMENTAL .....	57
6.4	RESULTADOS.....	58
6.4.1	Análise Térmica .....	58
6.5	CONCLUSÃO .....	62
7	CAPÍTULO VII.....	63
7.1	TIPOS DE FALHAS .....	63
7.2	ENSAIOS DE CISALHAMENTO DO TIPO SINGLE LAP JOINTS (SLJ).....	64
7.3	CONCLUSÕES GERAIS .....	67
	REFERÊNCIAS .....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Poliedros - Dodecaedral, octogonal, icosaedral, triacontraedral (PASSOS, 2006)..	6
Figura 2.2 - Liga icosaedral quasicristalina de $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$ (PASSOS, 2006).....	7
Figura 2.3 - Diagrama de fases ternário da liga AlCuFe em alumínio.....	8
Figura 2.4 - Molhabilidade do adesivo epóxi (PETRIE, 2000).....	15
Figura 2.5 - Efeito da aspereza da superfície com adesivo.( MENDES, 2005) .....	17
Figura 2.6 - Regiões de adesão e coesão de junta adesivas ( HANDBOOK LOCTITE, 1995)..	18
Figura 2.7 - Tipos de falhas em juntas adesivas.....	20
Figura 2.8 - Cisalhamento (modelo Single-lap). .....	20
Figura 2.9 - Análise do aumento do ângulo de contato com representação das tensões superficiais atuantes no sistema sólido-líquido. (WONG at al, 2009) .....	23
Figura 3.1 - Perfil da rugosidade (3D) das placas de aço 1020 após o tratamento abrasivo. ....	27
Figura 3.2 - (a) e (b) Mistura do compósito epóxi com 40 % de QC em volume. ....	27
Figura 3.3 - Preparação do adesivo com 40% QC .....	28
Figura 3.4 - Geometria das amostras (dimensões em mm) .....	28
Figura 3.5 - Dispositivo de colagem (a) e (b).....	29
Figura 3.6 - Dispositivo de colagem com as placas com adesivos (a), (b) e (c). ....	31
Figura 4.1 - Procedimento experimental para obtenção da liga quasicristalina ( $Al_{62.2} Cu_{25.5} Fe_{12.3}$ ).....	34
Figura 4.2 - Procedimento experimental para obtenção do compósito. ....	35
Figura 4.3 - Difractogramas das Liga Bruta de Fusão e Liga Tratada.....	36
Figura 4.4 - Compósito de epóxi +40% QC.....	38
Figura 4.5 - Compósito de epóxi +25 % QC.....	39
Figura 4.6 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 % QC. ....	40
Figura 4.7 - Superfícies de falhas (áreas escuras correspondem aos compósito).....	41
Figura 5.1 - Procedimento experimental para obtenção do compósito .....	47
Figura 5.2 - MEV compósito com 25% Al .....	48
Figura 5.3 - MEV compósito com 25% Cu.....	49
Figura 5.4 - MEV compósito com 25% Fe .....	49
Figura 5.5 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Al.....	50
Figura 5.6 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Cu. ....	51

Figura 5.7 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Fe.....	52
Figura 5.8 - Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Al.....	53
Figura 5.9 - Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Cu. ....	54
Figura 5.10 - Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Fe.....	54
Figura 6.1 - Curvas TGA (a) e DTG (b) dos adesivos, obtidos a partir das misturas Epóxi puro, Epóxi + 25% QC, Epóxi + 25% Al, Epóxi + 25% Cu e Epóxi + 25% Fe.....	58
Figura 6.2 - Curvas termogravimétricas de adesivos de compósitos constituídos de epóxi puro, epóxi+10%QC, epóxi+15%QC, epóxi+25%QC e epóxi+35%QC .....	60
Figura 7.1 - Ensaio de cisalhamento da junta colada em função do teor de volume dos quatros tipos de reforço (a) QC, (b) Al, (c) Cu e (d) Fe.....	65
Figura 7.2 - Ensaio de cisalhamento da junta colada com compósito reforçado com a liga quasicristalina e média ponderada dos elementos de ligas individuais.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição do quasicristal via espectroscopia de fluorescência de Raios-X. ....	37
Tabela 5.1 - Funções das cargas no adesivo epóxi.....	44
Tabela 6.1 - Dados da Decomposição térmica dos adesivos contendo 25%QC, 25%Al, 25%Cu, 25% Fe e epóxi puro. ....	59
Tabela 6.2 Dados da decomposição térmica dos adesivos obtidos a partir das misturas Epóxi puro, Epóxi +5% QC, Epóxi + 10% QC, Epóxi + 15% QC, Epóxi + 25% QC e Epóxi + 35% QC.....	60
Tabela 7.1 - Modo de fratura para compósitos analisados. ....	63

# **1 CAPÍTULO I**

## **CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

### **1.1 ABORDAGEM GERAL**

O desenvolvimento de tecnologias modernas exigem materiais com combinações não usuais de propriedades, que não podem ser atendidas nem pelas ligas metálicas, nem pelos materiais cerâmicos, nem pelos materiais poliméricos convencionais. A busca pelas combinações de propriedades dos materiais, para aplicações diversas, não raro, levam ao desenvolvimento de materiais compósitos. Pode-se definir compósito como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de cada fase que o constitui, as quais devem ser distintas quimicamente e separadas por uma interface. A maioria dos compósitos foi criado para melhorar as combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e de alta temperatura. As propriedades dos compósitos são, portanto, função das propriedades das fases constituintes, suas proporções, porosidade, interações, forma, tamanho, distribuição e o grau de orientação da fase dispersa (CALLISTER, 2006).

A utilização de compósitos em colagem vem sendo cada vez mais empregada na indústria, daí a necessidade do conhecimento das propriedades adesivas para o desenvolvimento e para a otimização de novos adesivos compósitos.

Atualmente, a resina epóxi é utilizada, industrialmente, como adesivo, como componente de moldagem e como matriz para compósitos usados em aplicações estruturais. Esta grande multiplicidade de utilizações deve-se à grande variedade de formulações possíveis, admitindo, assim, um grande número de requisitos, tanto de processo quanto referente ao desempenho do material. De acordo com Mano (1991), as resinas epóxis são compatíveis com todas as fibras e partículas disponíveis no mercado, sendo as mais comumente empregadas em compósitos, que exigem alto desempenho, nas indústrias aeronáutica e automobilística.

Compósitos reforçados com cargas metálicas vêm sendo cada vez mais utilizados devido às suas influências nas propriedades mecânica e térmica dos compósitos de matriz polimérica. Com o aumento da quantidade de carga metálica, verifica-se uma melhora na precisão dimensional, na condutividade térmica e, em muitos os casos, nas propriedades mecânicas. Outras características importantes das partículas, nas propriedades de um material compósito, são suas influências na cor, no índice de refração, e nas propriedades elétricas e magnéticas dos compósitos (WYPYCH, 2000).

As ligas metálicas quasicristalina apresentam excelentes propriedades mecânicas e superficiais, tais como elevada dureza, baixa energia superficial e baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e corrosão, elevada resistência ao desgaste e ainda baixas condutividades elétrica e térmica. (KANG; DUBOIS, 1995) Esse conjunto de boas propriedades tem feito com que pesquisadores do mundo inteiro se dediquem ao estudo desses materiais (DUBOIS; KANG; MASSIANI, 1999).

Várias são as propriedades dos quasicristais, citadas anteriormente, que encorajaram a pesquisa, desenvolvimento e aplicação destes materiais. A junção dessas propriedades leva às inúmeras possibilidades para aplicações dos materiais quasicristalinos. Contudo, grandes limitações para a utilização dos materiais quasicristalinos são sua intrínseca fragilidade e sua baixa adesividade. As matrizes epoxídicas apresentam-se como fortes candidatas ao uso em compósitos produzidos com estes materiais, graças a sua boa aderência e sua compatibilidade com diversos reforços, dentre eles os quasicristais.

As propriedades adesivas dos compósitos produzidos neste trabalho com matriz epóxi reforçada com a liga quasicristalina  $Al_{62.2}Cu_{25.5}Fe_{12.3}$  com pó de alumínio, com pó de cobre e com pó de ferro foram testadas através do ensaio de cisalhamento “*Single lap joints*”.

## **1.2 OBJETIVO GERAL**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção e comparação de compósito Epóxi/Quasicristal, Epóxi/alumínio, Epóxi/cobre e Epóxi/ferro, que detenham propriedades

adesivas importantes, com o propósito de viabilizar o uso de materiais quasicristalinos em aplicações que exijam boas propriedades adesivas.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

#### **Obtenção de compósitos**

- Elaborar compósitos Epóxi/Quasicristal;
- Elaborar dos compósitos Epóxi/Alumínio;
- Elaborar dos compósitos Epóxi/Cobre;
- Elaborar dos compósitos Epóxi/Ferro;
- Analisar as propriedades adesivas dos compósitos.

#### **Estudos das propriedades adesivas dos compósitos**

- Realizar o ensaio de cisalhamento do tipo *Single lap joints* (SLJ) para análise das propriedades adesivas das juntas coladas;
- Analisar a fratura através do MEV dos compósitos estudados;
- Analisar o comportamento térmico através das análises termogravimétricas;
- Analisar os dados obtidos.

### **ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho foi dividido em sete capítulos, organizados da forma descrita em seguida.

O capítulo I uma introdução onde se pretende colocar o leitor a par do trabalho e de seus objetivos.

O capítulo II introduz os quasicristais e suas particularidades. As resinas epóxis e as suas principais características. Finalizando uma abordagem sobre adesão.

O capítulo III a metodologia experimental da pesquisa é apresentada

O capítulo IV abordam-se os resultados de compósitos de matriz epóxi reforçados com a liga quasicristalina ( $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$ ) e suas principais discussões.

O capítulo V abordam-se os resultados de compósitos de matriz epóxi reforçados com pó de alumínio, pó de cobre e pó de ferro.

O capítulo VI abordam-se o estudo do comportamento térmico de compósitos de epóxi reforçados com pó de quasicristal, pó de alumínio, pó de cobre e pó de ferro.

O capítulo VII são apresentas as conclusões alcançadas na pesquisa.

## **2 CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos básicos sobre os quasicristais e as resinas epóxi e um breve resumo sobre a teoria de adesão.

#### **2.1 QUASICRISTAIS**

Os quasicristais foram descobertos por Daniel J. Shechtman em 1984. Usando a microscopia eletrônica de transmissão (MET), associada difração de elétrons de alta energia, Shechtman descobriu que a solidificação rápida da liga Al-Mn forma partículas pequenas, onde a natureza e as orientações relativas dos eixos de simetria, só poderiam ser explicadas usando-se eixo icosaedral. Essas descobertas foram notáveis, porém controversas, por que sugeriam que os sólidos poderiam adotar estruturas ordenadas atômicas sem ser periódica (SHERCHTMAN et al; 1984). Os materiais quasicristalinos apresentam periodicidade dos átomos justamente com eixo rotação, cuja de simetria é proibida pela cristalografia. Foi então em 1992, que a noção de quasicristalinidade foi enfim aceita pela União Internacional de Cristalografia. Define-se desde então, por cristal aperiódico. Academia Real de Ciências da Suécia em 2011 concedeu o Prêmio Nobel da Química ao Dr. Daniel Schechtman pela descoberta dos quasicristais (SCHECHTMAN, 2011). Os quasicristais apresentam eixos de simetria de cinco, oito, dez e até doze (SORDELET, DUBOIS, 1997). E são compostos por unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecaedrais em lugar de células unitárias comuns aos cristais (SAARIVIRTA et al, 2004).

Na Figura 2.1 estão mostradas, esquematidicamente, as unidades microestruturas encontradas nos quasicristais.

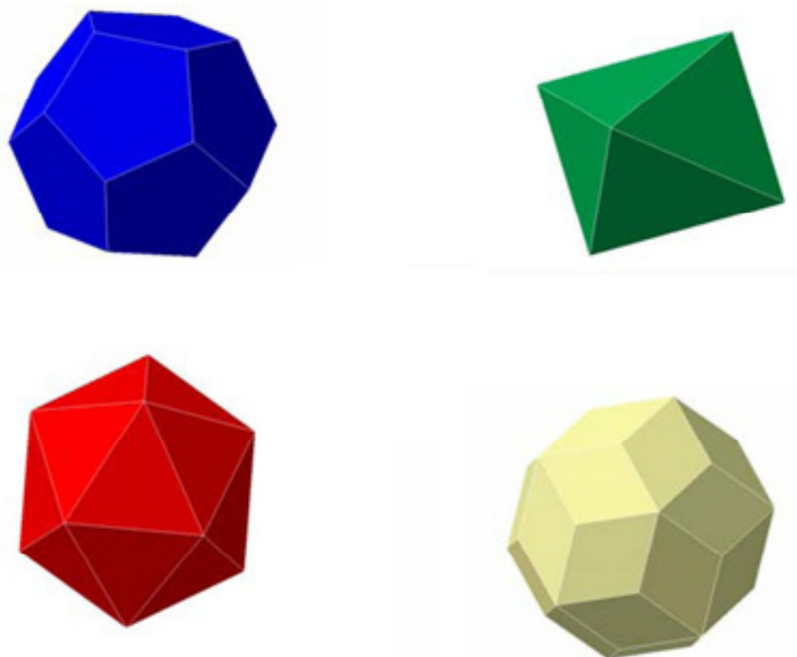


Figura 2.1 - Poliedros - Dodecaedral, octogonal, icosaedral, triacontraedral (PASSOS, 2006).

## 2.2 LIGAS QUASICRISTALINAS AlCuFe

Desde a descoberta da fase icosaedral quasicristalina AlMn, outras ligas quasicristalinas foram elaboradas em mais de 100 diferentes sistemas de ligas metálicas. Encontra-se relatos de ligas quasicristalinas a base alumínio, cobre, gálio, magnésio, níquel, tântalo, titânio, zinco e zircônio. Alguns elementos utilizados em algumas ligas quasicristalinas são tóxicos e difícil de serem encontrados ou de custo elevados (SAARIVIRTA et al , 2004). O que torna as ligas quasicristalinas a base de AlCuFe bem interessantes devido a facilidade , custo e não toxicidade.

O interesse pelos quasicristais advém, principalmente, das suas propriedades físico-químicas paradoxais, para sistemas metálicos, de suas propriedades eletrônicas, além, evidentemente, de suas características microestruturais ímpares. Realmente, as ligas quasicristalinas mostram comportamentos fundamentalmente diferentes comparados às

ligas metálicas cristalinas, de composições aproximadas. Por exemplo, tem condutividade elétrica muito baixa, quando comparada com ligas de base alumínio cristalinas ou amorfas. Além do mais, essa condutividade diminui com o aumento da temperatura, contrariando o comportamento dos metais comuns. Em baixas temperaturas, as ligas quasicristalinas *i*-AlCuFe e *i*-AlPdMn têm propriedade térmica semelhante a de alguns óxidos, tais como os de zircônia, que são considerados excelentes isolantes térmicos e elétricos. Possuem boa resistência à corrosão e à oxidação (JENKS, THIEL, 1998).

Atualmente entre as ligas quasicristalinas a base alumínio as mais estudadas são as AlCuFe, desenvolvida em 1987 por TSAI et al. A fabricação destas ligas quasicristalinas é atraente devido ao seu baixo custo, facilidade de obtenção e ausência de toxicidade. Na Figura 2.2 apresenta-se o exemplo de uma gema de um quasicristal icosaedral da liga  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ .

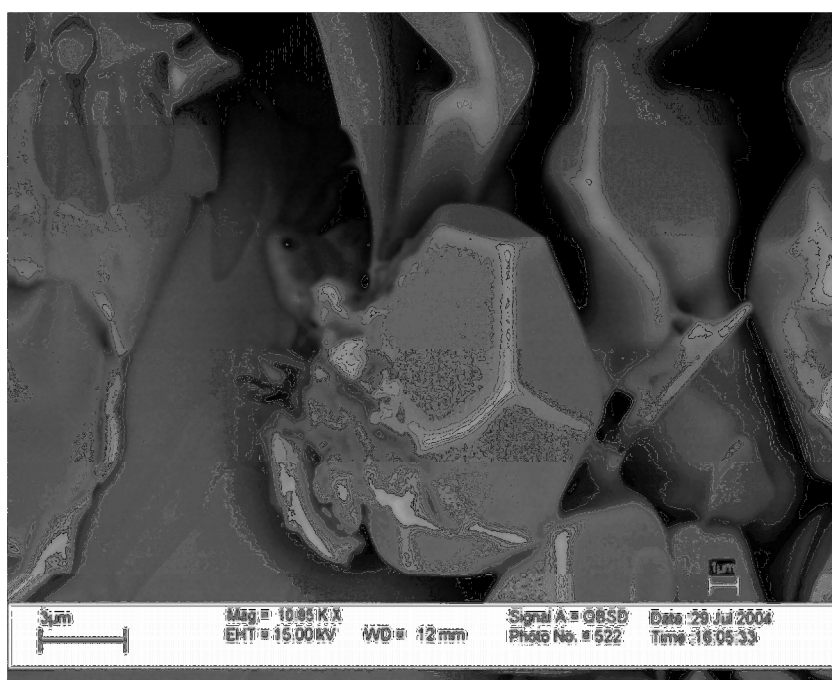


Figura 2.2 - Liga icosaedral quasicristalina de  $\text{Al}_{62.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}$  (PASSOS, 2006).

O grande desafio é a produção de ligas quasicristalinas de Al-Cu-Fe, em escala industrial,. Isso porque a fase quasicristalina só existe em uma faixa estreita de composição o que exige um rigorosíssimo controle (TURQUIER et al., 2007).

No diagrama do sistema Al-Cu-Fe existe uma faixa estreita onde uma fase estável icosaédral ( $\Psi$ ) quasicristalina na média região  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$ . A Figura 2.3 mostra o diagrama de fases da liga de AlCuFe rica em alumínio (BRADLEY et al., 1939).

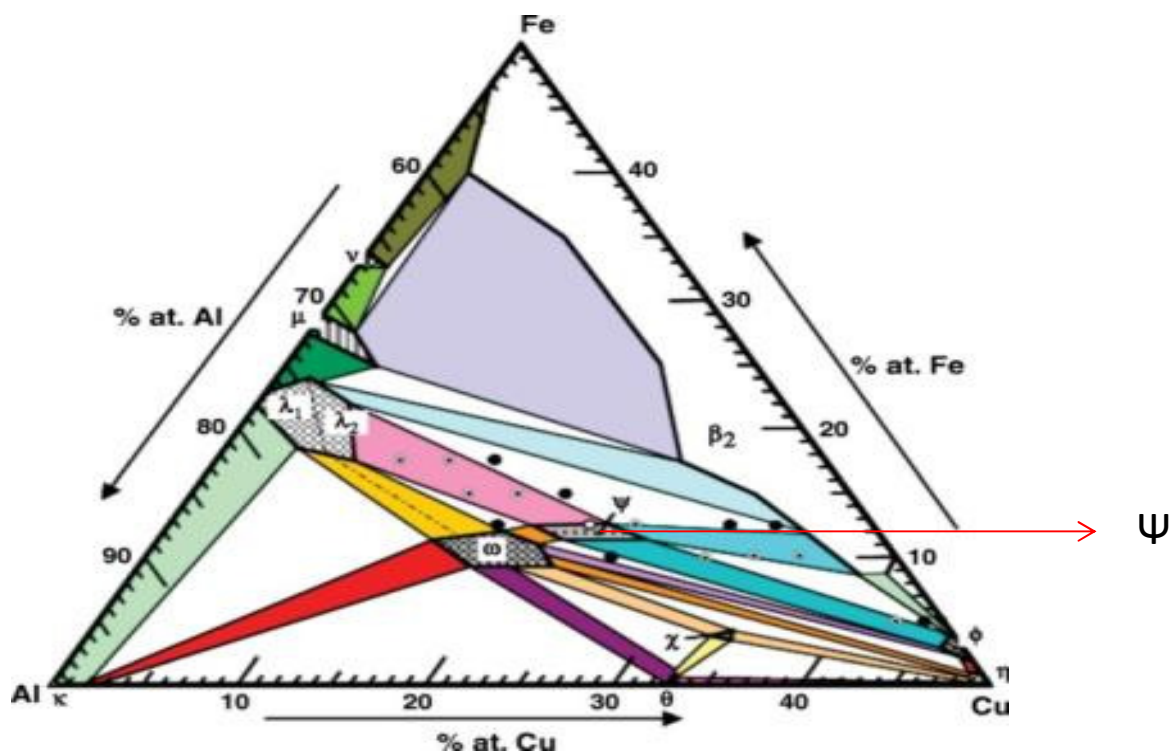


Figura 2.3 - Diagrama de fases ternário da liga AlCuFe em alumínio

### 2.2.1 Aplicação de Quasicristal em Compósitos

A primeira aplicação comercial do quasicristal foi em recobrimento de superfície de painéis para tornar as superfícies menos aderentes. Os quasicristais também podem ser usados no recobrimento de peças sujeitas a movimentos relativos, com o objetivo de reduzir o desgaste das peças. É promissor, também, o uso em dispositivos para a conversão de calor em energia, como motores de explosão, peças que suportam elevadas temperaturas (JANOT, DUBOIS, 1998). Um dos grandes desafios para a utilização dos quasicristais está também relacionado a sua baixa adesividade, que dificulta obtenção de camadas superficiais com boa resistência mecânica ao seu cisalhamento.

Um dos grandes desafios para a utilização dos quasicristais está relacionado a sua baixa adesividade a superfícies.

Outra utilização importante dos quasicristais é como reforço em compósitos (CHERDYNTSEV et al, 2007, DUBOIS et al. 1993, TSAI et al., 1993). Compósitos formados de pós finos de material quasicristalino são utilizados juntamente com matrizes dúcteis, para contornar a fragilidade inerente aos materiais quasicristalinos. Uma área importante que vem sendo largamente explorada é a utilização de ligas de alumínio dúcteis reforçadas com nanopartículas de quasicristal, com a finalidade de aumentar a resistência de compósitos (PASSOS, 2006).

