

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

WALTER HENRIQUE BESSANE

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FRATURA DE TINTAS EM PÓ À BASE DE
EPÓXI E POLIÉSTER**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

WALTER HENRIQUE BESSANE

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FRATURA DE TINTAS EM PÓ À BASE DE
EPÓXI E POLIÉSTER**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina Trabalho de conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FRATURA DE TINTAS EM PÓ À BASE DE EPÓXI E POLIÉSTER

Por

WALTER HENRIQUE BESSANE

Monografia apresentada no dia 06 de julho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr^a. Silva Midori Higa

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Prof. Dr. Diego Ruben Martin

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Prof. Dr. Delia do Carmo Vieira

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs: A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do curso de Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço todas as pessoas que fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho, em especial:

Meus pais, Iara e Valter, e minha irmã Joyce, que sempre me apoiaram e incentivaram, desde os primeiros dias dentro da Universidade.

Ao orientador Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres, pela sua excepcional competência, nunca medindo esforços para auxiliar e amparar no que fosse necessário para a conclusão deste trabalho.

Aos professores membros da banca, Prof^a Silvia Midori Higa e Prof. Diego Ruben Martin, que além de contribuírem sempre de maneira muito positiva para o trabalho, fizeram do processo de avaliação algo natural e espontâneo, como deve ser.

A todos os professores, servidores e técnicos de laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, que contribuíram diretamente na minha formação, tanto pessoal como profissional.

Ao Ivan Zachy e a Metalrevest, que apoiou e forneceu a matéria-prima necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e irmãos da república Albergue, com quem tive o prazer de conviver durante toda minha graduação, seja nos momentos de alegria ou de tristeza.

A minha namorada e companheira, Larissa, que sempre se fez presente em todos os momentos, tanto dentro como fora da Universidade.

A todos os amigos feitos ao longo desta jornada, que fizeram de Londrina, minha casa.

RESUMO

BESSANE, W. H. **Estudo das propriedades de fratura de tintas em pó à base de epóxi e poliéster**. 2017. 73p. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior em Bacharelado de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

A utilização e desenvolvimento das tintas cresceram de maneira acelerada desde a sua descoberta até hoje, visto sua diversidade de composições e aplicações, desde aquarelas utilizadas como instrumento para auxiliar a educação infantil, a pintura de uma casa e até mesmo como revestimento de grandes embarcações e estruturas offshore, onde o fator resistência à corrosão é determinante no projeto. De qualquer forma, o conhecimento das propriedades destes materiais de recobrimento é fundamental para garantir a integridade estrutural do filme e proporcionar a devida proteção e acabamento ao substrato. Dentre estas propriedades está a resistência mecânica, em especial, a resistência à fratura. Este trabalho buscou avaliar a aplicabilidade do método do Trabalho Essencial de Fratura em filmes livres obtidos a partir de tintas em pó à base de epóxi e poliéster e da metodologia proposta por Nichols e colaboradores para obtenção do valor crítico da força de extensão de trinca (G_c), neste caso aplicado ao sistema filme aderido ao substrato. Apesar do método do Trabalho Essencial de Fratura não poder ser aplicado, foram realizados ensaios convencionais de carregamento sob tração, obtendo valores de G_c de 196,0 J/m² para resinas epóxi e 136,1 J/m² para as resinas poliéster, através do método proposto por Nichols e colaboradores (1998). Estes resultados apresentaram grande coerência quando comparados com valores apresentados por outros autores.

Palavras-chave: Tintas em pó. Revestimentos. Mecânica da Fratura.

ABSTRACT

BESSANE, W. H. **Study of fracture properties of epoxy and polyester powder paints**. 2017. 73p. Research Project for Monography (Graduation) – Bachelor's Degree in Materials Engineering. Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2017.

The use and development of paints are not new, as its diversity of compositions and applications, since the use of water colors as a tool to assist in childhood education, the painting used in a building and even as a coating of large vessels and offshore structures that require high corrosion resistance. In any case, the knowledge of coating materials' properties is crucial to ensure the structural integrity of the film and provide adequate protection and finish to the substrate. Among these properties, an important one is the mechanical resistance, in particular resistance to fracture. This study was focused on the evaluation of the applicability of the Essential Work of Fracture method in free films obtained from powder coating based on epoxy and polyester, and even more the methodology proposed by Nichols and colleagues to obtain the critical value of crack extension force (G_c) applied to the film and substrate system. Although the method of the Essential Work of Fracture could not be applied, conventional tensile tests were carried out, obtaining G_c values of 196,0 J/m² for epoxy resins and 136,1 J/m² for the polyester resins obtained by the method proposed by Nichols et al. have presented great coherence when compared with values presented by other authors.