Estudos utilizando reforço quasicristalinos em matriz dúctil demonstrou que houve uma considerável melhoria em algumas propriedades tais como: resistência ao desgaste e baixa resistência a abrasão de alguns aços. Mais especificamente, estudos mostraram que a fabricação de compósitos de quasicristais Al-Cu-Fe com resina epóxi ocasionou melhorias em algumas propriedades, como o aumento da resistência ao desgaste e a abrasão de aço ( BLOOM et al ., 2003).

Alguns testes foram realizados com polímeros termoplásticos de alto desempenho usando partículas quasicristalinas, foi observado um ganho significativo na resistência dos polímeros. Podem-se ainda enumerar várias aplicações potenciais para os quasicristais, como materiais para absorção e armazenamento de hidrogênio, como catalisadores e em utensílios cirúrgico (JANOT, DUBOIS, 1998).

Ligas de  $Al_{62}Cu_{25}Fe_{12}$  estão sendo estudadas no uso de filmes finos para absorção de energia solar. Filmes extremamente finos cuja espessura encontra-se na faixa de 10 a 30nm, têm sido produzidos juntamente com  $Al_2O_3$  na obtenção de camadas anti-reflexo. Estas superfícies apresentam alta absorção da luz solar (absorção de até 90%) e baixa emissividade térmica (SAARIVIRTA et al, 2004).

As propriedades adesivas de compósitos constituídos de resina epóxi reforçado com variadas proporções de quasicristais foram estudadas e observou-se que os compósitos estudados com 25% de quasicristal apresentaram melhores propriedades adesivas do que o epóxi puro (ALTIDIS, 2012).

Estudos de compósitos de quasicristal com metais não miscíveis no alumínio, como bismuto estanho e índio tem revelado um melhora significativa do comportamento tribológico (auto-lubrificante) e na tenacidade, quando comparados a liga quasicristalina pura (CAVALCANTE, 2011).

A utilização de reforços metálicos como o quasicristal, pó de alumínio, pó de cobre e pó de ferro influenciam as propriedades dos compósitos. É bem conhecido que o

comportamento mecânico e térmico da matriz epóxi é fortemente influenciado por vários fatores tais como o tipo, tamanho, forma das partículas e quantidade de reforço metálico (BRITO, SANCHEZ, 2000).

### 2.3 EPÓXI

As resinas epóxi são caracterizadas por possuírem em sua molécula um ou vários grupos epóxi. Reagida com agentes de cura, torna-se um polímero termorrígido com excelente resistência mecânica, química e de isolamento elétrica, garante excelente desempenho nas aplicações em pisos industriais, revestimentos anticorrosivos, embalagens e compósitos.

As resinas termorrígidas, sob a ação do calor, sofrem um processo de reticulação interna, comumente chamado de cura. O sistema rígido resultante é uma rede macromolecular altamente reticulada, infusível e insolúvel. No caso em que a matriz é termorrígida, o entendimento do mecanismo e o conhecimento da taxa de cura da mesma são necessários, para que seja compreendida a relação existente entre o processamento, a morfologia, as propriedades e a durabilidade do termorrígido puro e, por consequência, do compósito final (GILHAM, 1986). Em relação à cinética de cura de uma resina é um processo complexo que pode ser definido como mudanças de propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação resina /endurecedor.

As resinas epóxi podem ser curadas com vários agentes de cura, também chamados de endurecedores, os principais produtos são: aminas alifáticas, adutos de aminas, poliamidas, aminas cicloalifáticas, anidridos, poliamidoaminas, aminas aromáticas, polissulfetos, polioxipropilaminas, polimercaptanas, dicianidamida e trifluoreto de boro. As propriedades físicas da rede dependem da resina e do endurecedor, da extensão da cura, do tempo e temperatura de cura (CATALANI; BONICELLI, 2005).

Segundo Stevens (1999), o termo resina epóxi é designado para o sistema formulado que tenha passado por um processo de cura ou não. As resinas epoxídicas mais comuns são produtos de uma reação de polimerização entre o bisfenol A e um composto contendo epóxi.

A resina epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é uma resina epóxi difuncional, líquida e de baixo peso molecular mais comumente utilizada por apresentar

boa fluidez, baixa retração durante a cura e fácil processamento. As resinas à base de bisfenol F (DGEBF), no entanto, geralmente apresentam baixa viscosidade, permitindo a incorporação de altos teores de cargas (SCHMIDT, 2005).

### **2.3.1 Utilização das Resinas Epóxis**

A resina epóxi é o principal polímero termorrígido para aplicações de engenharia, devido a sua baixa retração durante a cura, excelente adesão a grande variedade de superfícies, boa estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade, boas propriedades térmicas e elétricas, excelente resistência química e às intempéries com alta relação resistência/peso (BIAGINI; MARCON; SCHIMDT; AMICO, 2006).

O emprego das resinas epóxi a finalidade de adesivo tem aumentado, devido ao seu alto grau de aderência. Atualmente as resinas epóxi abrangem uma vasta gama de propriedades, desde líquidos de baixa viscosidade sem solvente até sólidas de alto ponto de fusão, sendo utilizados na construção civil como revestimentos de pisos industriais, em revestimento interno de recipientes de cervejas e refrigerantes e na indústria eletrônica em placas de circuito impresso, encapsulamentos de componentes, entre outros. Essa variedade de aplicações deve a sua boa resistência a processos de corrosão e deformações mecânicas, e boa adesão (GONZÁLEZ; MIGUEZ; SOARES, 2005).

As resinas epóxi transformam-se em um sólido termorrígido tendo como ponto de partida o estado líquido, logo a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo. As resinas epóxi merece atenção especial, em relação às outras resinas termorrígidas, por apresentar excelentes características como matrizes hospedeiras, podendo ser utilizadas como matriz de compósitos para diversas aplicações.

Os adesivos epóxis são os mais versáteis de todos os adesivos de alta resistência e desempenho. Desde os primeiros anos da década de 40, quando a Suíça e os EUA reconheceram a importância comercial das resinas epóxi, a tecnologia e as aplicações avançaram muito até os nossos dias. O sistema utilizado é sempre o bicomponente, composto A mais composto B, sendo que as propriedades do composto final são sempre definidas conforme as especificações exigidas. É importante observar que os adesivos têm diversos tipos de formulações e técnicas de aplicação (LIESA, BILIRLINA, 1990).

Alguns estudos vêm sendo realizados em compósitos constituídos de matriz polimérica (Epóxi) e reforço metálico a fim de melhorar algumas propriedades, como no caso do adesivo epóxi ESP 110 (Permabond), que é um adesivo estrutural utilizado na indústria automotiva, com um reforço de 30% de pó de alumínio, que tem como finalidade aumentar o módulo (SILVA; ADAMS, 2002).

No trabalho de (JESUS, 2005) foi desenvolvido um compósito de resina epóxi com carga de pó de ferro para ser utilizado como molde de injeção de materiais poliméricos, pois ocorreu uma melhora nas suas propriedades térmicas e mecânicas sendo possível a utilização deste material como molde de injeção.

Atualmente, a resina epóxi é utilizado industrialmente como adesivo e como matriz para compósitos usados em aplicações estruturais. Esta grande variedade de utilizações é devido à grande variedade de formulações permitidas, admitindo um grande número de requisitos, tanto de progresso quanto referente ao desempenho do material. De acordo com (JESUS, 2005) as resinas epóxis utilizadas em compósitos apresentam diversas vantagens como:

- Contração na cura relativamente baixa, facilitando assim a precisão dimensional na fabricação de estruturas evitando tensões residuais;
- Natureza polar que confere excelente adesão uma grande variedades de cargas;
- Ausência de produtos voláteis resultantes da reação de cura, o que evita a formação indesejada de bolhas;
- Estrutura reticulada que confere uma excelente resistência em ambientes quimicamente agressivos, tanto aquosos como não aquosos.

## **2.4 COLAGEM (ADESÃO/ADERÊNCIA)**

A colagem estrutural vem sendo cada vez mais empregada na indústria e a necessidade de desenvolvimento de novos adesivos é uma realidade. A aplicação do adesivo sobre estruturas metálicas convencionais é realizada através de colagem. O processo de colagem ocorrer através da interação entre o substrato e o adesivo.

Algumas das vantagens da colagem é a ausência de calor durante o processo de junção, o que implica que a microestrutura dos aderentes não sofre alterações. Outra grande vantagem da união por adesão é que o custo do processo é baixo, cerca de 70% menor do que os métodos convencionais.

### 2.4.1 Adesão

Adesão é processo de junção de dois materiais, mediante a aplicação de uma substância química. Esta substância é geralmente um polímero, chamado de adesivo.

A utilização de adesivos encontra-se presente em inúmeros ambientes, desde aqueles produzidos na natureza por insetos, peixes e aves que segregam líquidos viscosos capazes de unir materiais para a fabricação de seus ninhos, até aqueles produzidos pelo homem, utilizando a mais refinada tecnologia. Nota-se então, que estes possuem elevada importância tanto para a natureza, quanto para o homem contemporâneo.

Adesivo é uma substância que é usada para colar as superfícies de dois materiais sólidos com objetivo de produzir uma junta, união, que possui elevada resistência ao cisalhamento e ao atrito. Embora a resistência inerente ao adesivo possa ser muito menor do que aquelas dos materiais aderidos, ainda assim pode ser produzida uma junta forte e resistente se a camada do adesivo for fina e contínua. Se uma boa junta for formada, o material aderido poderá fraturar ou romper antes que isso venha ocorrer com o adesivo. Os adesivos poliméricos podem ser usados para colar uma grande variedade de combinações de materiais : metal-metal, metal-plástico, metal-cerâmica, e assim por diante. A principal desvantagem está na limitação da temperatura (CALLISTER, 2006).

A indústria em todos os níveis utiliza adesivos para as mais diversas finalidades desde “hotmelts” para a fabricação de fraldas, poliuretanas expansíveis na construção civil e epóxis estruturais aplicados em carroceria de veículos.

A adesão está relacionada com as forças intermoleculares presentes quando temos superfícies em contato, sendo que essas forças dependem da distância e/ou das ligações químicas entre as superfícies, e que por sua vez, dependem de parâmetros macroestruturais, tais como a rugosidade e a molhabilidade do adesivo no substrato. As forças que promovem a molhabilidade do adesivo, o seu espalhamento e a ligação da resina curada ao substrato são atribuídas aos mecanismos de adesão, que até hoje não são bem entendidos. Muitas pesquisas têm sido realizadas para avaliar a contribuição de cada processo na adesão, mas nenhum mecanismo isolado foi identificado como responsável pela formação da ligação. As forças envolvidas na interação entre adesivo e substrato são as mesmas estão presentes no interior do adesivo. Para compreender o que ocorre com um adesivo em uma junta, é necessário primeiro conhecer as forças que mantem os átomos e moléculas do adesivo unidas entre si (PETRIE, 2000).

### 2.4.2 Teorias da Adesão

As forças adesivas e coesivas podem ser classificadas como primárias e secundárias. Forças primárias são subdivididas em forças covalentes, iônicas e metálicas. Vale destacar que as forças primárias não estão presentes na maioria dos adesivos, sendo, entretanto, uma necessidade nos adesivos de alto desempenho, como aqueles considerados estruturais. Para a maioria dos adesivos, as forças mais importantes relativas à adesão são as forças secundárias. A exata natureza destas forças e sua influência na resistência adesiva e coesiva são difíceis de determinar com precisão devido a sua complexidade. As forças de interação entre o adesivo e o substrato podem ser medidas como o trabalho necessário para ocorrer uma separação das duas superfícies, que pode ser entre o adesivo e substrato, ou para que haja uma separação entre as moléculas de um material sólido (DUNOUY et al, 1919; QUINI, 2011 ). Esta força é dependente das forças intermoleculares que existem no material e sobre o espaço intermolecular. Sendo as vezes chamada de energia de superfície ( $\gamma$ ). Um método simples de medir a energia de superfície de um dado material sólido através da tensão crítica de superfície ( $\gamma_c$ ) de um sólido poderia ser estimada pela medida do ângulo de contato de uma série de líquidos, com tensão superficial ( $\gamma_{LV}$ ) conhecida, formada por uma pequena gota do líquido sobre a superfície do sólido. A extrapolação da reta obtida até o cosseno igual a 1, dará a tensão crítica de superfície ( $\gamma_c$ ), ou seja, seria a condição na qual um líquido de mesma tensão superficial formaria um ângulo  $0^\circ$  com a superfície do sólido, que também pode ser definido como molhabilidade (HARKINGS et al, 1952; QUINI, 2011).

Na figura 2.4 observa-se que o adesivo epóxi que tem  $\gamma$  da ordem de  $47 \text{ dina.cm}^{-1}$ , e capaz de molhar apenas o alumínio, que tem  $\gamma_c$  da ordem de  $500 \text{ dina.cm}^{-1}$ . Paralelamente a isto, quanto menor a  $\gamma_c$  do substrato maior será o ângulo de contato no caso dos substratos de policloreto de vinila, polietileno e poli (tetra fluoroetileno) (PETRIE, 2000).

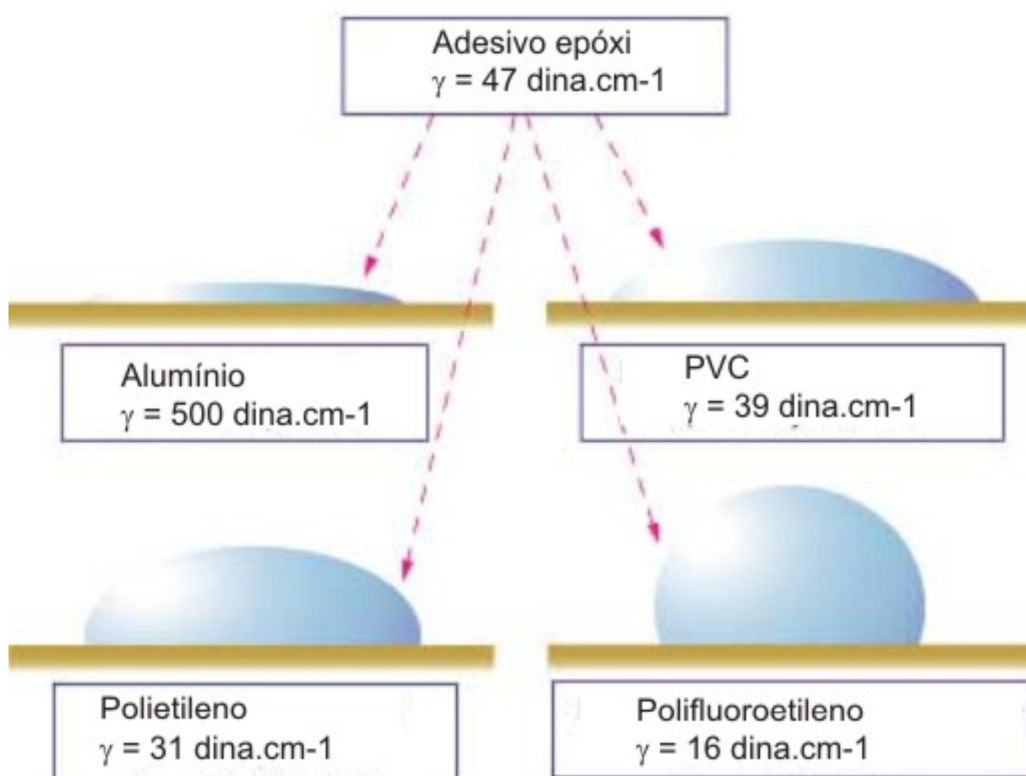


Figura 2.4 - Molhabilidade do adesivo epóxi (PETRIE, 2000).

A molhabilidade é um conceito que traduz a capacidade de um líquido molhar um sólido e estabelecem que a tensão crítica de superfície do sólido deve no mínimo igual numericamente a tensão superficial do líquido (FOX, 1950; QUINI, 2011). O mecanismo de adesão, que corresponde a união entre o adesivo e o substrato apresentam muitas teorias foram formuladas, mas nenhuma delas foi capaz de esclarecer completamente o fenômeno. Algumas são mais adequadas a certos substratos e aplicações, outras são mais apropriadas a diferentes circunstâncias. No entanto, cada uma delas emprega conceitos e informações que são aplicáveis na compreensão dos requisitos básicos de uma boa ligação entre adesivo e substrato (AHAGON, et al, 1975; QUINI, 2011).

### 2.4.3 Teorias da Adsorção

A teoria da adsorção estabelece que a adesão é resultado do contato molecular entre dois materiais e as forças de atração se desenvolvem na superfície. A adesão resulta da adsorção de moléculas do adesivo pelo substrato e as forças secundárias de van der Waals

passam a atuar. Portanto, o adesivo deve ter um contato molecular muito próximo com a superfície do substrato. Para que este contato ocorra é preciso que haja uma boa molhabilidade. Esta molhabilidade ocorre quando o adesivo consegue fluir entre as irregularidades existentes na superfície do substrato, preenchendo desta forma os vales da superfície. Quando isto não ocorre pode haver o acúmulo de minúsculas bolhas de ar ao longo da interface dando origem a regiões de tensões residuais (SCHNEBERGER et al 1970; QUINI, 2011). A molhabilidade é favorecida quando a energia de superfície do substrato é alta e a tensão superficial do líquido são baixas. Polímeros de baixa energia superficial molham facilmente substratos de alta energia, como por exemplo, metais.

#### **2.4.4 Teoria Mecânica**

A rugosidade responsável pelo mecanismo de adesão por ancoramento pode ser produzida, dentre outros processos, por tratamentos superficiais como a irradiação com laser, o jateamento com gralha de aço ou areia, que promovem a macrorugosidades, ou por tratamento químico com soluções ácidas, que promovem a microrugosidades (SAMPAIO, 1998).

Uma das formas de aumentar a adesão, considerando a rugosidade superficial, é pelo acréscimo da área total de contato entre adesivo e substrato. Outra forma é que após o preenchimento das cavidades o adesivo formara uma ancoragem mecânica com o substrato. Há muitos casos onde as forças de adesão resultam de um trabalho conjunto na junta. A resistência apresentada pela junta será uma soma da adesão ocorrida devido às interações primárias e secundárias, com o efeito da ancoragem mecânica ocorrido.

O ancoramento mecânico pode ocorrer nas rugosidades e porosidades superficiais dos componentes da junta. O adesivo penetra nos poros, fendas, aberturas ou outras irregularidades da superfície que adere ao substrato, travando-a mecanicamente. O adesivo deve molhar o substrato como também possuir propriedades reológicas específicas para penetrar nos poros e fendas num período de tempo razoável. Desde que uma boa adesão ocorra entre as superfícies lisas do aderente, o ancoramento ajuda a promover a adesão (SKEIST, IRVING, 1997).

O pré-tratamento da superfície que receberá o adesivo garante estabilidade na rugosidade, permitindo o ancoramento do adesivo de forma constante e, principalmente,

uniforme e conhecida. Estes pré-tratamentos resultam em micro-rugosidades na superfície do aderente, o que melhora a força de ligação e durabilidade da junta. A preparação da superfície permite uma cinética de molhamento melhorada e uma maior superfície de contato do adesivo, já que este alcançará todos os picos e vales da micro-superfície rugosa, como mostra a Figura 2.5.

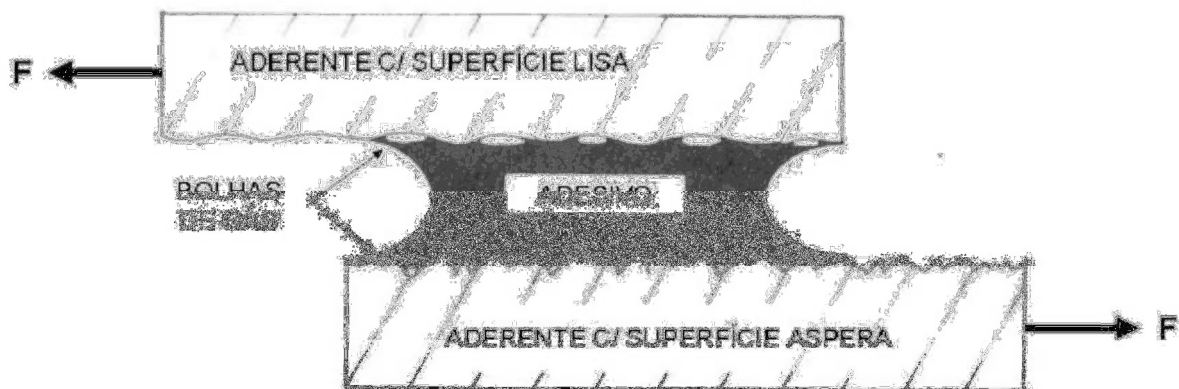


Figura 2.5 - Efeito da aspereza da superfície com adesivo ( MENDES, 2005).

#### 2.4.5 Teoria Eletrostática

Embora haja aplicações onde a eletrostática seja considerada, esta teoria não tem sido aplicada tanto quanto as teorias de adsorção e mecânica. A teoria eletrostática propõe que forças eletrostáticas ocorrem na forma de uma interface entre o adesivo e substrato, atuando como uma resistência a separação. Esta teoria pode ser confirmada pela ocorrência de descargas elétricas quando um adesivo sofre desprendimento do substrato. Esta teoria é aceita e aplicada principalmente para explicar a adesão de células biológicas e também demonstrada na formação de filmes finos de polímeros sobre superfícies metálicas (QUINI, 2011).

#### 2.4.6 Teoria da Difusão

O conceito fundamental da teoria da difusão é que o adesivo atua por interdifusão de moléculas do adesivo com o substrato. A força de ligação será determinada pelo grau de emaranhamento e pelo número de moléculas envolvidas. Acredita-se que seja o mecanismo

parcialmente responsável pelo aumento da adesão por recobrimento superficial das cargas. Também chamado de auto adesão.