Keywords: Powder paints. Coatings. Fracture Mechanics.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Mecanismo de formação do filme de recobrimento sobre substrato, dividido em quatro etapas. | 24 |
| Figura 2 – Estrutura básica de um grupo epóxi..... | 25 |
| Figura 3 – Esquema da obtenção do Polietileno Tereftalato. | 27 |
| Figura 4 – Esquema de obtenção de uma resina éster vinílica a partir de uma resina epóxi e um ácido acrílico. | 27 |
| Figura 5 – Esquema de trinca proposta por Inglis (1913)..... | 30 |
| Figura 6 – Idealização de uma região descarregada nas proximidades dos flancos de uma trinca..... | 32 |
| Figura 7 – Balanço de energia para a fratura. | 33 |
| Figura 8 – Curvas carga-deslocamento, sendo válidas as hipóteses da MFEL. | 37 |
| Figura 9 – I) Esquema do padrão dos corpos-de-prova; II) Curva característica carga x deslocamento; III) Reta formada pela intersecção dos pontos $W_f \times l$ | 40 |
| Figura 10 – Esquema de propagação de uma trinca em recobrimentos aderidos a um substrato..... | 41 |
| Figura 11 – Esquema ilustrando o valor de ϵ_0 , numa curva tensão-deformação, após descarregamento. | 42 |
| Figura 12 – Preparação e formação do filme a partir da resina em pó..... | 45 |
| Figura 13 – Filme curado a 180 °C..... | 46 |
| Figura 14 – Etapas para confecção do molde para produção dos corpos-de-prova. | 47 |
| Figura 15 – Acomodação da resina em pó nas cavidades do molde de silicone. | 48 |
| Figura 16 – Corpos-de-prova do tipo I e IV segundo ASTM D638-02a. | 49 |
| Figura 17 – Amostras revestidas pelo processo de pintura eletrostática. | 51 |
| Figura 18 – Aparato utilizado para ensaiar os corpos-de-prova e detectar o surgimento de trincas..... | 52 |
| Figura 19 – Amostra sob a lente de uma lupa..... | 53 |
| Figura 20 – Filmes após tentativa de introdução de pré-trincas..... | 54 |
| Figura 21 – Corpos-de-prova apresentando distorções devido às condições de cura. ... | 55 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 – Superfícies do corpo-de-prova a base de poliéster após retirada do molde. | 56 |
| Figura 23 – Corpos-de-prova a base de poliéster após tentativa de manuseio. | 56 |
| Figura 24 – Primeiro corpo-de-prova ensaiado revestido com tinta híbrida. | 57 |
| Figura 25 – Fissuras observadas após corpo-de-prova revestido com resina híbrida ser levado à ruptura. | 58 |
| Figura 26 – Aspecto do filme que se destacou durante o ensaio de tração das amostras de aço revestidas. | 59 |
| Figura 27 – Primeiras trincas sendo formadas na lateral do corpo-de-prova. | 60 |
| Figura 28 – Comparação da superfície lateral do corpo-de-prova original e após o surgimento da primeira trinca. I)Resina Poliéster II) Resina Epóxi III) Resina Híbrida. | 61 |
| Figura 29 – Gráfico Tensão versus Deformação resina epóxi..... | 64 |
| Figura 30 – Gráfico Tensão versus Deformação resina epóxi..... | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Vantagens e desvantagens em utilizar tintas em pó. | 24 |
| Tabela 2 – Espessura dos recobrimentos revestidos por pintura eletrostática. | 51 |
| Tabela 3 – Deformações sofridas por cada amostra ao surgir a primeira trinca. (continua) | 62 |
| Tabela 4 – Propriedades das resinas epóxi e poliéster segundo autores. | 65 |
| Tabela 5 – Propriedades do Aço SAE 1010 segundo AZO Materials. | 66 |
| Tabela 6 – Valores de α e β | 66 |
| Tabela 7 – Valores de $f_{\alpha, \beta}$ obtidos por interpolação bilinear..... | 66 |
| Tabela 8 – Valores de G para as resinas epóxi e poliéster..... | 67 |
| Tabela 9 – Valores de $f(\alpha, \beta)$ | 73 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CT | <i>Compact Tension</i> |
| CTOD | Crack-tip Opening Displacement |
| DENT | Double Edge Notched Tension |
| EFW | Essential Work of Fracture |
| MFEL | Mecânica da Fratura Elástica Linear |
| MFEP | Mecânica da Fratura Elasto-Plástica |
| SENB | <i>Single Edge Notched Bend</i> |

LISTA DE SIMBOLOS

| | |
|-----------------|--|
| G_c | Valor crítico da força de extensão de trinca (G) |
| α | Coeficiente de dilatação térmica |
| E | Módulo de Young |
| ν | Coeficiente de Poisson |
| \mathcal{W}_e | Trabalho essencial de fratura |
| \mathcal{W}_p | Trabalho não essencial de fratura |
| σ | Tensão |
| U | Energia de deformação |
| V | Volume de material tensionado |
| f | Força |
| x | Coordenada da direção da tensão |
| A | Área |
| L | Comprimento |
| ε | Deformação |
| a | Tamanho da trinca |
| β | Fator de forma |
| S | Energia de superfície associada a uma trinca |
| γ | Energia de superfície |
| a_c | Tamanho crítico da trinca |
| G | Força de extensão de trinca (taxa de variação da energia potencial com o crescimento da trinca) |
| C | Complância |
| U_{ext} | Trabalho externo |
| U_s | Energia de deformação |
| U_k | Energia cinética |
| U_{el} | Energia dissipada |
| P | Carga |
| \mathcal{W}_f | Trabalho total |
| l | Tamanho do ligamento |

t, h Espessura do filme/recobrimento

ε_0 Deformação Elástica Associada Ao Recobrimento

α, β Função Das Propriedades Elásticas Filme/Substrato (*Dundurs Parameters*)

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 JUSTIFICATIVA | 15 |
| 4 REFERENCIAL TEÓRICO | 17 |
| 4.1 FUNÇÕES DE UM RECOBRIMENTO | 17 |
| 4.2 FATORES QUE AFETAM O DESEMPENHO DO RECOBRIMENTO | 18 |
| 4.3 PROPRIEDADES DOS RECOBRIMENTOS | 19 |
| 4.4 CORROSÃO E MÉTODOS PARA PROTEÇÃO DA SUPERFÍCIE | 21 |
| 4.4.1 Recobrimentos Protetores | 21 |
| 4.5 TIPOS DE RECOBRIMENTOS | 22 |
| 4.5.1 Tintas em Pó | 23 |
| 4.5.2 Mecanismo de Formação do Filme | 24 |
| 4.5.3 Resinas Epóxi | 25 |
| 4.5.4 Resinas Poliéster | 26 |
| 4.6 FUNDAMENTOS DA MECANICA DA FRATURA | 28 |
| 4.6.1 Trabalho Essencial de Fratura (EWF) | 38 |
| 4.6.2 Testes Alternativos Para Avaliar Resistência De Recobrimentos | 40 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |
| 5.1 MATERIAIS UTILIZADOS | 43 |
| 5.1.1 Materiais Principais | 43 |
| 5.1.2 Materiais Acessórios | 43 |
| 5.1.3 Equipamentos | 44 |
| 5.2 MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA | 45 |
| 5.2.1 Preparação dos corpos-de-prova | 45 |
| 5.2.2 Observações | 46 |
| 5.3 PRODUÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA SEGUNDO ASTM D638-02A | 47 |
| 5.3.1 Preparação dos corpos-de-prova | 47 |
| 5.3.2 Observações | 49 |
| 5.4 ENSAIO PROPOSTO POR NICHOLS E COLABORADORES (1998) | 50 |
| 5.4.1 Preparação dos Corpos-de-prova | 50 |
| 5.4.2 Procedimento de Ensaio | 51 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 6.1 MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA | 54 |
| 6.2 PRODUÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA SEGUNDO ASTM D638-02A | 55 |
| 6.3 ENSAIO PROPOSTO POR NICHOLS E COLABORADORES (1998) | 57 |
| 7 CONCLUSÃO | 68 |
| 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 69 |
| REFERÊNCIAS | 70 |
| APENDICE A | 73 |

1 INTRODUÇÃO

A utilização de cores e pigmentações pelo ser humano não é recente, visto que, até mesmo nossos antepassados, em épocas pré-históricas, já utilizavam de substâncias para pintar as paredes das cavernas. Não se sabe ao certo quais eram os motivos que os levavam a isto, mas o que se sabe é que as tintas sempre estiveram presentes na história da evolução humana. Fosse como expressão religiosa ou cultural nas diferentes regiões do mundo ou como projetos e obras de arte criadas por artistas em épocas renascentistas, os quais utilizavam de pigmentos e tintas para expressar suas ideias e pensamentos.

Desde aqueles tempos até os dias atuais, a tecnologia das tintas foi muito desenvolvida, no que se diz respeito ao processamento, obtenção das matérias-primas, descoberta de novas formulações possibilitando diferentes aplicações, aprimoramento dos métodos de aplicação, bem como a descoberta de novos tipos. Por qualquer que seja o uso das tintas, sua aplicação estará pautada sobre duas finalidades, estética ou funcional, podendo ocorrer de maneira conjunta ou não.

O conhecimento das propriedades dos materiais envolvidos (tinta/substrato) é muito importante, porém, vale ressaltar, que na maioria das vezes, tanto características físicas como químicas do recobrimento, são bem distintas daquelas do substrato, como por exemplo, coeficiente de dilatação térmica (α), resistência à corrosão, módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν) ou o limite de escoamento. Portanto, a escolha dos corretos materiais para compor o sistema recobrimento/substrato, deve ser baseada no ambiente onde o componente está inserido, nos tipos de esforços que está sendo solicitado, além da devida limpeza da superfície para livrá-la de impurezas, como sólidos e óleos.

Dentre diversos tipos de tintas e revestimentos disponíveis para aplicação a substratos metálicos, como aço e alumínio, destacam-se as tintas em pó, que apresentam um alto reaproveitamento da matéria-prima (98% de rendimento), não é necessária a utilização de solventes e nem de um preparo anterior à aplicação.

Dependendo da aplicação (processamento) e do tipo de solicitação em serviço do componente pintado, ou mesmo em decorrência de variações na estrutura interna do material com o tempo, podem surgir tensões que podem provocar a fratura do

revestimento. Uma vez fraturado, o substrato passa a ficar exposto ao ambiente externo, o qual, na maioria das vezes, devido a sua composição, causa reações na superfície do substrato levando a geração de produtos insolúveis com propriedades inferiores, comprometendo muito a vida útil do componente.

Desta maneira, é necessário mensurar e avaliar as causas que levam estes recobrimentos à fratura, através de abordagens e métodos que levem em consideração fatores que estão presentes na situação real de aplicação, como espessura do recobrimento, tamanho do defeito existente e propriedades mecânicas dos componentes.

A Mecânica da Fratura é justamente a disciplina que estuda o comportamento mecânico dos materiais em processos de fratura e este projeto buscou compreender o comportamento mecânico de tintas em pó à base de resinas epóxi e de poliéster insaturado, obtendo suas propriedades de fratura, verificando a aplicabilidade do método EWF ao filme livre e da metodologia proposta por Nichols e colaboradores (1998) a partir do sistema filme/substrato.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento em fratura de tintas em pó a base de epóxi e poliéster com o auxílio de parâmetros da Mecânica da Fratura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar a aplicabilidade do método essencial de fratura (EWF) nas tintas em pó, a base de epóxi e poliéster.
- Obter o valor crítico da força de extensão de trinca (G_c) dos materiais pela metodologia proposta por Nichols e colaboradores (1998).

3 JUSTIFICATIVA

Independente de qual for a utilização de um revestimento, o conhecimento de suas propriedades é de extrema importância para determinar sua correta aplicação e conseqüentemente prolongar sua vida útil.

Dentre estas estão, as propriedades físicas, químicas e mecânicas, como por exemplo, resistência a intempéries (degradação/oxidação), resistência a solventes e resistência mecânica, em especial, a resistência à fratura.

Tradicionalmente, a resistência à fratura de revestimentos sólidos, como tintas, é verificada por meio de testes empíricos como dobramento, riscamento, *drop tests*, lançamento de objetos sob situações controladas (exemplo, embalagens de alimentos), cujo resultado é expresso em termos de aprovação ou rejeição.

Eventualmente, algum registro numérico é obtido a partir destes testes, como, por exemplo, a altura (energia) de um percussor como uma esfera metálica sobre a superfície pintada. Entretanto, estes resultados não expressam propriedades fundamentais da fratura do material.

Por outro lado, a Mecânica da Fratura é justamente a disciplina de engenharia que busca relacionar a tensão e a presença de trincas ou defeitos assemelhados com propriedades de fratura do material, como a tenacidade à fratura e o valor crítico da força de extensão de trinca (G_c).

Devido os filmes de revestimentos, quando livres, apresentarem características dimensionais, como baixa espessura, e características físicas (mecânicas) inferiores, podem tornar pouco práticos os métodos tradicionais da Mecânica da Fratura Elástica Linear.

Entretanto, o método do Trabalho Essencial de Fratura tem se demonstrado útil na obtenção de propriedades de fratura de materiais que apresentam alguma ductilidade, sob estado plano de tensões, como o caso de revestimentos. Porém, é necessário testar a aplicabilidade do método nos revestimentos à base de epóxi e poliéster, que geralmente apresentam ductilidade limitada.

Alternativamente, Nichols e colaboradores, propuseram uma rota para estimar o valor crítico da força de extensão de trinca (G_c), a partir do sistema filme e substrato,

que se torna atraente para a situação dos revestimentos de substratos metálicos com tintas em pó.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 FUNÇÕES DE UM RECOBRIMENTO

Segundo Grünling, Schneider e Singheiser (1986) recobrimentos são utilizados para conferir proteção ao material contra degradações provocadas por meios externos, como corrosão, erosão e intempéries. Desta maneira, o controle das variáveis do sistema de recobrimento utilizado, como sua composição e estrutura, é fundamental para garantir as propriedades desejadas.

Para Koleske (2006), os termos recobrimento e tintas se distinguem no sentido de que, os recobrimentos se destinam às aplicações industriais como, por exemplo, setor moveleiro, de transportes (aeronaves, automóveis, ônibus, trens, caminhões, navios), embalagens, revestimentos de dutos, placas de circuito impresso, entre outros. Já as tintas, referem-se às aplicações arquitetônicas, como tintas para pintura de residências, comércios, decoração, acabamento, bem como a sua aplicação em algumas estruturas, como portões e janelas.

De qualquer maneira, Koleske (2006) cita que revestir a superfície de um material, independente do método ou composição do revestimento, terá como propósito adquirir propriedades estéticas e/ou funcionais. A decoração de uma parede no interior de uma residência, uma mesa ou balcão com revestimento que imita a superfície de outros materiais, são funções decorativas e estéticas, já um piso que foi revestido por um material abrasivo a fim de adquirir características antiderrapantes é considerado uma propriedade funcional do recobrimento.