Nos substratos poliméricos a difusão ocorre por ação do solvente presente no adesivo ou por calor no caso do termo fusíveis conhecidos como hotmelts. Outra possibilidade de difusão para termoplásticos e quando o substrato e adesivo são solúveis um no outro, porém isto é relativamente raro. Desta forma, a teoria da difusão pode ser aplicada apenas em um número limitado de casos (QUINI, 2011).

As juntas coladas, uma vez carregadas, podem falhar no adesivo, na interface substrato-adesivo ou mesmo no substrato. Os tipos de fratura estão relacionados com as tensões desenvolvidas em cada uma destas partes, também de acordo com a resistência de cada uma delas. Os tipos mais frequentes de falhas de adesivos são as falhas adesivas ou coesivas ou ainda os dois tipos de falhas mescladas.

#### 2.4.7 Tipos de Falhas em Junções Adesivas

A adesão e coesão são mecanismo de união entre substratos. Quando submetidas ao esforço mecânicos as junções adesivas podem apresentar dois tipos de falhas, a coesiva, relacionada às propriedades mecânicas dos polímeros, e a adesiva, relacionada com a região da interfase polímero-substrato (MENDES, 2005). A figura 2.6 representa as regiões de adesão e coesão das juntas adesivas, indicando as regiões onde cada tipo de falha ocorre.

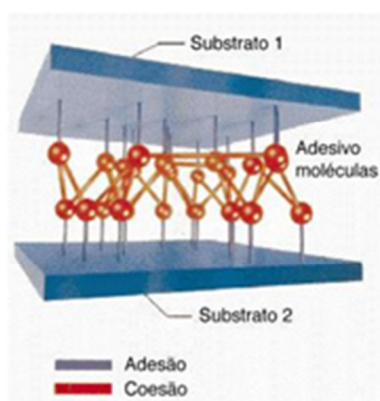


Figura 2.6 - Regiões de adesão e coesão de junta adesivas ( HANDBOOK LOCTITE, 1995)

### **2.4.7.1 Falha Adesiva**

A falha adesiva ocorre na região de interface adesivo-substrato, sendo caracterizada pelo descolamento total do adesivo em uma das partes dos substratos. Em análise a olho nu, após a falha, todo filme de adesivo se encontra em sobre uma das superfícies. As prováveis causas para este tipo de falha são: a possível contaminação dos substratos, ou incompatibilidade do material com adesivo (SANTOS, 2007).

### **2.4.7.2 Falha Coesiva**

A falha coesiva caracterizada pelo rompimento do filme de adesivo devido a carregamento superior ao limite mecânico do polímero formado. Em análise sem auxílio de equipamento é possível identificar resíduos de adesivos podem afetar os resultados obtidos através de ensaios mecânicos de junções adesivas. Fatores como alinhamento dos corpos de prova e do equipamento de teste, armazenamento do adesivo, variáveis de processo (cura) e tratamentos de superfícies devem ser levados em considerações. Além dos fatores já considerados nas normas internacionais.

Quando juntas coladas são submetidas a ensaios de resistência mecânica, causam fraturas interlaminares que podem ser classificadas como: fratura adesiva é a que ocorre na interface entre o adesivo e o substrato, enquanto que a fratura coesiva ocorre quando ambas as superfícies do substrato fica uma camada adesiva (SOUZA, 2009). Na Figura 2.7 observa a ilustração do tipo de junta com ruptura coesiva e adesiva.

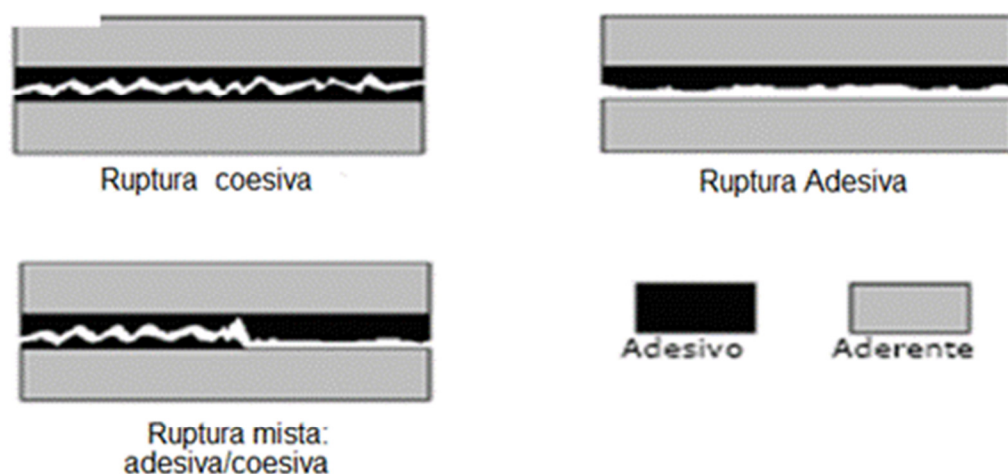


Figura 2.7 - Tipos de falhas em juntas adesivas.

#### 2.4.8 Junções Adesivas

A maioria das junções adesivas é dimensionada com base em dados obtidos através de ensaios de cisalhamento. As forças puramente de cisalhamento são aquelas aplicadas paralelamente à colagem e em seu plano. O modelo do ensaio é ilustrado na figura a seguir Figura 2.8.

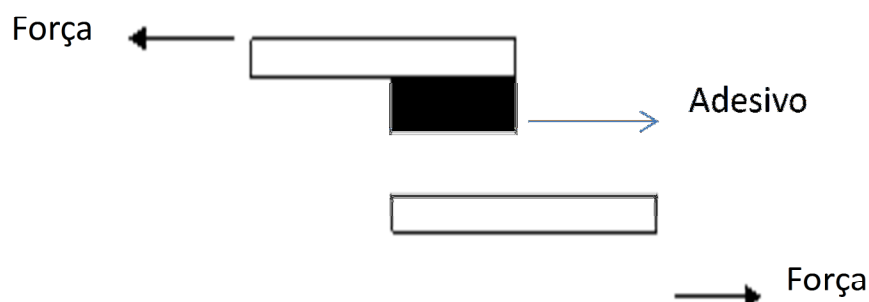


Figura 2.8 - Cisalhamento (modelo Single-lap).

#### 2.4.9 Fatores que Influenciam na Resistência da Junção

De acordo com Broughton e Gower (2001) inúmeros fatores não citados nas normas internacionais podem afetar os resultados obtidos através de ensaios mecânicos de junções

adesivas. Fatores como alinhamento dos corpos de prova e do equipamento de teste, armazenamento do adesivo, variáveis de processo de cura e tratamentos de superfícies. Todos estes fatores devem ser levados em consideração. Além dos já considerados nas normas internacionais.

#### **2.4.10 Fatores Básicos**

Os fatores básicos estão relacionados à propriedades dos adesivos e materiais a serem unidos, como exemplo, o tipo de adesivo. O material dos substratos influencia na polimerização e conseqüentemente nas propriedades mecânicas do adesivo. Cada tipo de superfície interage de uma forma diferente com diversos tipos de adesivos. Podem ocorrer reações químicas na região de interface metal/adesivo, reações que variam com o tipo de adesivo (POSSART, 2006).

#### **2.4.11 Rugosidade**

As irregularidades das superfícies, rugosidade, numa faixa de dimensões variam de 0,1 à 100 $\mu$ m, têm uma influencia considerável na adesão. Algumas das suas vantagens é o aumento da área de contato, melhor interação e ancoragem entre o adesivo e o substrato. As desvantagens de superfícies com alta rugosidade podem ocorrer folgas e causar perda da resistência e adesivos muito viscosos podem não manter contato íntimo com toda superfície e outra desvantagem é a possibilidades do acúmulo de impurezas nos vales, impossibilitando o contato com o adesivo no substrato, comprometendo a resistência.

#### **2.4.12 Limpeza**

Um dos fatores críticos no processo de adesão é a limpeza das superfícies a serem aderidas. A existência de impurezas nas superfícies interfere diretamente na resistência e vida útil da junção. A escolha do método correto de limpeza é de extrema importância para a junta.

De acordo com Broughton e Gower (2001) os métodos de limpeza e divididos em métodos que alteram ou não as características químicas da superfície. Dentre os métodos que não alteram as características químicas da superfície, a utilização de solvente,

classificada como de média eficiência e baixo custo. A grande vantagem da utilização dos solventes é sua forte volatilidade, secando e limpando rapidamente o substrato, permitindo a adesão ou tratamento quase imediatamente. Outro fator importante é a simplicidade da forma de utilização não requerendo equipamentos especiais para sua utilização.

#### **2.4.13 Jateamento com Abrasivo a Seco**

É o método mais eficiente que promove a melhor limpeza. Apesar de exigir equipamentos mais sofisticados de custo mais elevados, acaba compensando devido ao rendimento maior e à qualidade.

Os abrasivos usados para o jateamento são de vários tipos e devem ser duros, de granulometria uniforme e insetos de materiais estranhos que possam contaminar a superfície a ser jateada. Entre os abrasivos utilizados tem a areia, escória de fundição de cobre e granalha de aço.

O jateamento com granalhas é um processo de trabalho a frio, que consiste em projetar granalhas com alta velocidade (entre 20 e 100 m/s) contra uma superfície de um material metálico. A granalha atua como se fosse um pequeno martelo sobre a superfície metálica causando deformação plástica. Esse processo de deformação superficial é largamente utilizado para introduzir tensões residuais de compressão na superfície, as quais melhoram as propriedades mecânicas dos componentes em serviço, em especial, aumentam a vida em fadiga.

#### **2.4.14 Método do Ângulo de Contato**

A ligação interfacial é devido à adesão entre o adesivo, o reforço e a matriz. Para ocorrer à adesão durante a manufatura do compósito o reforço e a matriz deverão estar em contato íntimo. A boa molhabilidade significa que o líquido (resina) fluirá sobre o substrato preenchendo as imperfeições da superfície, simultaneamente, deslocando o ar desta área. A molhabilidade também depende da viscosidade da resina, e essa não ocorre se a viscosidade for elevada (MATTHEWS, RAWLINGS, 2000).

Análises por ângulos de contato podem ser usadas para caracterizar a molhabilidade do reforço. Essa análise consiste na deposição de uma gota de um determinado líquido no plano superficial de uma amostra sólida, um ângulo formado entre a gota e a superfície da

amostra. Sendo assim, com a medida de ângulo de contato e com auxílio de modelos físicos e matemáticos é possível determinar a energia de superfície.

É importante ressaltar que o ângulo de contato formado por uma gota de um líquido e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, responsáveis pelo espalhamento da gota na superfície e as forças coesivas do líquido que contraem a gota na forma de esfera. O ângulo depende das tensões entre o líquido e a superfície sólida e também das tensões entre sólido e a fase vapor, conforme esquematizado na figura 2.9 (WONG et al, 2009).

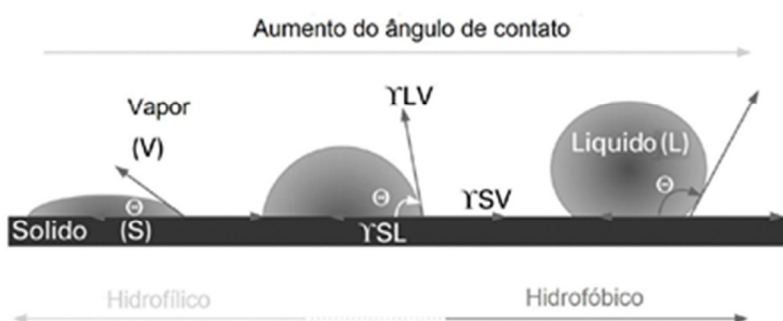


Figura 2.9 - Análise do aumento do ângulo de contato com representação das tensões superficiais atuantes no sistema sólido-líquido. (WONG et al, 2009)

Na figura 2.8, a parte inferior do líquido está em contato com a superfície sólida. O restante da superfície do sólido está em contato com o gás acima (vapor ou ar). Existem três interfaces descritas por uma gota de líquido em repouso sobre uma superfície sólida: sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor. A forma de cúpula que a gota adquire pode ser descrita por ângulo de contato, que se forma entre a linha traçada ao longo da interface sólido-líquido e uma linha tangente à gota na interface sólido-líquido e líquido-vapor.

Materiais que absorvem líquidos são conhecidos como hidrofílicos e materiais que são capazes de resistir à entrada de líquido em sua estrutura são considerados hidrofóbicos. Relacionando com o ângulo de contato analisado, temos que para ângulos até  $90^{\circ}$  o material sólido é considerado hidrofílico e para ângulos superiores a  $90^{\circ}$  o sólido é chamado hidrofóbico.

### 3 CAPÍTULO III

## METODOLOGIA

### 3.1 ELABORAÇÃO DAS LIGAS QUASICRISTALINAS

Os elementos constituintes da liga (Al, Cu, Fe) com pureza superior a 99,9%, foram devidamente pesados, utilizando-se uma balança SHIMADZU Modelo Ay 220, com precisão de ordem  $10^{-4}$ g. Em cada fusão foram elaboradas 10 g de liga.

Os procedimentos de elaboração da liga e tratamento térmico foram realizados seguindo os procedimentos seguidos por PASSOS (2006).

As ligas foram obtidas num forno de indução de soleira fria, desenvolvido no Laboratório de Solidificação Rápida. Foi utilizado um gerador de alta frequência (40 KVa) de fabricação POLITRON.

As fundições das ligas foram realizadas da seguinte forma: os componentes, na proporção correspondente à composição nominal da liga, foram colocados no cadinho de cobre do forno onde se fez o vácuo. Realizaram-se, então, lavagens do forno, que consistiu em introduzir gás inerte (argônio 5.0) no forno, até uma pressão de  $-60$ cmHg, seguindo-se do bombeamento até a pressão de, aproximadamente 10-3torr. Esta operação repetiu-se por duas vezes, tendo por objetivo minimizar oxigênio residual no forno. Finalmente, as fusões foram realizadas mantendo-se a pressão de  $-60$  cmHg de argônio.

Foram elaboradas ligas quasicristalinas com a seguinte composição nominal  $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$ . A liga foi fundida 3 vezes para assegurar a completa dissolução dos constituintes.

#### 3.1.1 Tratamento Térmico da Liga $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$

No processo de fundição no forno de soleira fria a indução a solidificação gera uma liga heterogênea (fase quasicristalina e fase cristalina), isto ocorre devido ao processo utilizado na solidificação. É necessária realização de tratamento térmico de modo aumentar a proporção da fase quasicristalina favorecendo a transformação peritética da fase quasicristalina.

O tratamento térmico foi realizado no forno de resistência de fabricação Nabertherm onde a liga bruta de fusão ( $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$ ) permaneceu por 24 horas à temperatura de 750 °C. A taxa de aquecimento do forno foi de 30°C / min.

### **3.1.2 Caracterização Por Difração de Raios-X**

Utilizou-se difratometria de raios-X (DRX) para identificar as transformações ocorridas na liga antes e após o tratamento térmico. Foi utilizado difratômetro de raios-X-SIEMENS D5000, sendo empregado a radiação  $CuK\alpha$ , cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5406\text{Å}$ . Os ensaios foram realizados à temperatura de 298K, com tensão de 40Kv, corrente de 30mA, passo de 0.01°, tempo por passo de 3 segundos e o ângulo  $2\theta$  (2-theta) variando de 20 a 50 graus.

### **3.1.3 Caracterização Por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X**

A análise composicional foi realizada emutilizando-se a espectrofluorescência de raios X (Fluorescence Spectrometer, Modelo XRF-1800 da Shimadzu), nas ligas brutas fusão, visando o controlar da composição.

## **3.2 RESINA UTILIZADA**

A resina utilizada foi Epoxiglass 1283. Resina epóxi líquida, não modificada, oriunda da reação de Epicloridrina com Bisfenol A. As resinas epoxídicas líquidas são empregadas como principal matéria-prima para adesivos de alta qualidade isentos de solventes, argamassas especiais, adesivos para uma grande gama de aplicações. Apresenta viscosidade Brookfield 25°C em torno de 11.500 a 15.700 mPa.s.

O endurecedor utilizado foi Epoxiglass 1825 obtido através da reação de ácidos graxos dimerizado e poliaminas alifáticas. Utilizado como agente de cura de resinas epóxis, sobretudo em formulações de primers e tintas de acabamento industrial e sistemas marítimos. Tem ampla aplicação no campo de adesivos e sistemas de moldagem.

A preparação do epóxi utilizou a resina Epoxiglass 1283 mais o endurecedor foi Epoxiglass 1825 na proporção de 1:1 resina/endurecedor.

### **3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA**

O substrato metálico utilizado para testar os tipos de adesivos foi feito de aço carbono 1020 ( $\sigma = 450$  MPa,  $\sigma_e = 330$  MPa,  $\epsilon = 36\%$ ) e as superfícies das placas foram tratadas com jateamento abrasivo a seco utilizando areia com granulometria (0,6 a 2,4 mm) seguindo a norma ASTM A36. A limpeza das superfícies a serem aderidas foi realizada, utilizando-se como solvente a acetona, que propiciou a limpeza e secagem e rápida do substrato, permitindo a colagem do adesivo quase imediatamente. As placas metálicas utilizadas, para o ensaio de cisalhamento Single Lap Joints, apresentam as seguintes dimensões (103 x 25 x 1.2 mm).

#### **3.3.1 Caracterização das Placas de Aço**

As regiões de aço tratado foram mapeadas em uma imagem tridimensional rugosímetro Taylor Hobson TalyScan 150 (ponta de indutor - 2  $\mu$  m de raio), de acordo com a norma ISO 4288-1996. Adotamos o espaçamento de 1  $\mu$  m, na direção de varrimento (x) e 10  $\mu$  m no sentido transversal (y). A taxa de varredura utilizada foi de 1000  $\mu$  m / s em um ambiente com temperatura e umidade relativa controlada (23 ° C e 50%UR, respectivamente). A Figura 3.1 mostra o perfil da rugosidade da superfície da placa de aço 1020 tratado com o jateamento abrasivo de areia.

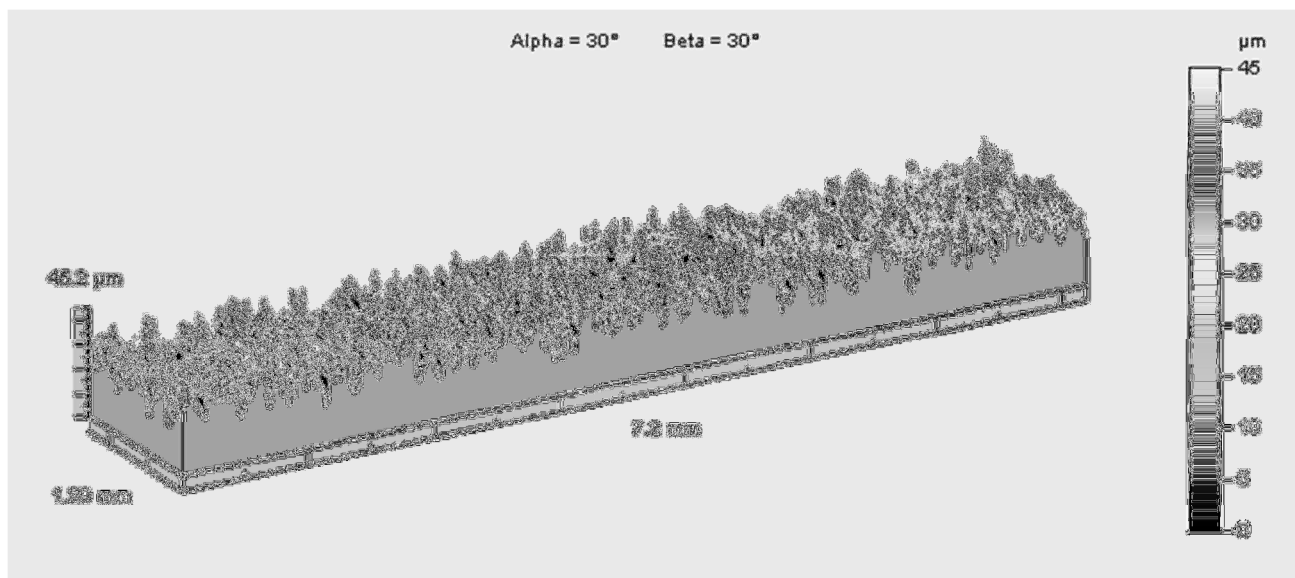
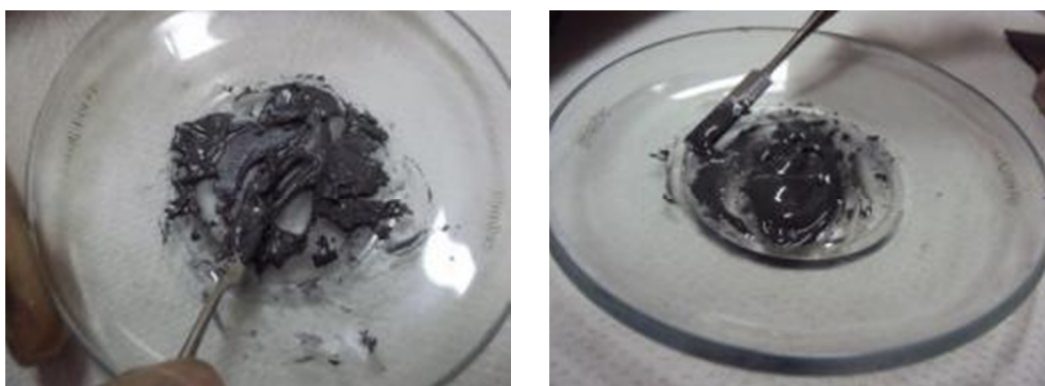


Figura 3.1 - Perfil da rugosidade (3D) das placas de aço 1020 após o tratamento abrasivo.

### 3.4 ELABORAÇÃO DOS COMPÓSITOS (EPÓXI/QUASICRISTAL)

A liga de quasicristal com a composição ( $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$ ) foi moída e passada em uma peneira ABNT 200 mesh ( $75\mu\text{m}$ ). O adesivo utilizado neste estudo foi a resina epoxídica (Epoxyglass 1283). A mistura foi manualmente com o pó de quasicristal e a resina epoxídica. As misturas do epóxi foram feitas nas seguintes proporções em volume de quasicristal: 0, 5, 10, 15, 30, 35, 40 %. Na Figura 3.2 (a) pode-se observar a mistura do epóxi com o quasicristal e na (b) o adesivo composto pronto para colar as placas.



(a)

(b)

Figura 3.2 - (a) e (b) Mistura do composto epóxi com 40 % de QC em volume.

As proporções em volume de reforço quasicristalino foram acrescentado a resina epoxídica nas quantidades de 0, 5, 10, 15, 30, 35, 40 % de QC. Os adesivos formados por epóxi / QC foram adicionados a superfície da placa como mostrado na Figura 3.3.



Figura 3.3 - Preparação do adesivo com 40% QC

Na figura 3.4 pode-se ver o esquema das placas sobrepostas formando a junta.

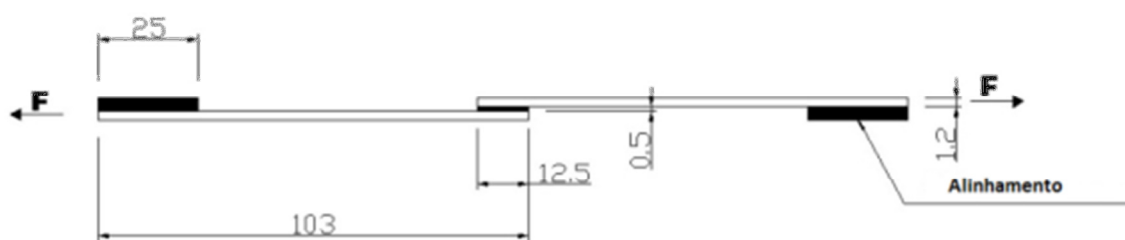


Figura 3.4 - Geometria das amostras (dimensões em mm)

A camada de adesivo na junta foi feita num área aproximadamente de área  $312 \text{ mm}^2$  e espessura de 0,5 mm. Os processos de curas foram realizados à temperatura ambiente ( $24 \pm 3^\circ \text{C}$ ) e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$  UR. As placas metálicas foram acopladas em um molde de fixação e submetidas a um processo de cura durante 24 horas. Para controlar a espessura da camada do adesivo foi utilizado em um dispositivo

de aço especificamente desenvolvido para controlar a espessura da camada colada ( $0,5\pm 0,02\text{mm}$ ). Na Figura 3.5 apresenta um desenho do dispositivo de colagem



Figura 3.5 - Dispositivo de colagem (a).

### 3.5 ELABORAÇÃO DO COMPÓSITO (EPÓXI / AL, EPÓXI / CU, EPÓXI / FE)

Adesivos constituídos de compósitos formados de epóxi/alumínio, epóxi/cobre e epóxi/ferro foram elaborados nas mesmas proporções utilizados para o quasicristal e submetidos as mesmas condições descrita para o epóxi/quasicristal.

#### 3.5.1 Materiais

A matriz do compósito foi à resina epóxi Epoxiglass 1283<sup>®</sup> e o endurecedor Epoxiglass 1825<sup>®</sup> nas proporções 1:1. Os reforços utilizados foram pó de alumínio ALCOA, pó de cobre PAC e pó de ferro Riedel de Haen. Os pós-metálicos foram passados por uma peneira ABNT de  $75\mu\text{m}$  e misturados à resina epóxi em proporções 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 % de volume.

Os pós utilizados de alumínio, cobre e ferro apresentou purezas não inferiores a 99,97%.

### **3.6 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A análise da morfologia das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi o microscópico eletrônico de varredura LEO, modelo 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR).

As amostras foram submetidas a um recobrimento de ouro de modo a tornar a superfície condutora. O equipamento para o recobrimento foi da marca Emitech e modelo K 550X, do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR).

### **3.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)**

As amostras foram submetidas a análises termogravimétricas e a primeira derivada, utilizou o equipamento TG/DTA modelo DTA-60H marca TA- Shimadzu. As análises transcorreram sob o fluxo de argônio (50mL/min) à taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min, num intervalo de temperatura entre 20 a 900<sup>0</sup>C. A quantidade de massa utilizada foi em torno de 0,015±0,005 g.

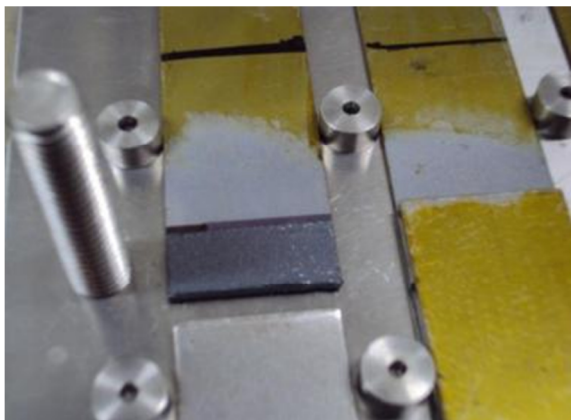
Foram analisadas epóxi puro, epóxi + 10% QC, epóxi + 15% QC, epóxi + 25% QC, epóxi + 35% QC, epóxi + 25% Al, epóxi + 25% Cu e epóxi + 25% Fe.

### **3.8 ENSAIOS DE CISALHAMENTO SINGLE LAP JOINTS (SLJ)**

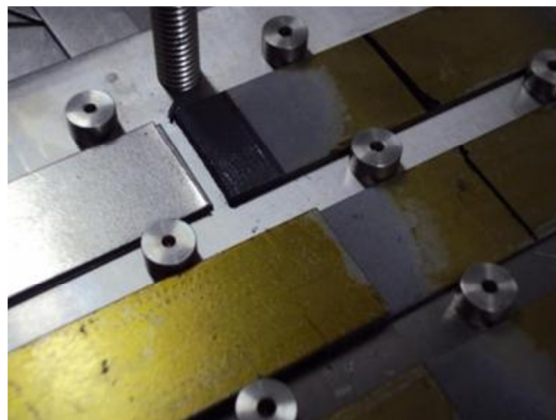
A resistência da junta colada foi avaliada, utilizando-se o ensaio de cisalhamento tipo Single lap joints (SLJ). Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal de ensaio mecânicos Shimadzu Autograph AG-100 e de acordo com a norma ASTM D 1002-72. Para as uniões adesivas foram utilizadas para a fabricação dos corpos de provas placas de aço carbono 1020. Para melhorar o desempenho das uniões das juntas adesivas o substrato metálico foi submetido a jateamento abrasivo a seco utilizando areia seguido de limpeza com acetona. Logo após a limpeza o adesivo foi preparado e adicionado no corpo de prova.

O controle da espessura da camada adesiva de 0,5 mm foi utilizado num dispositivo de colagem, onde se pode controlar a espessura da camada de adesivo. O dispositivo utilizado foi feito no Laboratório de Solidificação Rápido da UFPB de

acordo com o procedimento desenvolvido no Laboratório de Adesão e Aderência UERJ. Na Figura 3.6 (a), (b) e (c) está mostrando as fotos do dispositivo de colagem com os corpos de provas acoplados no molde com observado.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6 - Dispositivo de colagem com as placas com adesivos (a), (b) e (c).

O dispositivo além de controlar a espessura da camada colada ele fixa as placas, de modo que não ocorra deslizamento entre as placas durante o processo de cura do adesivo.

## 4 CAPÍTULO IV

### COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADO COM A LIGA QUASICRISTALINA (Al<sub>62,2</sub> Cu<sub>25,5</sub> Fe<sub>12,3</sub>)

Neste capítulo são apresentados os resultados dos compósitos de resinas epoxídicas reforçados com pós quasicristalinos.

#### 4.1 INTRODUÇÃO

A utilização de reforço metálico em compósitos poliméricos é uma área de grande interesse no desenvolvimento da ciência. Os reforços são incorporados em polímeros para melhorar as suas propriedades ou para reduzir o custo. Novos materiais compósitos vêm sendo investigado, a fim de combinar as propriedades da matriz e do reforço. (AUAD et al, 2011) sugeriu que pós quasicristalinos sejam incorporadas em resinas epóxi como reforço (BLOOM; BAIKERIKAR.; OTAIGBE.; SHEARES, 2000). Os quasicristais (QC) são ligas metálicas complexas e apresenta uma estrutura atípica em relação às ligas tradicionais, pois são aperiódicos, devido a apresentarem eixos de rotação com simetria proibida pela cristalografia. Há mais de 100 diferentes sistemas que podem fornecer fases quasicristalinas. Materiais quasicristalinos exibem: um elevado grau de dureza; baixa energia superficial, baixo coeficiente de atrito, boas resistência a corrosão e à oxidação, resistência ao desgaste, apresenta baixa condutividade elétrica e térmica (DUBOIS, 2005). Devido a baixas propriedades adesivas dos quasicristais estudos sugerem a utilização do quasicristais como revestimentos resistentes ao desgaste (SMITH et al, 2005).

Os quasicristais na forma de revestimentos possuem interessantes propriedades envolvendo adesão, proteção a corrosão, atrito o que sugere que revestimentos de quasicristais são materiais promissores para uma variedades de aplicações industriais. A

utilização de filmes finos desse material mostrou que revestimento de uma película fina de quasicristais podem ter boas propriedades. Esses filmes podem ser utilizados como revestimentos ou incorporados a um sistema de revestimentos (BALBYSHEV et al, 2003).

Uma vez que os quasicristais são materiais muito quebradiços, eles são frequentemente utilizados na forma de pó reforçando compósitos. Algumas pesquisas têm abordado compósitos com incorporação de pós quasicristalinos como reforço e a matriz de alumínio (PASSOS; GOMES; MELO; LIMA, 2010), enquanto outros estudam o desenvolvimento de materiais compósitos polímero / quasicristal. Neste sentido, o uso de resinas epóxi parece ser uma opção interessante (BLOOM; BAIKERIKAR; ANDEREG; SHEARES, 2003).

A utilização de adesivos para união de materiais cresceu e continua crescendo consideravelmente nos últimos anos. Há certas vantagens oferecidas pelas junções adesivas quando comparadas com outras tecnologias competitivas e no crescente número de informações e conhecimento gerado sobre o assunto. Essas vantagens oferecem como resultado final melhorias de processo, aumento da qualidade e redução de custo para a indústria. Porém a utilização de adesivos apresentam algumas limitações como os limites máximos de temperatura de trabalho usualmente apresentam temperatura máxima de trabalho de  $150^{\circ}C$ . Os silicones são adesivos com melhor resistência à altas temperaturas, podendo chegar à  $320^{\circ}C$ .

Neste trabalho constituiu o desenvolvimento e caracterização de materiais compósitos, juntamente, com o estudo de juntas adesivas de simples sobreposição, tendo como adesivos os compósitos formados de matriz epóxis reforçados com liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$ . As propriedades adesivas dos compósitos foram estudadas através de ensaio de cisalhamento SingleL ap Joints (SLJ) para os compósitos contendo de variadas proporções de volume de quasicristal.

## 4.2 EXPERIMENTAL

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma com a metodologia adotada para a fabricação da liga quasicristalina ( $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$ ).

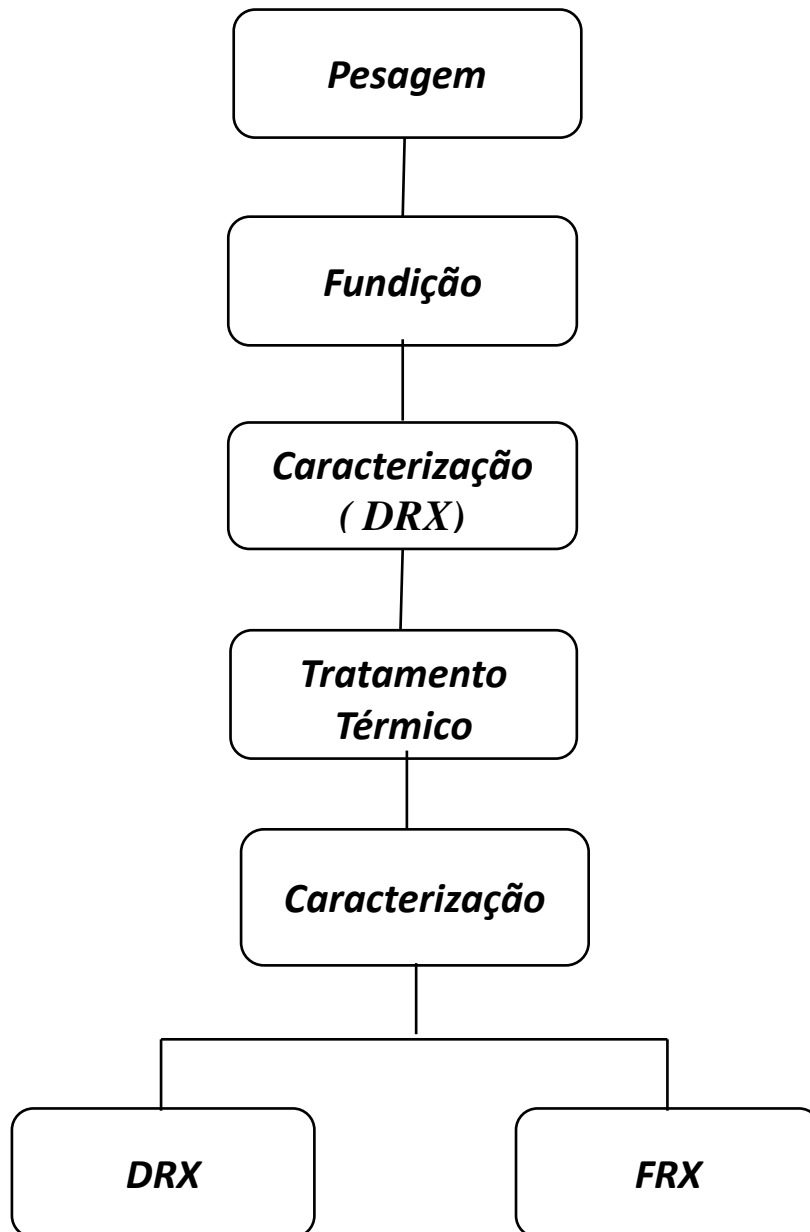


Figura 4.1 - Procedimento experimental para obtenção da liga quasicristalina ( $\text{Al}_{62,2}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,3}$ ).

Uma vez dominada a técnica para a obtenção da liga quasicristalina ( $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$ ), procurou-se estudar a melhor maneira para misturá-los com resina epóxi e obter o compósito. A técnica usada e brevemente explicada no Capítulo III na metodologia. Na Figura 4.2 apresenta um fluxograma do procedimento experimental para obtenção do adesivo compósito.

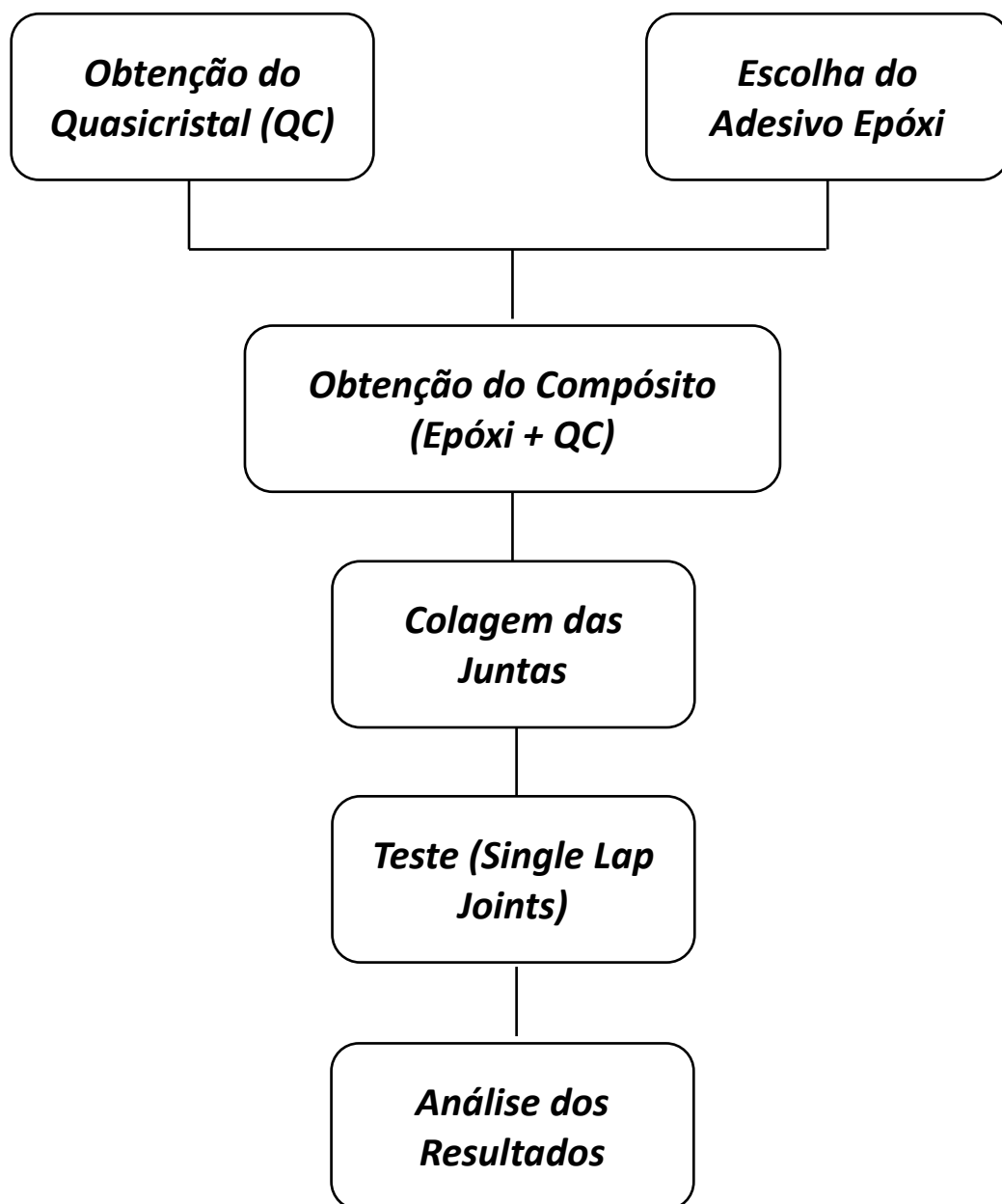


Figura 4.2 - Procedimento experimental para obtenção do compósito.

### 4.3 RESULTADOS

A liga bruta quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$  e a liga quasicristalina após o tratamento térmico foi caracterizada por difração de raios-X e espectroscopia de fluorescência de raios-X.

#### 4.3.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas da Figura 4.3 revelam o comportamento da liga  $Al_{62,2}Cu_{25,5}Fe_{12,3}$  após tratamento térmico em comparação com a liga bruta de fusão. Os picos presentes no difratograma são os da fase icosaedral e de uma fase beta. Esta fase coexiste com a fase quasicristalina, quando o processo de obtenção não fornece condições termodinâmicas suficientes para a liga tornar-se completamente quasicristalina de acordo com a literatura (PASSOS, 2006).

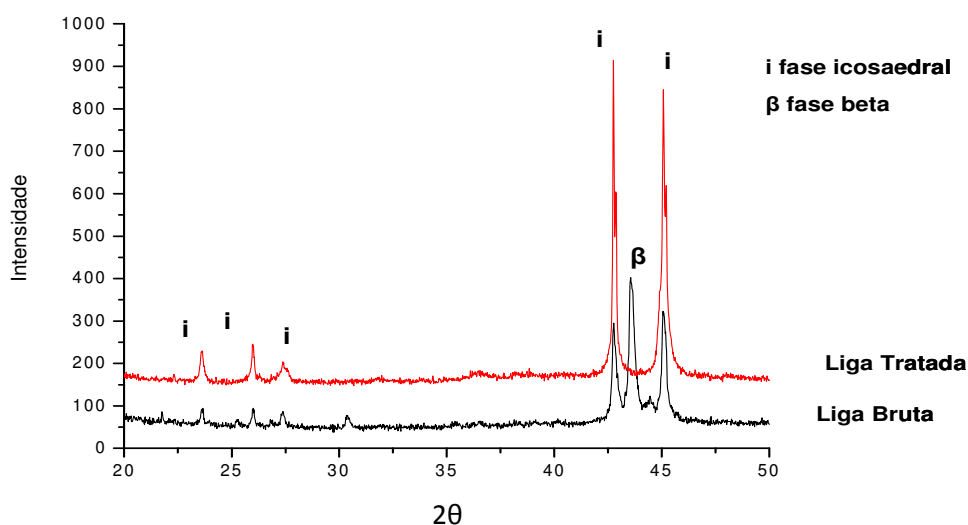


Figura 4.3 - Difratogramas das Liga Bruta de Fusão e Liga Tratada

Podemos observar que após o tratamento térmico a fase  $\beta$  (cristalina) existente na liga bruta de fusão desapareceu na liga tratada.

### 4.3.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A fluorescência de Raios X foi realizada para obter a composição real da liga bruta de fusão. A Tabela 4.1 apresentava valores próximos da composição nominal, ou seja, processo de fusão da liga não estaria com uma perda significativa de composição.

Tabela 4.1 - Composição do quasicristal via espectroscopia de fluorescência de Raios-X.