Sørensen et al. (2009) afirmaram que os tipos de recobrimentos podem ser dos mais variados, o que irá ditar suas características, será sua aplicação, o meio que estará inserido e o seu tempo de exposição. Eles podem ser classificados como revestimentos a base d'água, revestimento a pó e a base de solventes orgânicos. Os revestimentos a base de solventes orgânicos são menos utilizados, devido a leis governamentais que regulam sua utilização, devido aos impactos tanto para aqueles que o manuseiam como para o meio ambiente.

4.2 FATORES QUE AFETAM O DESEMPENHO DO RECOBRIMENTO

Como citado por Sørensen et al.(2009), aspectos estruturais do recobrimento como distribuição das fases presentes, espessura do recobrimento assim como sua natureza e número de camadas aderidas ao substrato garantirá uma maior vida útil do componente.

Uma vez que a integridade da camada do recobrimento garantirá uma maior vida útil do componente, Sørensen et al.(2009) identificam fatores que poderão contribuir na durabilidade do sistema de recobrimento, que é compreendido pela interface formada pelo recobrimento e o substrato. Estes fatores podem ser relacionados com as propriedades do substrato, características do meio e as propriedades do recobrimento.

Das características do meio em que o componente está inserido, Sørensen et al. (2009), citam condições climáticas como umidade, variação de temperatura, gases, bactérias, ambientes salinos, radiação UV; em relação às propriedades do substrato são identificados itens como a limpeza e o preparo da superfície antes da aplicação do recobrimento, rugosidade e o tipo de material utilizado, como por exemplo, aço inoxidável, alumínio, zinco, entre outros.

Já sobre os fatores que afetam a durabilidade do recobrimento Sørensen et al.(2009) listam pontos como, aspectos reológicos que influenciaram os métodos de aplicação, espessura da camada e sua capacidade em preencher cantos vivos e cavidades. Também são abordados aspectos sobre sua composição, no que diz respeito aos pigmentos, solventes, ligantes, aditivos e agentes de cura utilizados na formulação do recobrimento. As propriedades físicas como a adesão ao substrato, a coesividade da camada e sua permeabilidade também são citadas, bem como propriedades mecânicas como flexibilidade, dureza, resistência ao impacto e a abrasão.

4.3 PROPRIEDADES DOS RECOBRIMENTOS

Conforme Giannakopoulos e Taylor (2014), o método de recobrimento de superfícies é muito utilizado no setor da construção, aplicações eletrônicas e na indústria automotiva, com um grande número de possíveis sistemas de recobrimento, incluindo resinas como poliéster, poliuretanas e epóxis. Os autores também citam que para projetar formulações para a aplicação do recobrimento, é desejável que se tenha conhecimento sobre efeitos microestruturais como, por exemplo, peso molecular, densidade de ligações cruzadas, a proporção e tipos de aditivos utilizados.

Uma vez que as propriedades do recobrimento são diferentes do substrato, tanto em relação as suas propriedades físicas como condutividade e expansão térmica, como também as propriedades mecânicas como módulo de Young (E), tensão de escoamento (σ), coeficiente de Poisson (ν), resistência à fadiga e fluência, o acordo destas propriedades entre si, garantirá um maior desempenho do sistema substrato-recobrimento.

Grünling, Schneider e Singheiser (1986) observaram que são as propriedades mecânicas do sistema de recobrimento que ditarão o mecanismo de falha, podendo chegar a um estado crítico, provocando a ruptura do recobrimento ou do substrato, mas também em alguns casos onde a ruptura ocorre nos dois componentes, dependendo da sollicitação mecânica e geometria do componente.

Giannakopoulos e Taylor (2014) também salientam que as vantagens em mensurar a resistência do sistema de recobrimento completo (substrato, primer e recobrimento), fornecem resultados que são fáceis de serem interpretados no ponto de vista industrial, uma vez comparada com outros tipos de sistemas. A desvantagem está no sentido de não ser possível distinguir as contribuições individuais de cada componente para o sistema como um todo.

Koleske (2006) afirma que testes normalizados avaliam as características necessárias que estas tintas de aplicação arquitetônicas devem ter, resistência à abrasão, flexibilidade, resistência química, impermeabilidade, facilidade de limpeza são algumas destas características importantes. Porém, é difícil relacionar e mensurar as propriedades mecânicas destas tintas, uma vez que ao analisar estas características

isoladamente, terão comportamentos e resultados diferentes àqueles observados no uso como produto final.

Koleske (2006) ainda afirma que os fatores que ocasionam a falha do recobrimento podem ser gerados pelas mais variadas causas, como a frequente relaxação e contração do substrato e recobrimento, devido às variações de temperatura, causam tensões residuais na interface. A umidade pode causar bolhas, erosões e perda de adesão, já o oxigênio causa a degradação da superfície do recobrimento e eventualmente comprometendo o substrato, causando fragilizações e falhas, similar à luz solar, em particular, a luz ultravioleta, que também causa a degradação da superfície, acompanhada da alteração da cor original, fragilização e falha.

Com a ruptura do recobrimento, o substrato que deveria estar protegido, fica exposto ao meio, causando reações químicas na superfície denominadas de reações de oxidação, de acordo com Sørensen et al.(2009), os gastos a cerca de reparos causados pela oxidação dos metais constitui uma significativa parte do PIB do mundo ocidental, representando um grande problema que a sociedade moderna enfrenta, já que a corrosão é responsável por falhas estruturais catastróficas que causam consequências dramáticas tanto para o ser humano como para o meio ambiente.

Entre estes problemas, Gentil (2011) cita que a corrosão traz consequências diretas e indiretas para a cadeia de produção, entre elas são: a paralização ou eventual necessidade da troca do equipamento corroído, contaminação ou perda de produtos, perda da eficiência dos equipamentos. Sendo que o conhecimento do mecanismo das reações que estarão envolvidas no processo e de outros fatores como meio corrosivo e forma de emprego do componente é fundamental para determinar o melhor tipo de proteção a ser utilizada.

4.4 CORROSÃO E MÉTODOS PARA PROTEÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para Sørensen et al.(2009), a corrosão pode ser definida como uma interação físico-química envolvendo um metal e o ambiente que o cerca, resultando em subprodutos de uma reação eletroquímica que apresentam propriedades inferiores do metal original.

Deste modo, para que ocorra a corrosão, o metal deve estar imerso em uma solução eletrolítica com duas áreas em diferentes potenciais de oxidação, estabelecendo uma região catódica e outra anódica.