Composição	Liga Quasicristalina
Real	Al <sub>62,16</sub> Cu <sub>26,7</sub> Fe <sub>11,14</sub>
Nominal	Al <sub>62,2</sub> Cu <sub>25,5</sub> Fe <sub>12,3</sub>

### 4.3.3 Caracterização por Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da análise microscópica eletrônica de varredura do compósito observou-se principalmente a distribuição do quasicristal (QC) na matriz epóxi. Na Figura 4.4 pode-se observar uma amostra do compósito com 40 % de volume de reforço quasicristalino. As micrografias mostram a distribuição do quasicristal (parte brilhante) na matriz de resina epóxi.

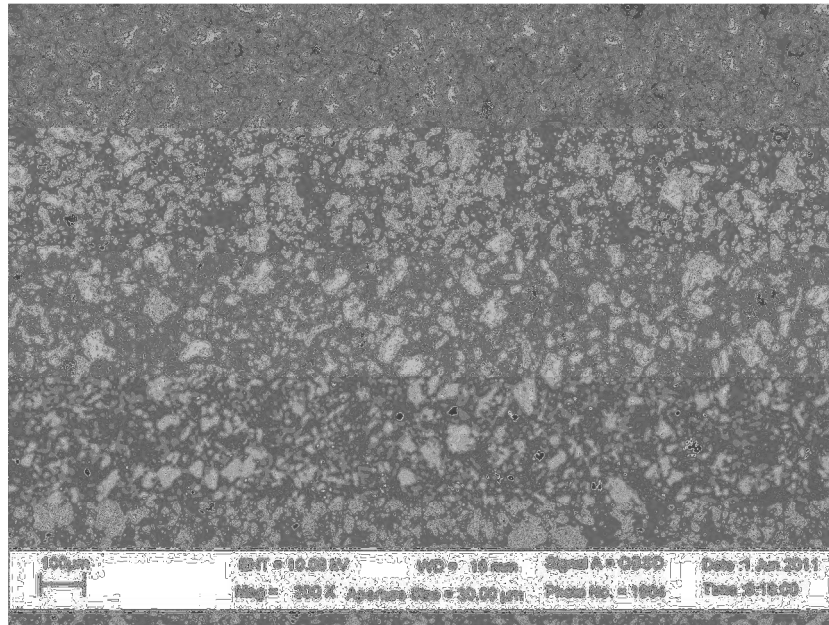
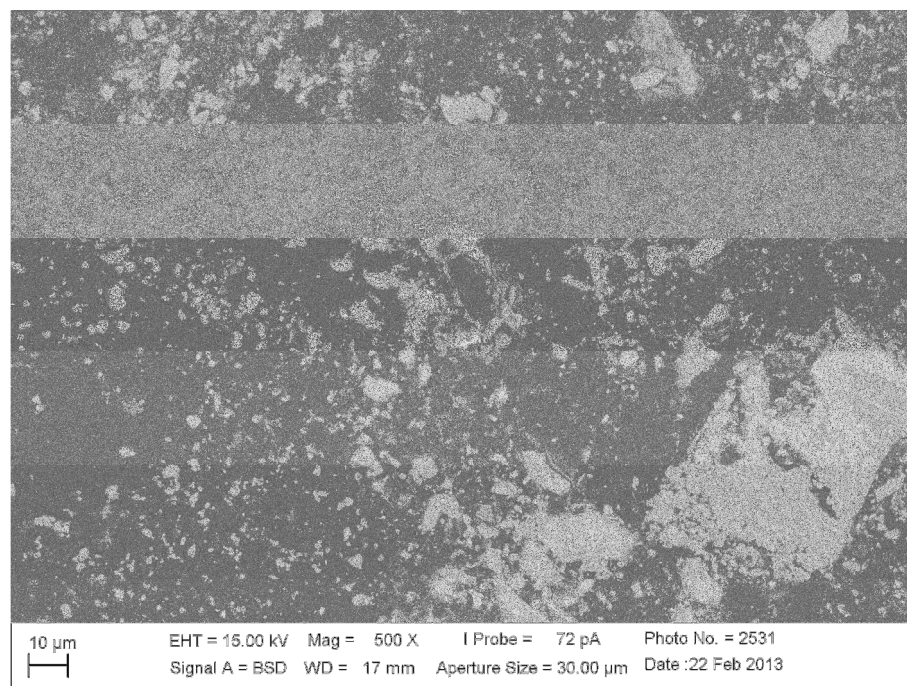
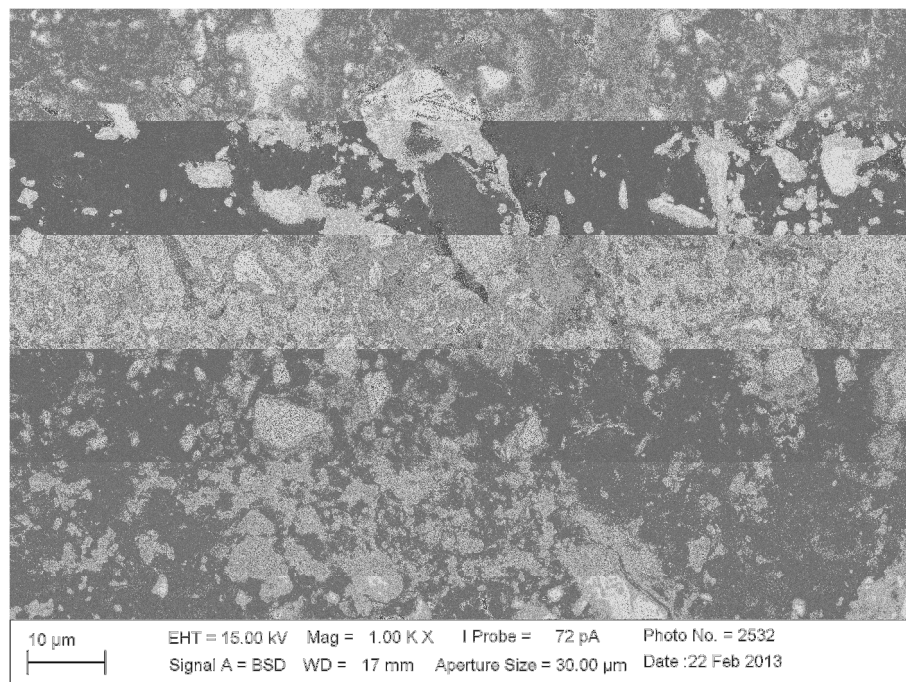


Figura 4.4 - Compósito de epóxi +40% QC

As micrografias da Figura 4.5 (a) e (b) mostram a superfície polida para o compósito contendo 25% de volume de reforço quasicristalino. As imagens foram realizadas por elétrons retroespalhados.



(a)



(b)

Figura 4.5 - Compósito de epóxi +25 % QC

Pode ser observada na Figura 4.5 a variação do tamanho de partículas do quasicristais. Além disso, a forma da partícula é frequentemente mais irregular, apesar de estarem uniformemente distribuídas. Estas são importantes observações, considerando que os quasicristais são frágeis e que as formas irregulares das partículas, pode favorecer a falha por fratura do compósito.

#### 4.3.4 Ensaios de Cisalhamentos do Tipo Single Lap Joints (SLJ)

Os resultados do epóxi puro e de matriz epóxi reforçados com pó de quasicristais em variadas proporções de volume são mostrados na Figura 4.6. Pode se observar que com a incorporação do pó de quasicristal a resistência à união não é linear com o aumento da variação de volume de quasicristal. Até 20% de QC, a resistência da junta colada permaneceu praticamente constante.

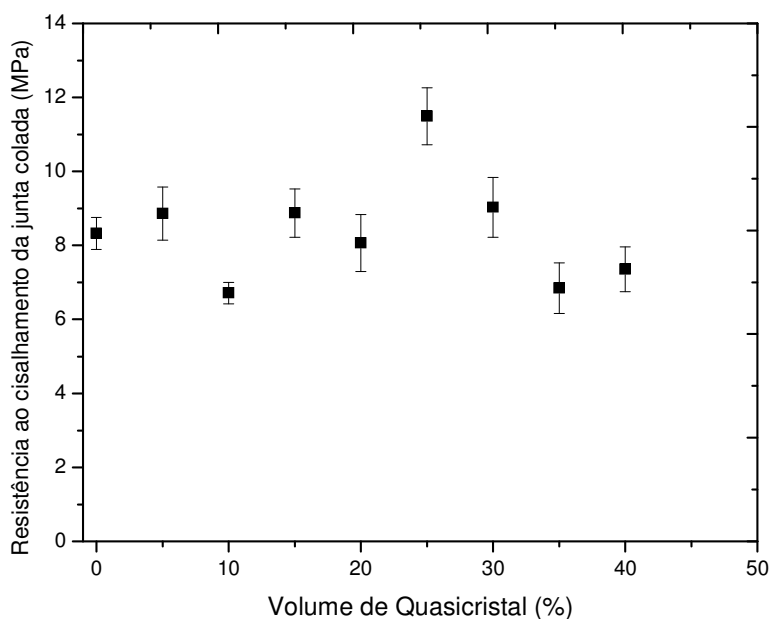


Figura 4.6 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 % QC.

Os adesivos contendo 20 à 35% de QC apresentaram melhores propriedades adesivas comparados com os outros adesivos apresentados no gráfico. Essa melhora pode ser atribuída ao tipo de falha da junta colada. Adesivos contendo mais de 35% de QC apresentou uma redução das propriedades adesivas das juntas coladas, comparadas com as amostras de epóxi puro.

Embora esta tendência fosse observada em todos os compósitos estudados, o compósito contendo 40 % de QC apresentou uma maior viscosidade tornando mais trabalhosa sua aplicação. Assim, a redução da força de adesão pode também ser atribuída à reologia inadequada para compósitos com elevado volume de reforço quasicristalino.

#### 4.3.5 Superfície da Fratura

Pode se observar na Figura 4.7 as amostras após o ensaio de cisalhamento. Os tipos de falha variam de acordo com a quantidade de volume de quasicristal.

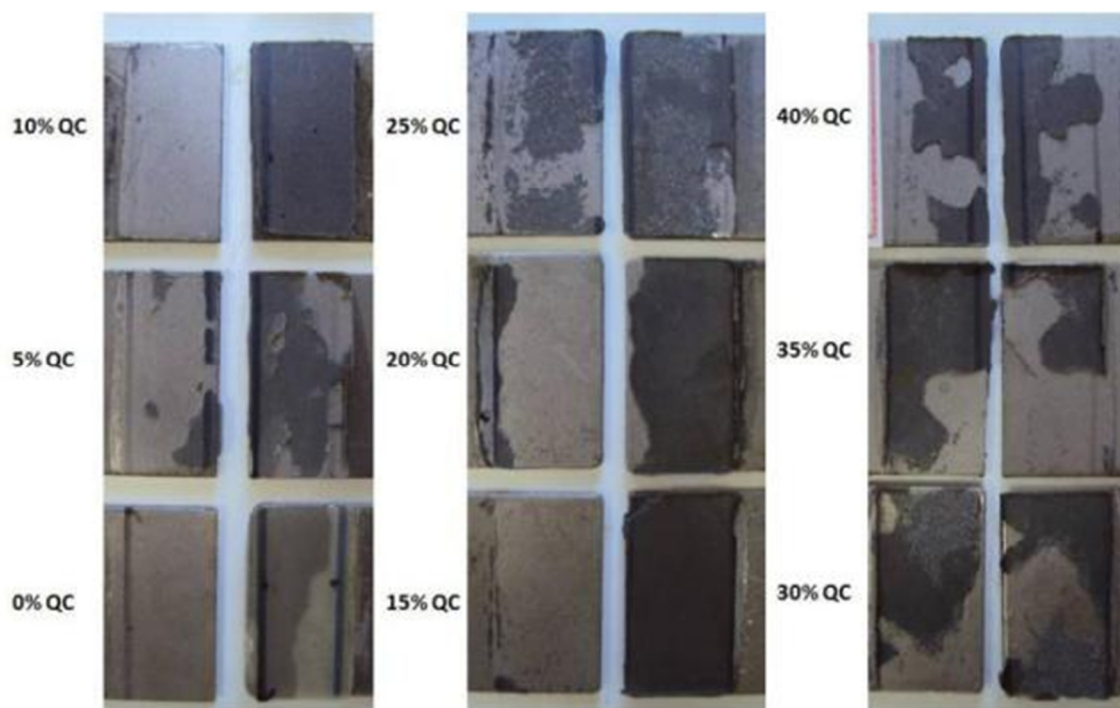


Figura 4.7 - Superfícies de falhas (áreas escuras correspondem aos compósito).

As amostras com um teor inferior a 20 % QC apresentou em sua maioria tipo de falha adesiva, porém, a falha coesiva foi observada em todas as amostras com teores de quasicristal acima de 20%. No entanto, as amostras com 25% QC apresentaram os melhores resultados de adesão e o seu tipo de falha foi tipicamente coesiva. À medida que os valores de quasicristal aumentaram mais de 35% ocorreu um aumento a fragilidade do adesivo. Estudos já foram realizados para medir adesão das juntas coladas através do ensaio de cisalhamento do tipo Single lap joints utilizando adesivos frágeis. (DA SILVA, et al, 2009).

#### 4.3.6 CONCLUSÃO

Foram produzidos, para este trabalho, adesivos compósitos constituídos de matriz epóxi reforçados com variadas proporções de volume de quasicristal. A incorporação do quasicristal sobre as propriedades adesivas dos compósitos de matriz

epóxi foram estudadas através dos ensaios SLJ. Através dos ensaios foi constatado que adesão não é linear com a incorporação do quassicristal e a adesão não parece ser afetada com a incorporação de até 20% de QC. De forma surpreendente, o adesivo contendo 25% de QC apresentou os melhores resultados de adesão, ou seja, o quassicristal melhorou a aderência do adesivo. Devido à baixa molhabilidade e natureza frágil do quassicristal, seria de esperar que a adesão diminuísse com o aumento da incorporação do quassicristal. Estudos realizados (BLOOM et al., 2003) mostraram que compósitos de polímeros reforçados com 30% de volume de quassicristal apresentaram uma melhora na resistência ao desgaste. Este resultado é particularmente interessante, visto que, condiz com a literatura que um polímero reforçado com metal pode aumentar a resistência ao desgaste e aumentar a adesão entre o compósito e o substrato ocorrendo um aumento da força de cisalhamento comparada com o polímero sem reforço (BAHADUR, GONG, 1992).

Estes resultados podem indicar que é possível a produção de compósitos com boa aderência combinada com as propriedades de superfície do quassicristal.

## **5 CAPÍTULO V**

### **COMPÓSITOS DE MATRIZ EPXI REFORÇADO COM PÓ DE ALUMÍNIO, PÓ DE COBRE E PÓ DE FERRO.**

Neste capítulo são apresentados os resultados dos compósitos de resinas epoxídicas reforçados com pós de alumínio (Al), cobre (Cu) e ferro (Fe).

#### **5.1 INTRODUÇÃO**

A resina epóxi apresenta, atualmente, uma tendência crescente de utilização de materiais compósitos nas mais diversas aplicações de engenharias e uma delas e em formulações de adesivos epóxis. Adesivos epóxis são compostos químicos utilizados para unir componentes, proporcionando um vínculo entre duas superfícies.

A utilização de adesivos epóxis reforçados com cargas pode levar a melhoria do desempenho e das propriedades do adesivo compósito. Há vantagens e desvantagens com a adição de carga em epóxi. As vantagens são o custo, diminui a temperatura de cura, melhora a resistência ao cisalhamento por tração, aumenta a dureza, aumenta a resistência a abrasão e a força de compressão. As desvantagens são o aumento do peso, perda da transparência e dificuldade de usinagem, no entanto, com adição da carga pode ocorrer o aumento da viscosidade e aumento da condutividade térmica e elétrica que pode ser vantagem ou desvantagem vai depender da aplicação (PETRIE, 2006).

A utilização da resina epóxi como matriz de compósitos com cargas metálicas vem sendo estudada. As cargas particuladas metálicas influenciam fortemente as propriedades de expansão térmica, a condução elétrica e térmica, encolhimento, viscosidade, e resistência térmica são apenas algumas propriedades que podem ser modificadas através do uso de reforço metálico (PETRIE, 2006).

Com o aumento da quantidade de carga metálica, verifica-se uma melhora na precisão dimensional, na condutividade térmica e em muitos os casos as propriedades

mecânicas. Outras características das partículas, que influenciam as propriedades de um material compósito, é a sua cor, índice de refração, e propriedades elétricas e magnéticas (WYPYCH, 2000).

Na tabela 5.1 estão citadas algumas das funções das cargas no adesivo epóxi (PETRIE, 2006).

Tabela 5.1 - Funções das cargas no adesivo epóxi.

<b>Carga</b>	<b>Função</b>
Alumínio	Usinabilidade
Cobre	Usinabilidade, condutividade térmica
Ferro	Resistencia a abrasão.
Prata	Condutividade elétrica
Zinco	Adesão e resistência a corrosão
Grafite	Lubrificante
Mica	Resistencia elétrica
Fibra de Vidro	Reforço
Sílica	Resistencia a abrasão

Compósitos reforçados com metal podem resultar em compósitos com boa tenacidade, rigidez e resistência (BAGWELL, 2004). Reforços de fibras de metal dúctil tais como o cobre pode ser utilizado em matrizes poliméricas resultando em um compósito multifuncional com elevada rigidez e resistência à força (BAGWELL; WETHERHOLD, 2006). Esses compósitos podem ser aplicados em máquinas de freio, pois o cobre apresenta boa fricção e resistência a temperaturas elevadas outra aplicação e a utilização em circuitos microeletrônicos.

Estudos realizados com polímeros reforçados pós metálicos, tais como alumínio, cobre, ferro ,prata, níquel e zinco a sua eficácia esta diretamente ligada com o tipo de polímero utilizado, distribuição e quantidade de reforço utilizado. Um modelo

matemático foi desenvolvido por Bahadur e Gong para saber qual a quantidade ideal de volume de reforço (BAHADUR et al, 1991).

Os adesivos epóxis apresentam uma variedade de aplicações industriais algumas dessas aplicações são necessários que o material apresente um aumento da condutividade térmica. O método para aumentar a condutividade térmica do epóxi e adicionar um reforço com condutividade térmica maior que o epóxi. A condutividade térmica do adesivo aumenta com o aumento do volume do reforço porem o teor de reforço elevado pode causar degradação mecânica nas propriedades do adesivo (NIKKESHI et al., 1998.)

Nas aplicações de compósito de matriz polimérica epóxi e reforço metálico (cobre) um fator importante no controle da adesão esta na interface entre o metal e o polímero (LOVE; PACKMAN, 1993). O cobre apresenta uma baixa adesão a substratos metálicos. Isto devido a presença de óxidos de cobre nativo sobre a sua superfície. Para melhorar as propriedades adesivas do cobre utiliza-se a oxidação controlada do cobre antes de entrar em contato com a resina epóxi. A oxidação controlada do cobre tem melhorado a resistência à fratura dos compósitos (WETHERHOLD; DAS, 2007).

Alguns estudos já foram realizados em compósitos de epóxi reforçados com pó de alumínio e pó de cobre e os resultados mostraram que a perda ao desgaste de ambos os compósitos aumentaram. O compósito constituído de epóxi e cobre apresentou maior resistência ao desgaste em relação ao epóxi reforçado com alumínio (BHAGYASHERKAR; RAO, 2007). Pó de alumínio é um dos materiais de reforço em compósitos utilizados para melhorar a condutividade térmica de adesivos, em particular adesivos de isolamento (LU et al, 1999).

A utilização de compósito de resina epóxi reforçado com pó de ferro esta sendo utilizadas para aplicações de molde de injeção na produção de protótipos ou peças e estruturas para a proteção eletromagnética de equipamentos. Tanto para o compósito com 5% e 20% de ferro, existe uma boa distribuição das partículas de ferro através da matriz polimérica. Esta boa distribuição indica uma relativa homogeneidade no material, principalmente às propriedades mecânicas e térmicas. Não foram utilizados compósitos com 30% e 40% de carga de ferro, pois a melhora da condutividade térmica e das propriedades mecânicas não é tão acentuada comparados com os compósitos de 5%, 10% e 20%. Ou seja, ocorre uma pequena melhora nas propriedades do material

compósito, mas tal melhora não compensaria a sua utilização, pois quanto maior a quantidade de ferro, maior a probabilidade de aparecerem crateras no material após a usinagem, e com isso diminuir a qualidade da superfície (WESTRUPP, 2008).

O objetivo deste trabalho é o estudo das propriedades adesivas de compósitos de matriz epóxi reforçados com pó metálico de alumínio (Al), pó de cobre (Cu) e pó de ferro (Fe) em proporções variadas para avaliar a composição que favoreça o melhor aproveitamento das propriedades adesivas dos compósitos. O comportamento adesivo do compósito pode ser observado através do ensaio de cisalhamento Single lap joints (SLJ).

## 5.2 EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o procedimento experimental para obtenção do adesivo compósito de matriz epóxi reforçado com pó de alumínio, pó de cobre e pó de ferro. A metodologia experimental usada e brevemente explicada no Capítulo III.

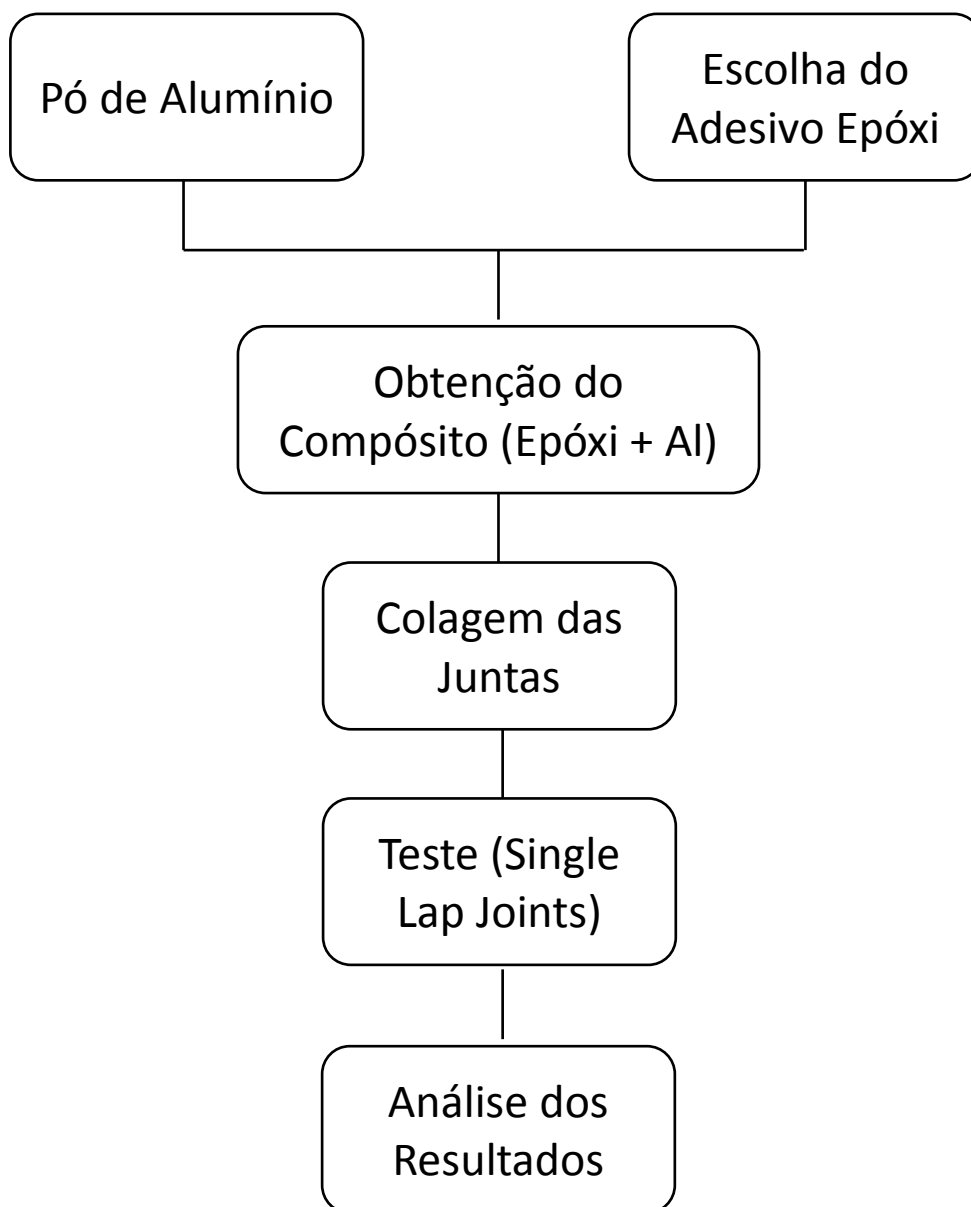


Figura 5.1 - Procedimento experimental para obtenção do compósito

O mesmo procedimento da Figura 5.1 foi realizado para pó de cobre e pó de ferro.

### 5.3 RESULTADOS

#### 5.3.1 Análise Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da análise microscópica do compósito foi observada principalmente a distribuição do alumínio na matriz epóxi. Na Figura 5.2 (a) e (b) pode observar uma amostra do compósito contendo 25 % de volume de pó de alumínio. As micrografias mostram a distribuição do alumínio (parte clara) na matriz epóxi (parte escura). É possível observar a interface entre o alumínio e o epóxi onde apresenta partículas de alumínio bem aderidas e parte deslocadas na interface.

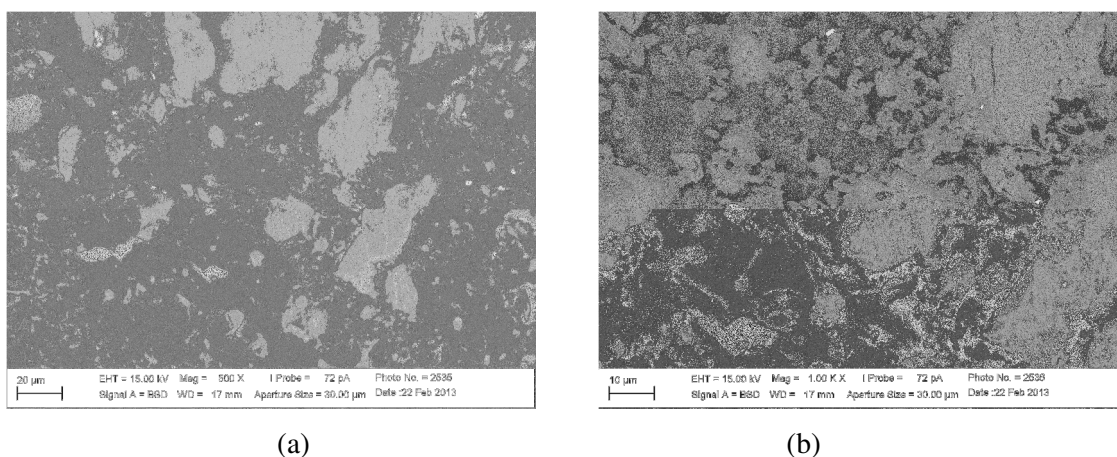


Figura 5.2 - MEV compósito com 25% alumínio.

Na Figura 5.3 (a) e (b) apresentam uma análise microscópica do pó cobre na matriz epóxi pode observar uma amostra do compósito contendo 25 % de volume de pó de cobre. As micrografias mostram a distribuição do cobre (parte branca) na matriz epóxi (parte escura). É possível observar a interface entre o cobre e o epóxi onde apresenta partículas de cobre bem aderidas ao epóxi.

## Capítulo 5: Compósitos de Matriz Epóxi Reforçado com Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro

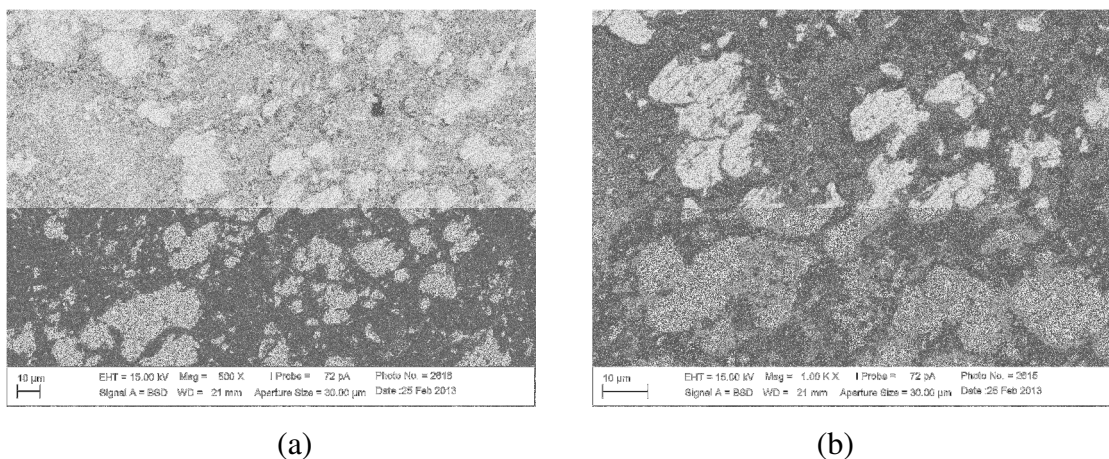


Figura 5.3 - MEV compósito com 25% Cu

Na Figura 5.4 (a) e (b) apresentam uma análise microscópica do pó ferro na matriz epóxi pode observar uma amostra do compósito contendo 25 % de volume de pó de ferro. As micrografias mostram a distribuição do ferro (parte brilhante) na matriz epóxi (parte escura). É possível observar a interface uma boa adesão entre o ferro e a matriz epóxi.

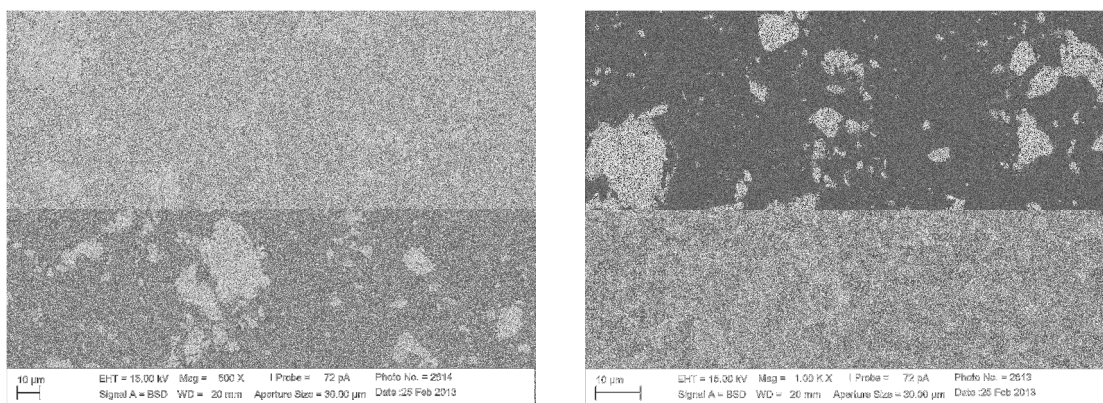


Figura 5.4 - MEV compósito com 25% Fe

Para os compósitos constituídos de epóxi + 25% Al, epóxi + 25% Cu e epóxi + 25% Fe a análise microscópica mostrou que os compósitos tiveram uma boa distribuição do reforço no epóxi.

### 5.3.2 Ensaios de Cisalhamentos do Tipo Single Lap Joints (SLJ)

Os resultados dos adesivos estudados de matriz epóxi e reforçado com pó de alumínio são mostrados na Figura 5.5. Pode-se observar que com a incorporação do pó de alumínio a resistência à união não é linear com a variação de volume de Al. O adesivo com 25% de Al apresentou melhores propriedades adesivas comparados com os outros adesivos apresentados no gráfico. Essa melhora pode ser atribuída ao tipo de falha. Adesivos contendo mais de 30% de Al apresentam uma redução das propriedades adesivas dos compósitos estudados. De acordo com Kahraman as propriedades adesivas do compósito constituído de epóxi e pó de alumínio foram estudadas e a adição de 50% de volume de pó de alumínio não causou uma diminuição significativa nas propriedades adesivas e foi observado o tipo predominante de falha coesiva para epóxi com 25% de volume de alumínio. A falha coesiva ocorre quando o adesivo rompe no próprio adesivo e não no adesivo substrato (KAHRAMAN; SUNAR; YILBAS, 2007). No gráfico abaixo fica claro que o adesivo com 25% Al apresentou uma melhora nas propriedades adesivas.

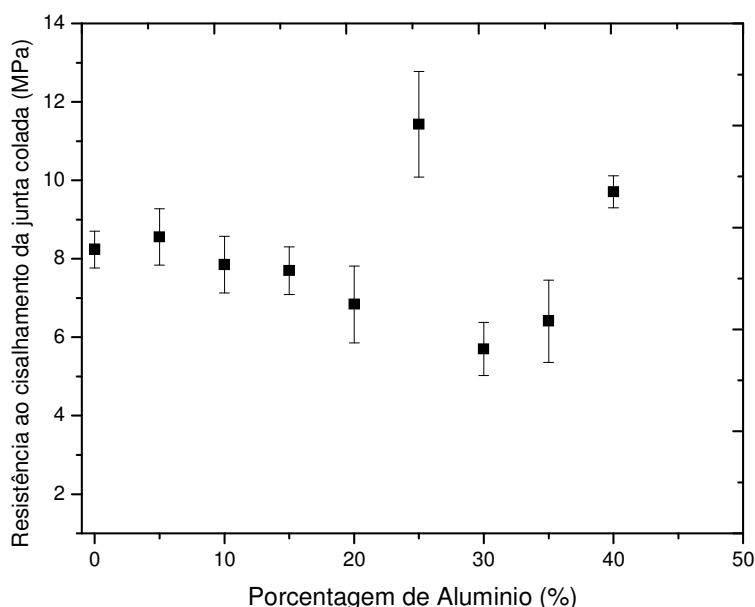


Figura 5.5 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Al.

Os resultados dos adesivos estudados de matriz epóxi e reforçado com pó de cobre são mostrado na Figura 5.6. Pode se observar que com a incorporação do pó de cobre a resistência à união não é linear com a variação de volume de Cu. O adesivo com 5% de Cu apresentou uma melhora nas propriedades adesivas comparados com os outros adesivos apresentados no gráfico que teve um decréscimo das propriedades adesivas com o aumento do volume do Cu. Isto pode ser explicado devido ao cobre apresentar uma baixa adesão a substratos metálicos pela presença de óxidos de cobre nativo sobre a sua superfície (WETHERHOLD; DAS, 2007).

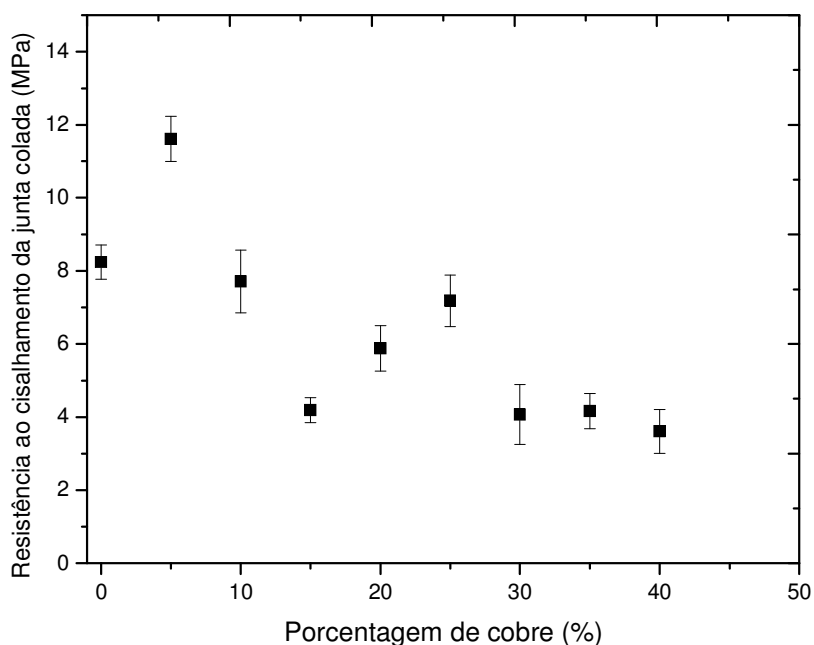


Figura 5.6 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Cu.

Os resultados dos adesivos estudados de matriz epóxi e reforçado com pó de ferro são mostrado na Figura 5.7. Pode se observar que com a incorporação do pó de ferro a resistência à união não é linear com a variação de volume de Fe. As propriedades adesivas não são acentuadas com a incorporação do pó de ferro.

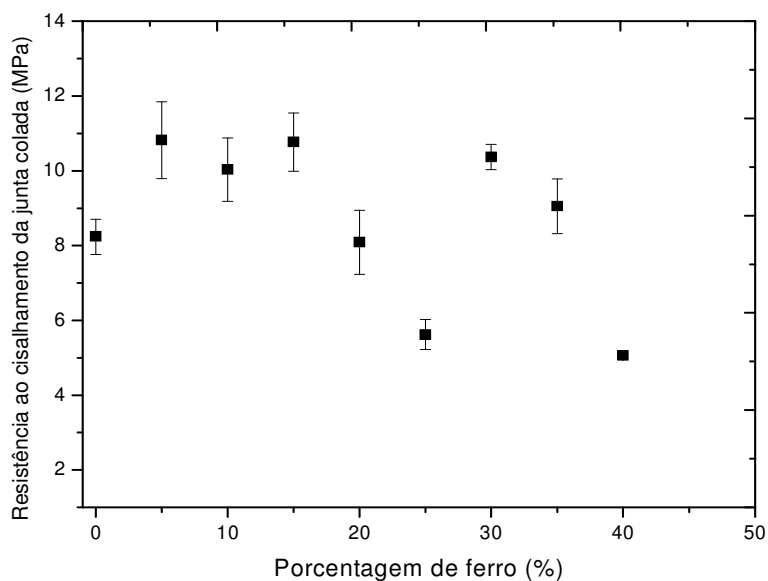


Figura 5.7 - Ensaio de Cisalhamento (SLJ) para as proporções 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40% Fe.

### 5.3.3 Análise da Fratura

Na Figura 5.8 apresenta as fotografias das placas após o ensaio de cisalhamento da junta para compósito de epóxi e alumínio em variadas proporções. Foi possível observar os dois tipos de falha a coesiva caracterizada pelo rompimento do compósito adesivo e a falha adesiva que ocorre na região de interface polímero-substrato. As amostras com valores mais elevados de tensão de cisalhamento correspondente a 25%Al apresentou falha tipicamente coesiva. À medida que os valores de Al aumentaram mais que 25% aumentaram a fragilidade do adesivo. Problemas com o uso do ensaio de cisalhamento Single-Lap-Joints para adesivos frágeis foram relatados por (SILVA et al, 2009).

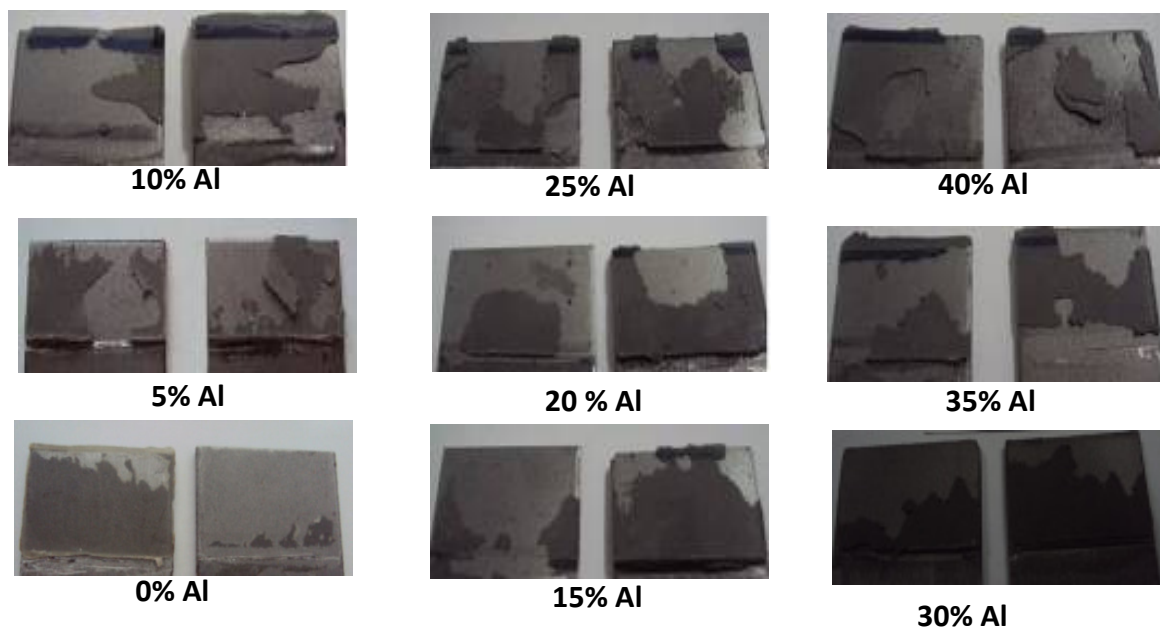


Figura 5.8 -. Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Al

Na Figura 5.9 mostram as juntas cisalhadas após a fratura para compósito de epóxi e cobre em variadas proporções onde são mostrados os tipos de falhas. A amostra com 40% Cu apresentou falha tipicamente adesiva. À medida que os valores de Cu aumentaram a fragilidade do adesivo aumentou.

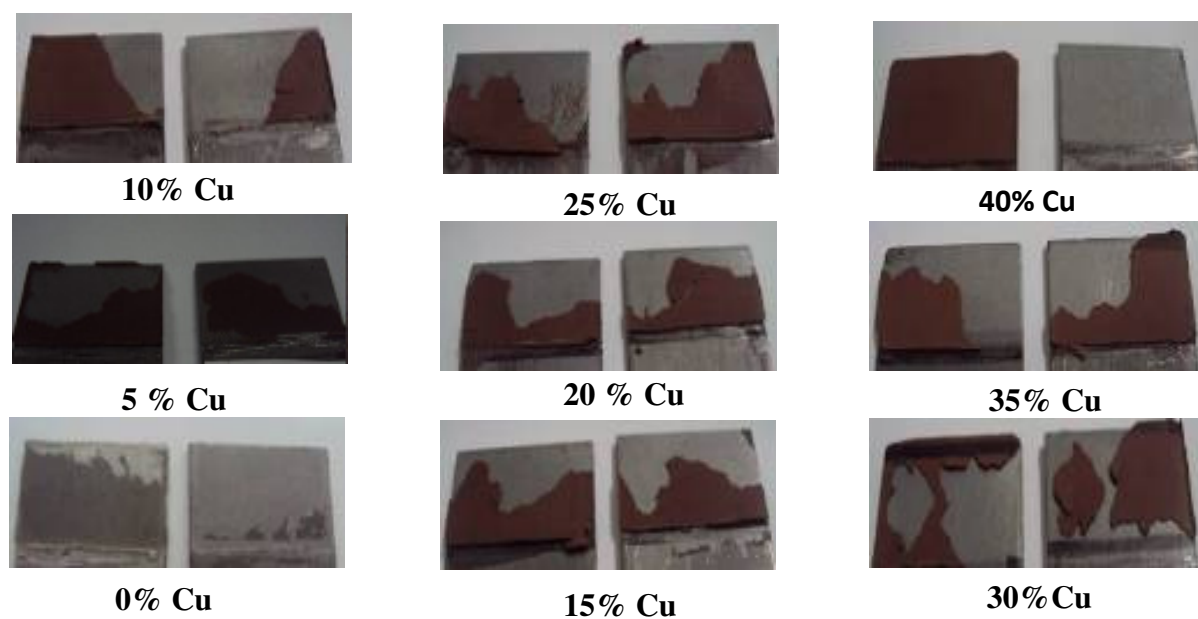


Figura 5.9 - Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Cu.