Para Gentil (2011), os métodos práticos mais comuns para combater a corrosão podem ser relacionados a modificações no processo, modificações no meio corrosivo e no metal de base. Além disso, método baseado na deposição de um revestimento sobre a superfície, podendo ser um produto de reação, como um tratamento químico ou eletroquímico, revestimentos metálicos, inorgânicos como os esmaltes e cimentos e os orgânicos que englobam as tintas, resinas e polímeros.

A proteção por barreira, citada por Sørensen et al.(2009), caracteriza-se por ser realizada através da aplicação de camadas subsequentes, denominadas de primária (ou primer), intermediária e de acabamento; a vantagem deste tipo de proteção é que ela apresenta uma baixa permeabilidade a líquidos, gases e íons. O efeito de proteção ocorre após uma alteração da estrutura química do recobrimento utilizado, que pode ser de origem orgânica, inorgânica ou metálica.

4.4.1 Recobrimentos Protetores

Kränkel (2014) relata que o principal mecanismo de proteção utilizando recobrimentos são os que realizam a proteção por barreira, podendo estes recobrimentos ser de natureza: metálica, não metálica inorgânica e orgânica. Os recobrimentos metálicos consistem em depositar sobre a superfície a ser protegida uma película metálica, de maior potencial catódico e com perfeita homogeneidade, pois qualquer defeito na superfície do filme protetor, como um poro, irá agravar as reações

de corrosão. Os processos mais comuns são deposição por metalização e eletrodeposição, imersão a quente e deposição química.

Kränkel (2014) ainda relata que, através de processos como: anodização, cromatização, fosfatização ou deposição de esmalte vítreo, é possível depositar sobre uma superfície, materiais não metálicos inorgânicos. Já os recobrimentos de natureza orgânica, podem ser sólidos (pó) ou líquidos, e a pintura consiste na deposição de um filme sobre a superfície, cuja espessura é situada na faixa de 40 a 500 μm .

4.5 TIPOS DE RECOBRIMENTOS

Segundo Koleske (2006), os recobrimentos de aplicações arquitetônicas podem ser à base de látex, óleo, solventes ou em pó, sendo depositados através de pincéis, rolos, pulverizados, entre outros métodos.

Koleske (2006) afirma que a facilidade de aplicação da tinta e a estética adquirida são mais importantes que as propriedades mecânicas quando se trata de pinturas que se encontram abrigadas e no interior das construções, porém para pinturas externas, propriedades mecânicas e físicas são importantes, devido à exposição à luz solar, umidade, oxigênio e variações de temperatura, que são fatores que contribuem para a falha do recobrimento.

Conforme Koleske (2006), a formação do filme do recobrimento ocorre a partir de um termofixo (insolúvel) ou um termoplástico (solúvel), combinado com outros componentes como pigmentos, colorantes, plastificantes, surfactantes, catalisadores, cargas e iniciadores. Os revestimentos termoplásticos são dissolvidos em um solvente apropriado e depositados sobre a superfície que se deseja recobrir, em condições e temperatura controlada este solvente irá evaporar e o filme será formado.

Já os recobrimentos termofixos, Koleske (2006) diz que o filme é produzido a partir da reação de polímeros ou oligômeros de baixo peso molecular com componentes de grupos funcionais apropriados que irão induzir o surgimento de ligações cruzadas entre as cadeias. Se estiver presente um solvente, este é evaporado, e então o filme é formado, o qual precisa ser aquecido para que a reação (com ou sem um catalisador) ocorra entre os grupos funcionais e forme as reticulações.

4.5.1 Tintas em Pó

Kränkel (2014) afirma que as tintas em pó surgiram nos Estados Unidos, no final da década de 1950, e se tratavam de um produto muito simples. Consistia apenas da resina epóxi sólida, pigmentos e endurecedores, misturados a seco com o auxílio de moinho de bolas. Inicialmente, a aplicação era realizada através de leitos fluidizados. Porém devido à segregação das partículas no tanque de pintura e a consequente alteração da composição, resultava em defeitos e inconstâncias nos resultados estéticos.

Somente no início dos anos 60, juntamente com o advento da extrusora, Kränkel (2014) diz que as primeiras aplicações utilizando revólver eletrostático começaram a ser realizadas, o que facilitou muito o processo, deixando os equipamentos mais operáveis, leves e em alguns casos automatizados. Foi só então que a indústria da época começou a aceitar a ideia de que as tintas em pó poderiam ser economicamente viáveis.

No início, Kränkel (2014) afirma que o mercado das tintas em pó era predominantemente composto por resinas epóxi, quando em meados da década de 70 começaram a desenvolver outros sistemas utilizando resinas a base de poliéster, poliuretano, acrílicas e híbridas (Epóxi + Poliéster). Estes estudos começaram a crescer devido à relatos de amarelamento e calcinação das resinas epóxi quando expostas a luz solar, característica também observada nas tintas líquidas a base de epóxi.

Segundo Kränkel (2014), no Brasil, o mercado das tintas em pó está destinado em sua grande maioria para o setor moveleiro e de eletrodomésticos, porém, entre estes segmentos pode-se incluir a indústria automotiva, equipamentos elétricos, máquinas e ferramentas como em estruturas metálicas. A Tabela 1 apresenta vantagens e desvantagens deste tipo de tinta.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens em utilizar tintas em pó.

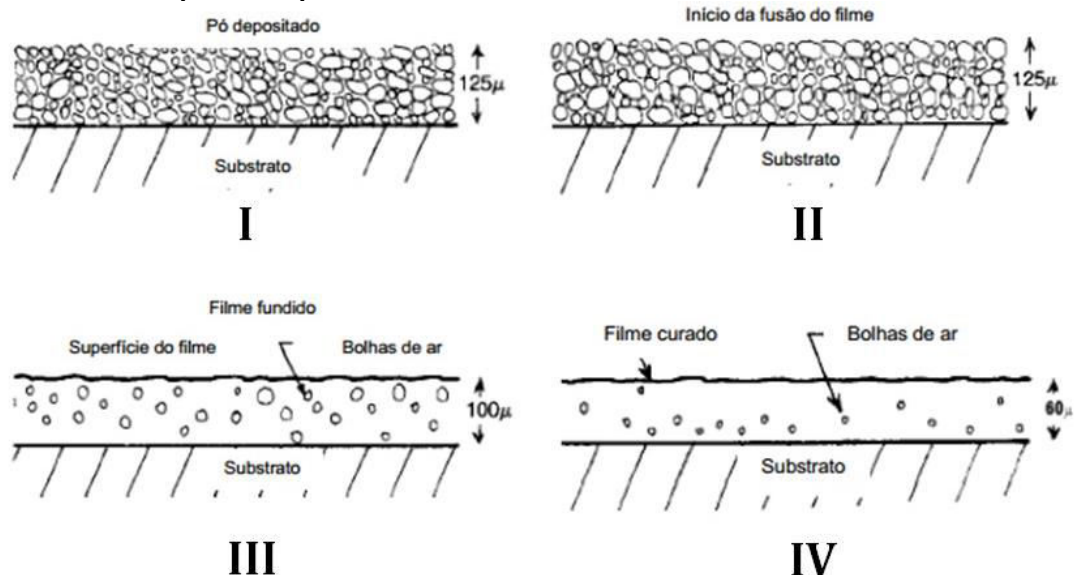
| Vantagens | Desvantagens |
|--------------------------------------|---|
| Não utilizam solventes | Troca de cor mais demorada entre processos |
| Baixo risco de incêndio | Não pode realizar a mistura de diferentes tintas |
| Baixos índices de rejeição | Difícil aplicação em camadas menores que 30 μm |
| Aplicação em uma só demão | Difícil aplicação em substratos não metálicos |
| Tinta comercializada pronta para uso | Difícil de realizar a pintura de partes mais internas |
| Reaproveitamento do pó (até 98%) | |