Na figura 5.10 mostram as placas após o ensaio de cisalhamento da junta para compósito de epóxi e ferro em variadas proporções onde são mostradas os tipos de falhas. As amostras contendo pó de ferro apresentaram dois tipos de falhas coesiva e adesiva. À medida que os valores de Fe aumentaram a fragilidade do adesivo aumentou.

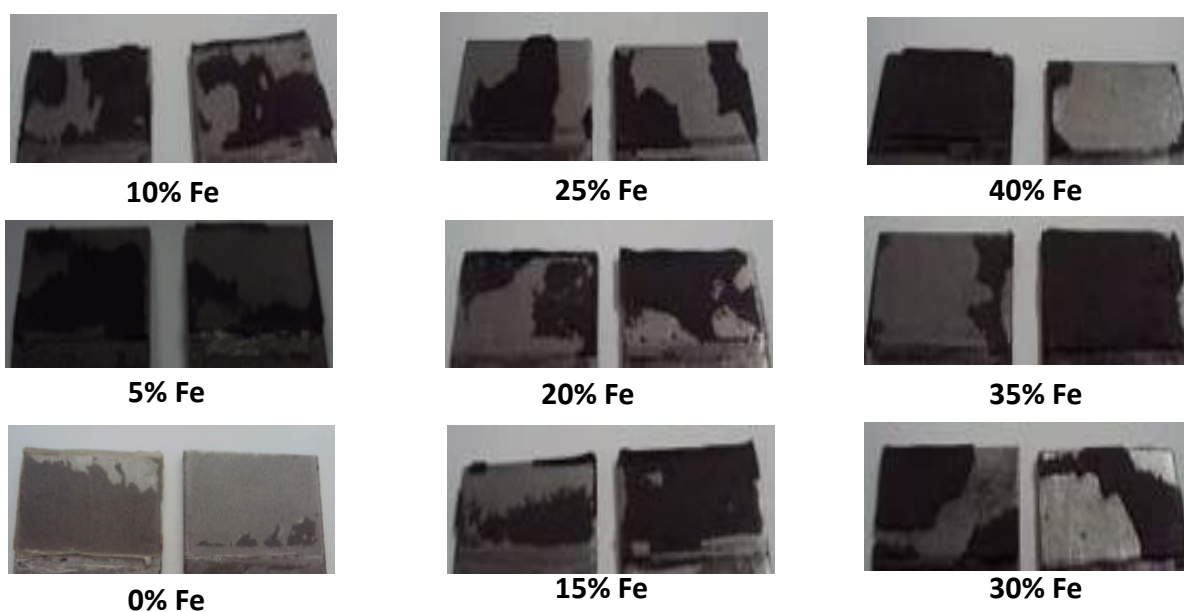


Figura 5.10 - Superfícies de falhas de compósitos de matriz epóxi / Fe.

## 5.4 CONCLUSÃO

O efeito da incorporação de pós-metálicos (pó de Al, pó de Cu e pó de Fe) sobre as propriedades adesivas nos compósitos constituídos de matriz epóxi foram estudadas através do ensaio de cisalhamento do tipo SLJ. Os resultados mostraram que a incorporação dos pós-metálicos não foram linear. A adesão para compósitos contendo 25% Al apresentou uma melhora nas propriedades adesivas em relação ao epóxi puro e as demais composição.

## **6 CAPÍTULO VI**

### **ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE EPÓXI REFORÇADOS COM PÓ DE QUASICRISTAL, PÓ DE ALUMÍNIO, PÓ DE COBRE E PÓ DE FERRO.**

Neste capítulo são apresentados das análises térmicas para compósitos de resinas epoxídicas reforçados com de quasicristal, alumínio, cobre e ferro.

#### **6.1 INTRODUÇÃO**

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. As vantagens da análise térmica são muitas e a sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: catálise, engenharia civil, cerâmica, vidros, polímeros entre outras (MONTHÉ, AZEVEDO, 2002).

Atualmente, compósitos poliméricos têm merecido um grande destaque devido ao potencial de suas aplicabilidades. Compósitos à base de polímeros e pós-metálicos vem sendo estudados para diversas aplicações industriais. De modo geral, as propriedades térmicas de compósitos de matriz polimérica possuem uma melhora acentuada quando existe alguma interconectividade entre as cargas, ou seja, a transferência de calor está diretamente relacionada ao tamanho da área de contato das partículas. Observa-se que partículas com alta condutividade térmica podem formar um compósito com baixa transferência de calor, caso possuam baixa área de contato entre elas (WEIDENFELLER, 2004). Entende-se por “propriedade térmica” a resposta de um material à aplicação de calor. À medida que um sólido absorve energia na forma de calor, sua temperatura sobe e suas dimensões aumentam. A capacidade calorífica, a

## Capítulo 6: Estudo do Comportamento Térmico de Compósitos de Epóxi Reforçados com Pó de Quasicristal, Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro.

---

expansão térmica e a condutividade térmica são propriedades que, por vezes, são críticas na utilização prática de sólidos (CALLISTER, 2010).

As resinas epóxi têm uma atenção especial em relação às outras resinas termorrígidas, por apresentar excelentes características como matrizes hospedeiras, podendo ser utilizadas como matriz de compósitos para diversas aplicações. A utilização de uma liga quasicristalina como reforço em compósito de matriz epóxi vem sendo estudado é o comportamento térmico e de grande importância para o conhecimento da maior temperatura que material possa ser solicitado sem que ocorrer perda das suas propriedades. Estudos utilizando reforço de quasicristal mais resina epóxi ocasionou melhorias em algumas propriedades como o desgaste e baixa resistência à abrasão de aço (BLOOM et al ., 2003).

A caracterização do comportamento térmico foi realizada através da análise termogravimétrica (TG) para os compósitos adesivos reforçados com pós de quasicristal, alumínio, cobre e ferro.

### 6.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG)

Análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo e temperatura. Pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (ganho ou perda) de uma substância ou material com função da temperatura e/ou tempo.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. As curvas termogravimétricas apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra original, estabilidade térmica (MONTHÉ, AZEVEDO, 2002).

A perda de massa é caracterizada por duas temperaturas a  $T_i$ , que é chamada de temperatura inicial de decomposição e a  $T_f$ , que é a temperatura final. A temperatura

## Capítulo 6: Estudo do Comportamento Térmico de Compósitos de Epóxi Reforçados com Pó de Quasicristal, Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro.

---

inicial de decomposição é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge a magnitude que a termobalança pode detectar. A temperatura final é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, correspondente ao término da reação. A diferença entre as duas temperatura ( $T_f - T_i$ ) é chamada de intervalo de reação. Quanto maior for este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais.

### 6.3 EXPERIMENTAL

A metodologia experimental e as condições das análises térmicas esta descrita no Capítulo III.

Foram analisadas adesivos compósitos epóxi puro, epóxi + 10% QC, epóxi + 15% QC, epóxi + 25% QC, epóxi + 35% QC, epóxi + 25% Al, epóxi + 25% Cu e epóxi + 25% Fe. A quantidade de massa utilizada para as análises foi em torno de  $0,015 \pm 0,005$ mg.

## 6.4 RESULTADOS

### 6.4.1 Análise Térmica

#### 6.4.1.1 Análises Termogravimétricas (TG)

A Figura 6.1 ilustra as curvas termogravimétricas de adesivos compósitos constituídos de epóxi contendo 25% QC, 25% Al, 25% Cu, 25% Fe e epóxi puro, obtidas a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em fluxo de argônio. Pode-se observar que as amostras apresentaram duas etapas de decomposição térmica.

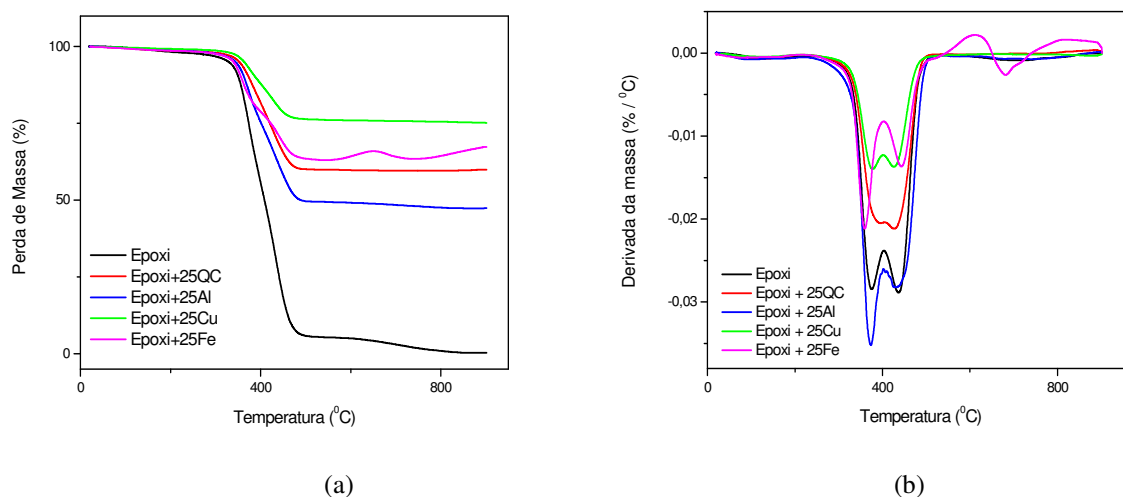


Figura 6.1 - Curvas TGA (a) e DTG (b) dos adesivos, obtidos a partir das misturas Epóxi puro, Epóxi + 25% QC, Epóxi + 25% Al, Epóxi + 25% Cu e Epóxi + 25% Fe.

Os dados de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 6.1, onde se verifica que o compósito Epóxi+25% QC apresentou temperatura inicial de perda de massa em torno de  $68^{\circ}\text{C}$ , enquanto que Epóxi+25% Cu, Epóxi puro, Epóxi+25% Al e Epóxi+25% Fe apresentaram temperaturas iniciais de perda de massa de  $43^{\circ}\text{C}$ ,  $39^{\circ}\text{C}$ ,  $38^{\circ}\text{C}$  e  $27^{\circ}\text{C}$  respectivamente.

Capítulo 6: Estudo do Comportamento Térmico de Compósitos de Epóxi Reforçados com Pó de Quasicristal, Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro.

Tabela 6.1 - Dados da Decomposição térmica dos adesivos contendo 25%QC, 25%Al, 25%Cu, 25% Fe e epóxi puro.

Material	Início e Fim da Decomposição	Faixa de Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura Pico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Perda de Massa %	Perda de Massa mg
Epóxi puro	1	39 – 224	132	1,94	0,41
	2	224 – 828	407	97,5	20,4
Epóxi+25% QC	1	68 – 210	122	1,08	0,40
	2	242 - 510	408	38,5	14,3
Epóxi+25% Al	1	38 – 215	113	1,23	0,58
	2	215 – 817	404	51,17	24,14
Epóxi+25% Cu	1	43 – 199	118	0,69	0,27
	2	299 – 887	398	23,95	9,69
Epóxi+25% Fe	1	27 – 217	102	1,33	0,42
	2	239 – 514	384	35,18	11,16

Todas as amostras apresentaram início e fim da decomposição que podem ser atribuídas à perda de umidade do mesmo e à decomposição das amostras, respectivamente.

Pode-se verificar que o adesivo de epóxi puro apresentou início da perda de massa 1,94% com temperatura de pico  $132^{\circ}\text{C}$ , onde pode se atribuir os resíduos de resinas não polimerizados ou umidade e a segunda etapa da perda de massa 97,5% e temperatura de pico  $407^{\circ}\text{C}$  que esta perda pode esta relacionada com a decomposição do epóxi puro.

Para o Epóxi+25% Al, início da decomposição apresentou temperatura de pico de  $113^{\circ}\text{C}$  (1,23%) e a temperatura de pico e o fim da decomposição foi de  $404^{\circ}\text{C}$ , com perda de massa em torno de 51%.

Observa-se que Epóxi+25% QC, apresentou início da perda da decomposição uma perda de massa de 1,08% e a temperatura de pico em torno de  $122^{\circ}\text{C}$ . Já na segunda etapa de decomposição teve temperatura de pico de  $408^{\circ}\text{C}$  (38,5%).

O Epóxi+25% Fe mostrou temperatura de pico de  $102^{\circ}\text{C}$  no início de decomposição e perda de massa de 0,42%. A segunda etapa de decomposição teve uma perda de massa foi de aproximadamente de 35%, com temperatura de pico de  $384^{\circ}\text{C}$ .

Já o epóxi + 25% Cu, observou-se o início da decomposição, teve perda de massa de 0,69% com temperatura de pico de  $189^{\circ}\text{C}$  e a segunda etapa a perda de massa foi em torno de 24% e a temperatura de pico  $398^{\circ}\text{C}$ . Foram os menores valores de perda de massa isso pode estar atribuída a densidade do cobre ser maior em relações aos outros pós-metálicos. Os teores de cinzas das amostras aumentaram na seguinte ordem: Epóxi puro < Epóxi+25% Al < Epóxi+25% QC < Epóxi+25% Fe < Epóxi+25% Cu.

## Capítulo 6: Estudo do Comportamento Térmico de Compósitos de Epóxi Reforçados com Pó de Quasicristal, Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro.

A Figura 6.2 apresenta as curvas termogravimétricas de adesivos de compósitos constituídos de epóxi puro, epóxi+10%QC, epóxi+15%QC, epóxi+25%QC e epóxi+35%QC onde se verifica com a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de argônio. Pode-se observar que as amostras apresentaram início e fim da decomposição que podem ser atribuídas à perda de umidade do mesmo e à decomposição das amostras, respectivamente.

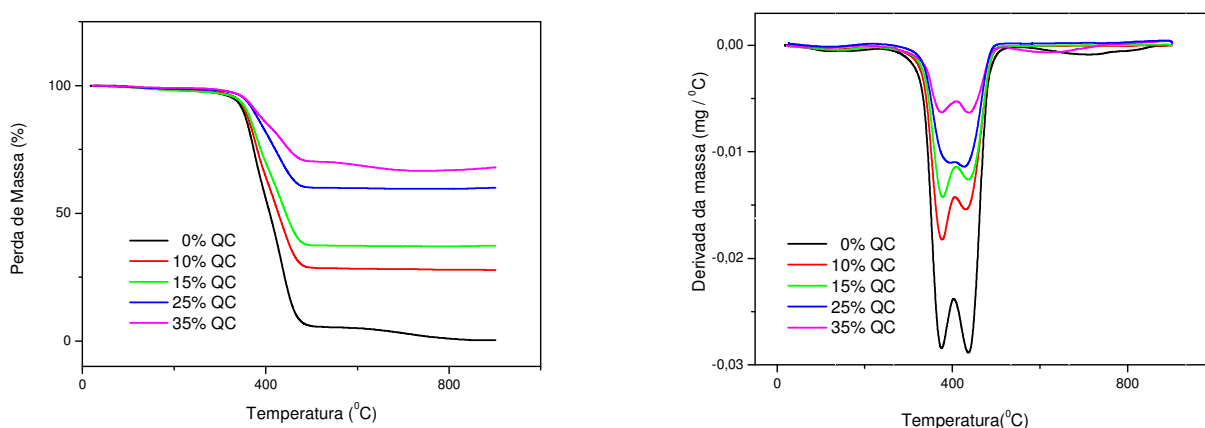


Figura 6.2 - Curvas termogravimétricas de adesivos de compósitos constituídos de epóxi puro, epóxi+10%QC, epóxi+15%QC, epóxi+25%QC e epóxi+35%QC

Os dados de decomposição térmica estão apresentados na Tabela 6.2

Tabela 6.2 Dados da decomposição térmica dos adesivos obtidos a partir das misturas Epóxi puro, Epóxi +5% QC, Epóxi + 10% QC, Epóxi + 15% QC, Epóxi + 25% QC e Epóxi + 35% QC

Material	Etapas de Decomposição	Faixa de Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura Pico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Perda de Massa	
				%	mg
Epóxi puro	1	39 – 224	132	1,94	0,41
	2	224 – 828	407	97,5	20,4
Epóxi+10% QC	1	43 – 227	121	1,63	0,27
	2	227 – 750	401	70,22	11,84
Epóxi+15% QC	1	37 – 207	124	1,83	0,29
	2	207 – 549	405	60,70	9,54
Epóxi+25% QC	1	68 – 210	122	1,08	0,40
	2	242 - 510	408	38,5	14,3
Epóxi+35% QC	1	25 - 205	103	0,84	0,14
	2	205 - 717	410	32,5	5,35

## Capítulo 6: Estudo do Comportamento Térmico de Compósitos de Epóxi Reforçados com Pó de Quasicristal, Pó de Alumínio, Pó de Cobre e Pó de Ferro.

---

O início da perda de massa dos adesivos pode ser atribuída à perda de umidade dos mesmos e o fim etapa de perda de massa é referente à decomposição das amostras.

Pode-se verificar que o epóxi puro apresentou o início da perda da perda de massa foi de 1,94%, com temperatura de pico de 132<sup>0</sup>C e a segunda etapa de decomposição foi com temperatura de pico de 407<sup>0</sup>C e com perda de massa de 97,5%.

No Epóxi+10%QC verificou que o início da perda de massa foi de 1,63%, com temperatura de pico de 121<sup>0</sup>C, já a segunda perda de massa foi de 401<sup>0</sup>C e a perda de massa de 70,22%.

O Epóxi+15% QC apresentou início da perda de massa de 1,83%, com temperatura de pico de 124<sup>0</sup>C e a segunda etapa teve temperatura de pico de 405<sup>0</sup>C e a perda de massa foi de 60,70%.

Para o Epóxi+25% QC foi observado que o início da perda de massa foi de 1,08% e a temperatura de pico de 122<sup>0</sup>C e na segunda etapa a temperatura de pico foi de 408<sup>0</sup>C, com perda de massa de 38,5%.

Já o Epóxi+35% QC verificou que a temperatura de pico foi de 103<sup>0</sup>C e a perda de massa de 0,84% e na segunda etapa a perda de massa foi de 32,5%, com temperatura de pico de 410<sup>0</sup>C.

Os teores de cinzas das amostras diminuíram com o aumento da quantidade de quasicristal na seguinte ordem: Epóxi puro > Epóxi+10% QC > Epóxi+15% QC > Epóxi+25% QC > Epóxi+35% QC. Indicando que o Epóxi+35% , obteve o melhor resultado.

## 6.5 CONCLUSÃO

As análises termogravimétricas e derivadas termogravimetria dos adesivos compósitos de matriz epóxi reforçados com pós metálicos foram testada. Os pós metálicos utilizados foram o quasicristal, alumínio, cobre e ferro nas proporções de 25% de volume e epóxi puro foram observados a perda de massa em função da temperatura.

É foi constatado que adesivo compósito de epóxi + 25% de Cu apresentou os menores valores de perda de massa, ou seja, o compósito resistiu mais ao aumento da temperatura. Provavelmente isso pode ser atribuídos às propriedades do cobre como a alta densidade do metal.

Compósitos reforçados com quasicristal em variadas proporções de volume de 10, 15, 25 e 35% QC e epóxi puro foram estudos por análises termogravimétricas constatado que quando aumenta o reforço metálico diminuía a perda de massa. Os valores de perda de massa diminuem com o aumento do reforço metálico de quasicristal. Os gráficos indicam que não ocorreu variações no início e fim das etapas de decomposição com acréscimo do reforço metálico.

## 7 CAPÍTULO VII

### ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADOS COM LIGA QUASICRISTALINA (Al<sub>62,2</sub> Cu<sub>25,5</sub> Fe<sub>12,3</sub>) E PÓS DE ALUMÍNIO, COBRE E FERRO

#### 7.1 TIPOS DE FALHAS

Na Tabela 7.1 mostra os tipos de falhas observados para os compósitos adesivos reforçados com QC, Al, Cu e Fe. Pode ser constatado que o volume de reforço e o tipo de reforço influenciam o modo falha do adesivo compósito. Os compósitos reforçados com QC e Al apresentaram os melhores resultados com cerca de 30% de volume de reforço, e o tipo de falha foi predominantemente coesiva. Para compósitos reforçados com QC, Al, Cu e Fe nas proporções de 5, 25 e 30% todos os adesivos compósitos tiveram fratura do tipo coesiva. Adesivos compósitos reforçados com cobre mostrou predominantemente falha coesiva, enquanto o ferro apresentou os dois tipos de falhas.