Fonte: WEG Indústrias S.A. - Tintas (2014)

4.5.2 Mecanismo de Formação do Filme

Para Kränkel (2014), a formação da película do recobrimento é formada por quatro etapas, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo de formação do filme de recobrimento sobre substrato, dividido em quatro etapas.



Fonte: Adaptado de WEG (2014).

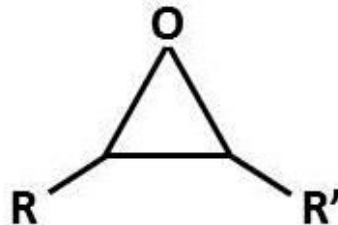
Na primeira etapa a camada heterogênea do pó é depositado sobre a superfície, formando uma estrutura irregular, aleatória e temporária (I), a medida que o

aquecimento prossegue, as partículas mais adjacentes à superfície começam a se acomodar pois se inicia o processo de fusão e polimerização (II), então as partículas começam a se alastrar por todo o substrato enquanto o ar se difunde para a superfície (III) através da película de aproximadamente 100 µm. No processo de formação da película, é de fundamental importância o controle dos parâmetros de cura da resina, pois se o filme sofrer a cura antes do tempo adequado, estas bolhas de ar podem ficar aprisionadas no filme (IV), provocando falhas na pintura, como vazios, pontos de agulha e deficiências na estética e acabamento.

4.5.3 Resinas Epóxi

Segundo Boyle, Martin, Neuner (2001), o grupo funcional epóxi pode ser representado por um arranjo triangular contendo um átomo de oxigênio e dois carbonos, onde o oxigênio pode ser facilmente atacado e ligado a outros radicais, formando diferentes tipos de resinas de base epóxi, representado na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura básica de um grupo epóxi.



Fonte: Adaptado de BOYLE, MARTIN, NEUNER (2001).

De acordo com Miles e Briston (1996), as resinas epóxi são termofixos podendo apresentar a forma de líquidos viscosos ou de sólidos quebradiços, sendo que o método de obtenção destas resinas mais utilizado comercialmente é a reação de condensação entre o bisfenol A e a epiclorigrina, juntamente de um catalisador alcalino.

Porém, Miles e Briston (1996) afirmam que outros tipos de resinas epóxi podem ser produzidas, utilizando outras matérias-primas para realizar a síntese, fazendo com que adquira outras características. Como é o caso das resinas epóxi novalaca, que utiliza como precursores da reação os grupos hidroxila de resinas fenólicas com a

epicloridrina, obtendo um tempo de cura menor, maior número de ligações cruzadas e conseqüentemente uma maior estabilidade térmica.

Miles e Briston (1996) relatam que as propriedades das resinas epóxi são notórias, como elevada dureza e excelente resistência química e térmica. Suas aplicações são variadas, podendo ser utilizadas como adesivos (devido sua natureza polar e alto grau de molhabilidade) e também como revestimentos superficiais na indústria alimentícia e química. Outra aplicação é na produção de laminados, uma vez que as resinas epóxi agem como matriz nos materiais compósitos, atuando como agente intermediário responsável por transmitir as solicitações mecânicas para as cargas de reforço adicionadas, como por exemplo, fibras de vidro. Entretanto, devido a sua baixa resistência ao impacto, limita-se sua aplicação em filmes finos, sendo necessária a utilização de agentes flexibilizantes.

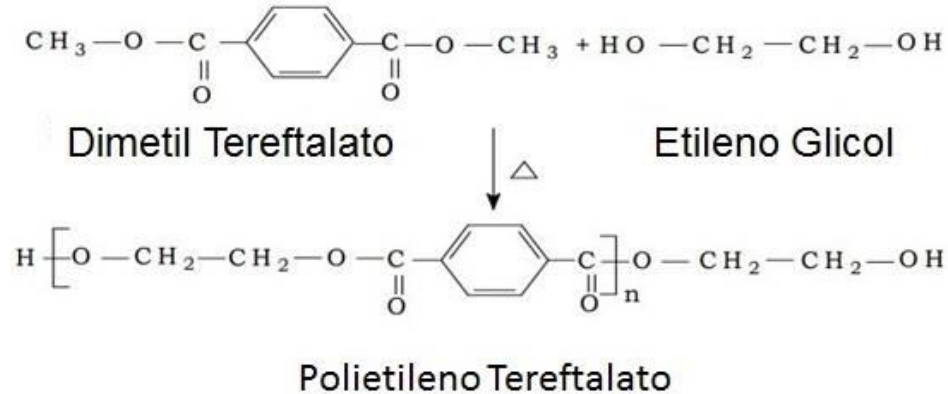
4.5.4 Resinas Poliéster

Conforme Dholakiya (2013) cita, as resinas poliéster são uma das mais versáteis dentro do universo dos copolímeros sintéticos, e são encontradas comercialmente, como fibras, plástico, como matriz em materiais compósitos e também como revestimentos. As resinas podem ser de quatro tipos:

- Resinas de poliéster saturadas;
- Resinas alquídicas;
- Resinas éster vinílicas;
- Resinas de poliéster insaturadas.

As resinas de poliéster saturadas são largamente utilizadas na indústria têxtil, na produção de malhas, como por exemplo, o polietileno tereftalato obtido a partir da reação entre um dimetil tereftalato com etileno glicol (Figura 3) em outros casos as resinas alquídicas são indicadas para o uso em processos de pintura e impressão.

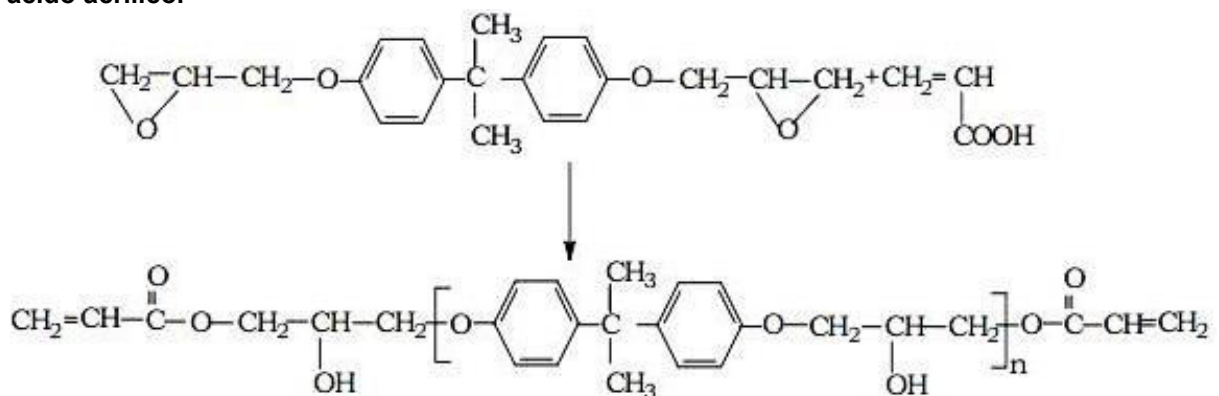
Figura 3 – Esquema da obtenção do Polietileno Tereftalato.



Fonte: Adaptado de DHOLAKIYA (2013).

Para Dholakiya (2013) as resinas éster vinílicas vêm se tornando cada vez mais importantes, devido a suas aplicações industriais, na área de recobrimentos, pintura de circuitos impressos, elementos automotivos, espumas rígidas e como fibras de reforço em compósitos. Por serem obtidas através da reação entre uma resina epóxi e um ácido acrílico (Figura 4), estas resinas combinam importantes propriedades como a resistência a solventes das resinas epóxi e a resistência a intempéries das resinas poliéster insaturadas.

Figura 4 – Esquema de obtenção de uma resina éster vinílica a partir de uma resina epóxi e um ácido acrílico.



Fonte: DHOLAKIYA (2013).

As resinas poliéster insaturadas são obtidas através da condensação de ácidos ou anidros insaturados com dióis com ou sem diácidos. A instauração neste tipo de resina surge devido ao surgimento de ligações cruzadas entre as cadeias da molécula.

Tanto Dholakiya (2013) como Kränkel (2014) citam que as propriedades adquiridas por estas resinas dependerão dos aditivos, iniciadores e agentes de cura, entre outros. Como resultado, obtém-se um termofixo com propriedades versáteis, preço acessível e uma gama de aplicações, entre elas a resistência a intempéries.

4.6 FUNDAMENTOS DA MECANICA DA FRATURA

Esse texto introdutório à Mecânica da Fratura Elástica Linear é baseado em apostila da disciplina Comportamento Mecânico dos Materiais, ministrada por Peres (2016).

Segundo Peres (2016), a Mecânica da Fratura pode ser dividida em Mecânica da Fratura Elástica Linear (MFEL) e na Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP). A MFEL requer que a relação carga pelo deslocamento da força seja linear, implicando que a deformação seja localizada somente na região da ponta da trinca.

Para Peres (2016) quando as hipóteses da MFEL são violadas, especialmente em função da plasticidade do material, como também se suas características geométricas, normalmente se empregam abordagens da MFEP, como Integral-J, CTOD e do Trabalho essencial de Fratura (EWF).

Peres (2005) e Downing (2007) afirmam que a presença de trincas ou defeitos semelhantes a trincas em um componente estrutural pode enfraquecê-lo e levá-lo à fratura sob tensões menores que a resistência ao escoamento do material, quando a fratura não seria a princípio esperada.

De acordo com Roylance (2001) e Schön (2013), a presença de defeitos ou trincas em um corpo pode provocar alterações no campo de tensões na sua vizinhança de tal forma que a análise de tensões elásticas convencional torna-se insuficiente. O efeito mais importante dessas alterações, conforme Peres (2005) e Schön (2013), é o aumento da componente de tração do estado de tensão nas proximidades dos defeitos, os quais são, por este motivo, chamados “concentradores de tensão”.

Para Peres (2005) e Schön (2013), a Mecânica da fratura é justamente a disciplina que estuda o comportamento mecânico dos materiais na presença de trincas. Neste campo, busca-se estabelecer relações quantitativas entre as dimensões

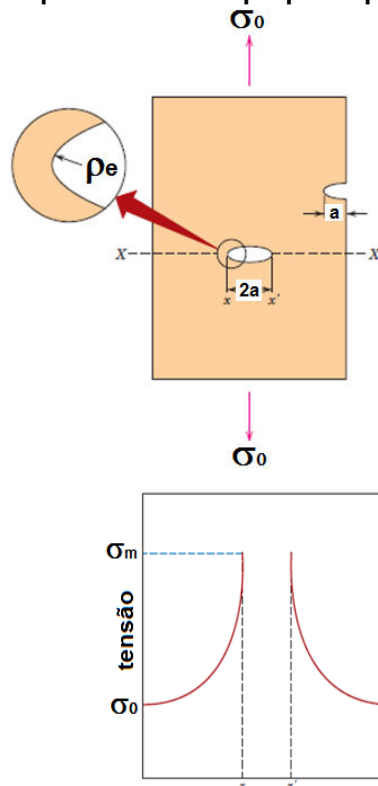
(comprimento) da trinca, a resistência inerente do material contra o crescimento da trinca e a tensão que proporciona o crescimento instável (catastrófico) da trinca, quando ocorre a fratura, conforme Roylance (2001).

Inglis (1913) estudou o efeito dos concentradores de tensão e apresentou uma solução para a trinca elíptica num corpo sólido elástico linear, relacionando a tensão máxima com as proporções da elipse, com o raio de curvatura da ponta da elipse (ρ_e) e com a tensão remota (σ_0) uniforme, conforme Equação 1.

$$\sigma_m = \sigma_0 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{\rho_e} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

Entretanto, a solução de Inglis possui uma dificuldade matemática: para o caso de trincas ou fissuras muito agudas, à medida que o raio de curvatura da ponta da trinca tende a zero, a tensão tende ao infinito, como ilustra a Figura 5 (ROYLANCE, 2001; PERES, 2005).

Figura 5 – Esquema de trinca proposta por Inglis (1913).