**Tabela 7.1 - Modo de fratura para compósitos analisados.** Tipo de Fratura: A= adesiva e C= coesiva.

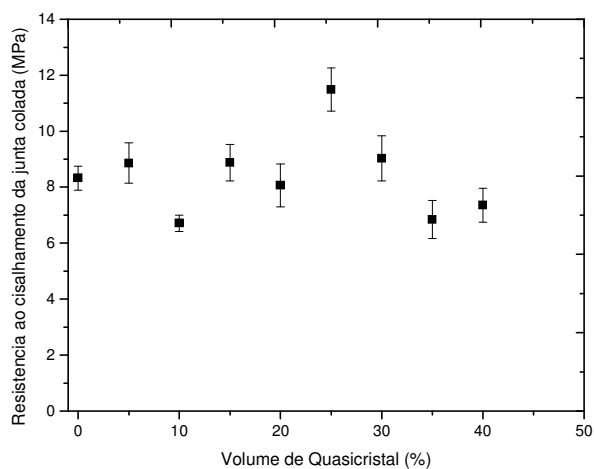
Quantidade de Reforço (%)	Tipo de Reforço			
	QC	Al	Cu	Fe
0	A	A	A	A
5	C	C	C	C
10	A	C	C	C
15	A	C	C	C
20	A	C	C	C
25	C	C	C	C
30	C	C	C	C
35	A	C	C	A

Capítulo 7: Análise dos Resultados dos Compósitos de Matriz Epóxi Reforçados com Liga Quasicristalina ( $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$ ) e Pós de Alumínio, Cobre e Ferro

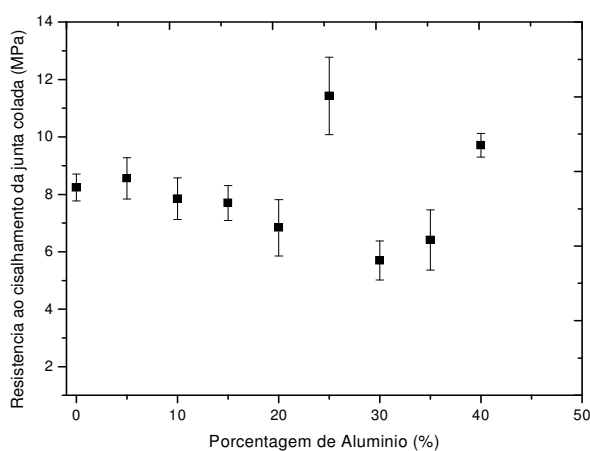
40	A	A	A	A
----	---	---	---	---

## 7.2 ENSAIOS DE CISALHAMENTO DO TIPO SINGLE LAP JOINTS (SLJ)

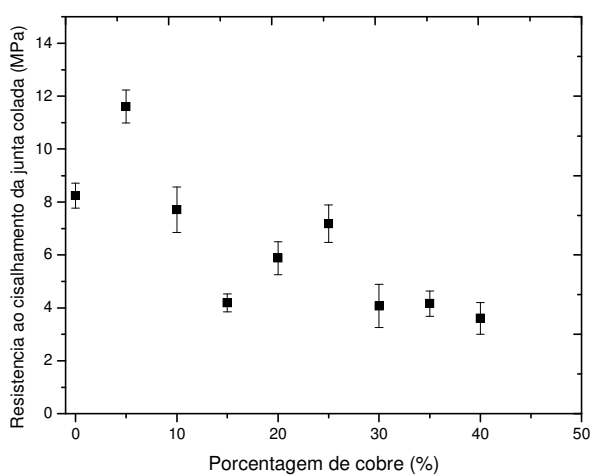
Na Figura 7.1 podemos observar os gráficos do ensaio de cisalhamento da junta colada para os compósitos adesivos estudados constituídos de epóxi reforçados com quasicristal em pó, alumínio em pó, cobre em pó e ferro em pó em variadas proporções.



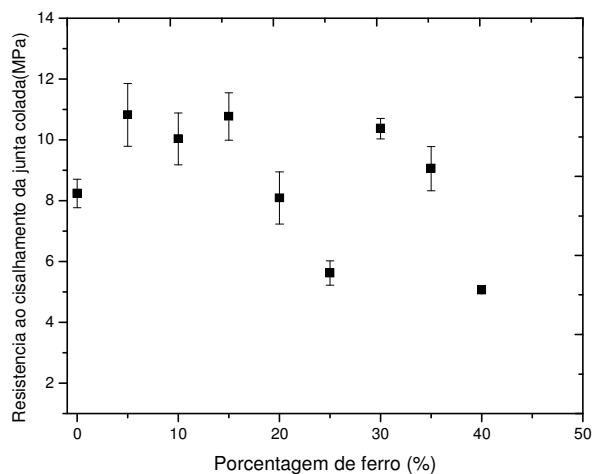
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.1 - Ensaio de cisalhamento da junta colada em função do teor de volume dos quatros tipos de reforço (a) QC, (b) Al, (c) Cu e (d) Fe.

Na Figura 7.1 (b, c, d) mostram os resultados dos testes dos compostos de adesivo quando a carga é o alumínio, cobre e ferro, respectivamente. Estes resultados confirmam que o efeito da incorporação de materiais de enchimento na resistência de união de juntas de aço não é linear, como se observa para a incorporação de partículas de quasicristal.

Os resultados mostraram que o compósito contendo 25% de quasicristal apresentou melhor resultado para o ensaio de cisalhamento da junta colada. Além disso, o teste utilizando o pó de alumínio com a proporção de 25% de alumínio tinha a mesma força do ensaio de cisalhamento da junta com 25% de quasicristal neste ponto indica que o alumínio desempenhou um papel significativo na força de cisalhamento da junta colada. Provavelmente uma das razões deste comportamento é devido à elevada quantidade de alumínio na liga quasicristalina estudada cerca de 62% Al.

As propriedades dos compósitos esta diretamente ligada com o tipo de matriz polimérica e o tipo de reforço metálico sua distribuição, textura e quantidade de reforço metálico. Em compósitos poliméricos reforçados com metais a proporção em volume máxima esta de 35% e 38% de acordo com os modelos matemáticos (BAHADUR; GONG, 1992). Nos compósitos adesivos estudados foram observados que com reforço metálico com 40% apresentou uma textura arenosa. Este comportamento provavelmente reduziu à resistência dos compósitos a união da junta cisalhada.

A Figura 7.2 apresenta os valores do ensaio de cisalhamento da junta colada para compósito reforçado com a liga quasicristalina ( $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$ ) e para a media ponderada dos compósitos reforçado com pós de alumínio, cobre e ferro, tendo em conta a quantidade de cada elemento que compõe a liga quasicristalina. Pode-se observar que os valores médios são aproximadamente similares dos compósitos reforçados com quasicristal, provavelmente e uma indicação que cada elemento que constitui o quasicristal tem um papel importante na resistência ao cisalhamento da junta colada.

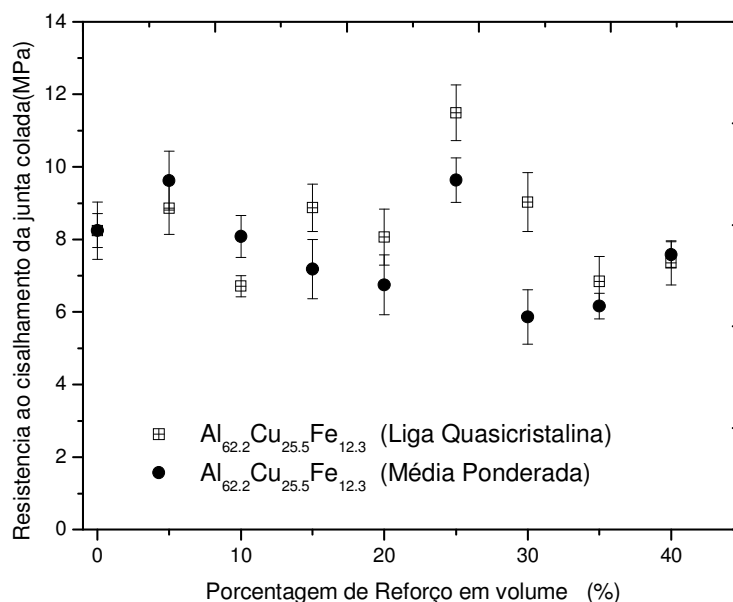


Figura 7.2 - Ensaio de cisalhamento da junta colada com compósito reforçado com a liga quasicristalina e média ponderada dos elementos de ligas individuais.

Os resultados mostraram que os compósitos de epóxi reforçado com metais ajudaram a aumentar a força de ligação de 8MPa para o epóxi puro e 12 Mpa para epóxi reforçado com metal. De acordo com a literatura compósitos de polímero reforçado com metal pode aumentar a resistência ao desgaste e conseqüentemente aumenta a adesão entre o compósito e o substrato, ocorrendo um aumento força cisalhante (BAHADUR; GONG, 1992).

Os mecanismos de adesão envolvidos na colagem de matérias são complexos e provavelmente o reforço metálico não reativo com o metal do substrato podendo ocorrer a oxidação e esses óxidos são estáveis impossibilitando qualquer reação química entre o substrato e o compósito. Ocorrendo provavelmente um ancoramento mecânico do compósito no substrato já que o substrato apresenta certa rugosidade devido ao jateamento abrasivo.

### 7.3 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram desenvolvidos e estudados compósitos adesivos de matriz epoxídicas reforçados com a liga quasicristalina  $\text{Al}_{62,2} \text{Cu}_{25,5} \text{Fe}_{12,3}$  e os respectivos pós metálicos de alumínio, cobre e ferro. As propriedades adesivas desses compósitos foram especificamente investigadas e os resultados foram satisfatórios.

No que diz respeito à interação entre os materiais, nos compósitos adesivos de matriz epoxídicas reforçados com o quasicristal observamos que para determinadas concentrações de reforço quasicristalino ocorreu um aumento nas propriedades adesivas. Em relação à adesão do compósito a substratos metálicos, os resultados obtidos em juntas de aço apontam para uma melhora na aderência com a inclusão do quasicristal. O adesivo compósito que apresentou o melhor resultado foi de 25% QC e apresentou fratura tipicamente coesiva.

Os adesivos compósitos reforçados com pó de alumínio apresentou um comportamento semelhante ao reforçado com quasicristal, provavelmente devido a grande quantidade de alumínio na liga quasicristalina cerca de 62,2% de alumínio.

Através do ensaio de adesão dos pós de alumínio, cobre e ferro e a media ponderada em relação a liga quasicristalina os valores médios são aproximadamente similares dos compósitos reforçados com quasicristal é uma indicação que cada elemento que constitui o quasicristal tem um papel importante na resistência ao cisalhamento da junta colada.

## REFERÊNCIAS

AUAD, M. L.; RICHARDSON, T; ORTS, W. J.; MEDEIROS; E. S.; MATTOSO, L. H. C.; MOSIEWICKI, M.; MARCOVICH; N.; ARANGUREN; M. “ Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane” *Polymer International* 60, 743–750, (2011).

AHAGON, A.; GENT, A.N. *J. Pol. Sci., Polym. Phys.* ed.13, p. 1285, (1975).

ALTIDIS, J.D., LIMA, S.J.G., GOMES, R.M.,SAMPAIO,E.M., TORRES, S.M.,BARROS, S. D. “ Adhesion Test Using Epoxy Quasicrystal Composites” *Journal of Adhesion Science and Technology* 26 1443-1451 (2012).

BAGWELL, R.M., “Multifunctional short shaped copper fiber / thermoset matrix composites with Improved Toughness and EMI shielding capabilities”, Ph.D. Mechanical and Aerospace Engineering, University at Buffalo.a (2004).

BAGWELL, R.M.; WETHERHOLD, R.C., *Composite Science Technology* 66 522-530.b (2006).

BAHADUR, S.; GONG, D. “ The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers” *Wear*, 158 pp 41-59, (1992)

BALBYSHEV; V.N. ; KHRAMOV; A.N. ; KING; D.J. ; PHILIPS; B. S. ; KASTEN; L. S.; DOLEY; M.S. “ Investigation of nanostructured Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection” *Progress in Organic Coatings* 47 , 357-364, (2003).

BHAGYASHERKAJR, M. S.; RAO R.M.V.G.K., “ Effects of material and Test Parameters on the Wear Behavior of Particulate Filled Composites. Part 2: Cu-Epoxy and Al- Epoxy Composites” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 26, No. 17, (2007).

BIAGINI, A. B.; MARCON, T. G.; SCHIMDT, T. M.; AMICO, S. C.; Avaliação de Propriedades Físicas, Térmicas e Mecânicas de Formulações Epóxi em Diferentes Condições de Cura; M. M. C LAPOL/Escola de Engenharia – UFRGS (2006).

BLOOM; P. D.; BAIKERIKAR; K. G.; OTAIGBE; J. U.; SHEARES; V. V.; “Development of novel polymer/ quasicrystal composite materials” Materials Science and Engineering 294–296, 156–159, (2000).

BLOOM, P.D. et al., “Fabrication and wear resistance of Al - Cu – Fe quasicrystal-epoxy composite materials”. Materials and Engineering A 360, pp. 46- 57, February (2003).

BRADLEY, A. J., GOLDSMITH, H. J. , J. Inst. Met., v. 65, pp. 403-418 (1939).

BRITO, Z., SANCHEZ, G., “Influence of metallic fillers on the thermal and mechanical behavior in composites of epoxy matrix” Composite Structures 48 pp 79-81, (2000).

BROUGHTO, B & GOWER, M – Preparation and test of adhesive Joints- National Physical Laboratory, UK, ISSN 1368 6550 ( 2001).

CALLISTER, W. D., 2006 ,Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais , William D. Callister, Jr Editora LTC (2006).

CATALANI, A.; BONICELLI, M. G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine. Thermochemica Acta, v.438, n.1-2, p. 126-129, (2005).

CAVALCANTE, D.G.L., “Estabilidade de pós quasicristalinos de uma liga de  $Al_{62,2} Cu_{25,5} Fe_{12,3}$  obtidos por moagem de alta energia”, Dissertação de M.Sc., João Pessoa, PB, Brasil (2007).

CAVALCANTE, D. G. L. “Desenvolvimento de Compósitos Auto-Lubrificantes de Ligas Quasicristalinas /Bi,Sn – Tese de Doutorado - PPGEM/UFPB (2011).

CHERDYNTSEV, V. V., KALOSHKIN, S.D., TOMILIN I. A., SHELEKHOV E. V., LAPTEV, A.I. , STEPASHKIN, A.A. e DANILOV, V.D. , “Structure and properties of mechanically alloyed composite materials Al/Al-Cu-Fe quasicristal”, *The Physics of Metals and Metallography*, V.104, N. 5, pp. 497-504 (2007).

DA SILVA, L .F.M; CARBAS R.J.C.; CRITCHLOWB, G.W.; FIGUEIREDO, M.A.V.; BROWN, K, “Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints”, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 29 pp 621-632, (2009).

DUBOIS;. J. M. , *Useful Quasicrystals*. World Scientific (2005).

DUBOIS, J. M.; KANG, S.S.; MASSIANI, Y; *J. Non-Cryst. Solids* 443 – pp 153–154 (1993).

DUNOUY, P.; LECOUNTE, J. *Gen. Physiol.*, v. 1, pp. 521, (1919).

FOX, H.W.; ZISMAN, W.A. *J.Colloid. Science*, n.5, pp. 514, (1950).

GILHAM, J.K ; 1986 “ Curing”. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*.2.ed. [S.L.:s.n.], v. 4, (1986).

GONZÁLEZ, F. G.; MIGUEZ, E.; SOARES, B. G., 2005. *Polímeros Ciência e Tecnologia.*, 15, 261-267.)

HARKINGS, W.D.; BROWN, R.E. *Physical Chemistry of Surface Films*, s. ed., New York, Reinhold Publishing, (1952).

HATAKEYAMA, T., QUINN, F.X., “*Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*” John Wiley e Sons Ltd., England, (1994).

JANOT, C. E DUBOIS, J.M. – Les Quasicristaux – Matières là Paradoxes – EDP Sciences (1998).

JENKS, C. J.; THIEL, P. A. Quasicrystals: A Short Review from a Surface Science Perspective, *Langmuir*, v. 14, pp. 1392-1397, (1998).

JESUS, M. S. Desenvolvimento de um Compósito Polímero- Metal à Base de resina Epóxi para Aplicações em Moldes Rápidos. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis (2005).

KAHRAMAN, R.; SUNAR, M. ; YILBAS, B., “ Influence of adhesive thickness and filler content on the mechanical performance of aluminum single-lap joints bonded with aluminum powder filled epoxy adhesive” *Journal of Material Processing Technology*, (2007).

KANG, S.S.; DUBOIS, J.M.: *J. Mater. Res.* 10 – 1071 (1995).

LEE, Y., The use of fluoroepoxy compounds as adhesives to bond fluoroplastics without surface treatment, *Sample Quaterly*, v. 19, n. 3, (1988).

LIESA, F., BILIRLINA, L., *ADHESIVOS INDUSTRIALES* - Marcombo S.A. Barcelona- Spain; (1990).

LOVE, J. ; PACKMAN.P.F ; *Journal of Adhesion* 40 139 -150, (1993).

MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Editora Edgard Blucher, São Paulo (1991).

MATTHEWS, F.L., RAWLINGS, R.D., *Composite Materials: Engineering and Science*, 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, (2000).

MENDES, N. “Contribuição ao desenvolvimento de projeto de carrocerias automotivas utilizando adesivo estrutural para junções de chapas metálicas” – Dissertação de Mestrado - USP-POLI-DEM . Brasil, (2005).

MONTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A.D. “Análise Térmica de Materiais” Escola de Química/UFRJ- i Editora - São Paulo ,( 2002).

NIKKESSHI, S., KUDO, M., MASUKO, T., 1998. Dynamic viscoelastic properties and thermal properties of Ni powder–epoxy resin composites. J. Appl. Polym. Sci. 69 (13), 2593–2598, (1998).

PASSOS; T. A.; GOMES; R. M. ; MELO; T. A. ;LIMA; S. J. G ; “ Investigation of quasicrystal-reinforced aluminum metal matrix composite by hot extrusion” Materials Science Forum 643, 125–129 , (2010).

PASSOS, T. A. – “Estudo da Viabilidade Tecnológica de Fabricação de Compósitos Alumínio-Quasicristal por Extrusão a Quente” — Tese doutorado - PPGEM/UFPB (2006).

PETRIE, E.W. Handbook of Adhesives and Sealants, 1. ed. New York, N.Y., McGraw-Hill, (2000).

PETRIE, E.W., “Epoxy Adhesive Formulations”, 1. ed. New York, N.Y., McGraw-Hill, (2006).

PETRIE, E.W., “Epoxy Adhesive Formulations”, 1. ed. New York, N.Y., McGraw-Hill, (2006).

POSSART, W. Vorlesung “ Klebstoffe & Klebtechnoogie”- Saarland Universitaet (2006).

QUINI, J. G., “Adesivos Estruturais Uretânicos Aplicados a Combinações de Compósitos, Plásticos e Metais” Tese – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - Autarquia associada à Universidade de São Paulo (2011).

SAMPAIO, E. M., “Um Modelo de Dano em juntas Coladas”, Tese de doutorado, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ (1998).

SAARIVIRTA et al, “Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review”, Journal of alloys Compounds, v. 33, pp. 150-174 (2004).

SANTOS, D. J; Estudo Experimental da Resistência Mecânica de Junções Adesivas; Dissertação de Mestrado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (2007)

SCHECHTMAN, D., BLENCH, I., GRATIAS, D., CAHN, J. W, 1984, “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry”, Physical Review Letters, v.53, pp. (1984).

SCHENEBERGER, G.L. Chemical aspects of adhesive bonding, Part II: Physical properties, Adhesives Age, (1970).

SCHMIDT, T. M., Soquetagem de Cabos de Fibra Poliéster com Resina Epoxi. Dissertação Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2005).

SHECHTMAN, D., “The Discovery of Quasicrystals”, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stocolmo-Suíça (2011).

SILVA, L .F.M; CARBAS R.J.C.; CRITCHLOWB, G.W.; FIGUEIREDO, M.A.V.; BROWN, K.. “Effect of material, geometry, surface treatment and environment on the shear strength of single lap joints”, International Journal of Adhesion & Adhesives 29 pp 621-632, (2009).

SKEIST, IRVING., 1977. Handbok of Adhesives, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New

York (2011).

SILVA, L.F.M ; ADAMS, R.D., “The strength of adhesively bonded T- joints” International Journal of Adhesion & Adhesives (2002).

SMITH;. J.; TORRICELL; G; MARCHI; F ; BUDAU; P. ; COMIN; F ; CHEVRIER;J., “ Oxidation and adhesion on the quasicrystalline AlPdMn surface studied by nanolithography” Surface Science 580, 11–18, (2005).

SOUZA .J. D., “Adesivos Alcalinamente Ativados: ativação com silicato de potássio e silicato de sódio”. Dissertação de Mestrado- UFPB (2009).

SORDELET, D. J., DUBOIS, J. M.,“Quasicrystal - Perspective and potential applications”, Materials Research Soc. Bulletin, v. 22, pp. 34-37 ( 2004).

TSAI, A.-P.; INOUE, A.; MASUMOTO, T., “A Stable Quasicrystal in Al-Cu-Fe System.”, Japanese Journal of Applied Physics, V.26, Issue 9, pp. L-1505-L1507 (1987).

TURQUIER, F., COCARU, V. D., STIR, M., NICULA, R., BURKEL, E., “Synthesis of single-phase Al-Cu-Fe quasicrystals using high-energy ball milling”, Journal of Non-crystalline Solids, v.353, pp. 3417-3420 (2007).

WEIDENFELLER, B. M.H., SCHILLING, F. R.,“Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene”. Composites Part A: applied science and manufacturing, 35, 2004. pp. 423 – 429 (2004).

WETHERHOLD, R.C.; DAS, P.K. ., “Oxidation of copper fiber surface to improve fracture toughness of Cu / epoxy composite”. Materials Science and Engineering A 460-461, (2007).

## Referências

---

WESTRUPP, F. L - Análise da viabilidade da usinagem de compósitos de matriz epóxi com cargas de ferro visando a sua utilização em moldes de injeção. Dissertação UFSC, (2008).

WONG, S.C., RAMKISSOON, Y.D., LOPEZ, M., PAGE, K., PARKIN,I., SULLIVAN, P.M., “Use of hidroxypropylmethylcellulose 2% for removing adherent silicone oil from sicone intraocular lenses” British Journal of Ophthalmology , pp 1085-1088, 2009.

WYPYCH, G. Handbook of fillers. ChemTec Publishing, Second edition ed. 2000.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- **Estudos da aderência utilizando outros polímeros e outros tipos de reforços metálicos.**
- **Estudos da aderência utilizando outros tipos de ensaios com diferentes modos de solicitações.**
- **Desenvolver estudos relacionados à espessura da camada colada.**