FONTE: Adaptado de CALLISTER (2000).

De acordo com, Roylance, (2001); Peres, (2005); Downing, (2007) e Schön, (2013), essa situação não é razoável fisicamente: uma tensão infinita não pode existir num material real, ou, posto de outra forma, o resultado de Inglis indicaria que os materiais teriam resistência próxima de zero. Na verdade, nos materiais reais, a ponta da trinca sofre algum arredondamento e, se a carga aplicada não for muito elevada, o material pode acomodar a presença de uma trinca inicialmente muito aguda de tal forma que a tensão infinita teórica seja reduzida a um valor finito.

O requisito fundamental para a propagação de uma trinca é que a tensão na região da ponta da trinca deve exceder a resistência coesiva do material. Entretanto, não é fácil medir a tensão na ponta de uma trinca. Griffith (1920) resolveu aplicar os resultados de Inglis ao estudo da resistência à fratura do vidro, mas ao invés de focar diretamente as tensões na ponta da trinca, empregou um balanço de energia, que será rapidamente apresentado a seguir.

A energia de deformação por unidade de volume (U^*) de um material tensionado é:

$$U^* = \frac{1}{V} \int f dx = \int \frac{f}{A} \frac{dx}{L} = \int \sigma d\varepsilon \quad (2)$$

Onde f é força, x é a coordenada ao longo da direção da força aplicada, A é a área, L é o comprimento, σ é a tensão e ε é a deformação.

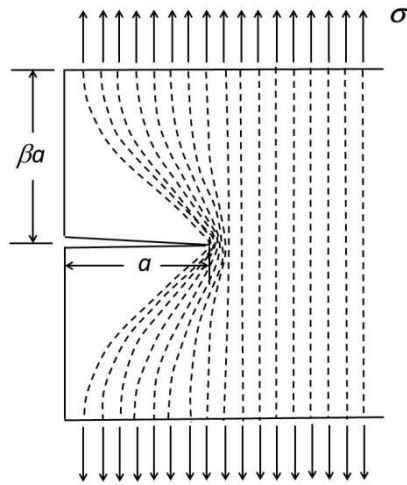
Se o material for elástico linear ($\sigma = E \varepsilon$, onde E é o módulo de Young), então a energia de deformação por unidade de volume pode ser expressa da seguinte forma:

$$U^* = \frac{E \varepsilon^2}{2E} = \frac{\sigma^2}{2E} \quad (3)$$

Quando uma trinca avança em um material até uma profundidade a , uma região do material adjacente à superfície livre é descarregada (*unloaded*) e sua energia de deformação é liberada. Griffith (1920) aproveitou os resultados de Inglis (1913) para esta energia.

Uma forma simples de visualizar esta energia liberada, ilustrada na Figura 6, é considerar duas regiões triangulares próximo aos flancos da trinca, com base a e altura βa , sendo completamente descarregadas, enquanto que o material remanescente continua submetido à mesma tensão remota σ .

Figura 6 – Idealização de uma região descarregada nas proximidades dos flancos de uma trinca.



Fonte: Adaptado de ROYLANCE (2001).

O parâmetro β pode ser selecionado de forma a se ajustar à solução de Inglis, sendo que para o caso de tensão plana, $\beta = \pi$. Assim, a energia total liberada (U) é o resultado do produto da energia de deformação por unidade de volume pelo volume das duas regiões triangulares:

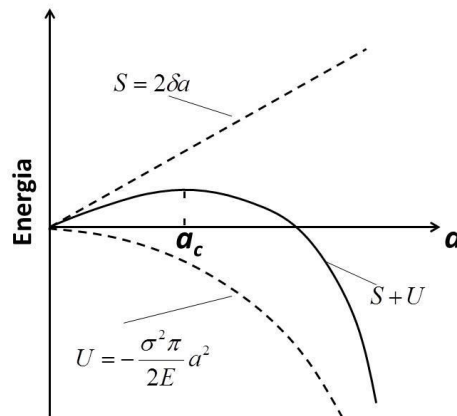
$$U = - \frac{\sigma^2}{2E} \times \pi a^2 \quad (4)$$

Considerando-se que a dimensão normal ao plano x-y é igual a unidade, U é a energia de deformação liberada por unidade de espessura da amostra. Esta energia de deformação é liberada pelo crescimento da trinca. Entretanto, para a formação da trinca é necessário o rompimento de ligações químicas e a energia de ligação é de fato absorvida pelo material. A energia de superfície associada com uma trinca de comprimento a (e profundidade unitária) é:

$$S = 2 \gamma a \quad (5)$$

onde γ é a energia de superfície (J/m^2) e o fator 2 é necessário porque são duas superfícies livres formadas. Dessa forma, como mostrado na Figura 7, a energia total associada com a trinca é a soma da energia (positiva) absorvida para criar as novas superfícies com a energia de deformação (negativa) liberada pelo descarregamento das regiões próximas aos flancos da trinca.

Figura 7 – Balanço de energia para a fratura.



Fonte: Adaptado de ROYLANCE (2001).

À medida que a trinca avança (aumenta o comprimento a), a dependência quadrática da energia de deformação de a eventualmente domina a energia de superfície, de forma que além de um comprimento crítico da trinca a_c o sistema pode diminuir sua energia permitindo que a trinca avance ainda mais. Até o ponto onde $a = a_c$, a trinca cresce somente se a tensão aumentar. Além daquele ponto, o crescimento da trinca é espontâneo e catastrófico.

O valor do comprimento crítico da trinca pode ser determinado derivando-se a energia total ($S + U$) e igualando-se o resultado a zero:

$$\frac{\partial(S+U)}{\partial a} = 2\gamma - \frac{\sigma_f}{E} \pi a = 0 \quad (6)$$

Assim, um critério para a fratura rápida (catastrófica) pode ser expresso na forma da Equação 7, ou seja, para um certo comprimento de trinca a , a ruptura frágil ocorrerá quando a tensão atingir σ_f :

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2 E \gamma}{\pi a}} \quad (7)$$

Griffith trabalhou com materiais muito frágeis, como o vidro. Quando o material apresenta alguma ductilidade, a consideração isolada da energia de superfície não é suficiente para modelar de forma mais precisa o processo de fratura.

Essa deficiência foi posteriormente resolvida, de forma independente, nos trabalhos de Irwin (1948) e Orowan (1949). Segundo estes autores, em um material dúctil uma grande parcela da energia de deformação liberada não era absorvida na criação das superfícies livres de fratura, mas dissipada devido ao fluxo plástico no material, próximo à ponta da trinca.

Dessa forma, Roylance (2001) e Williams (2001), sugeriram que a fratura catastrófica ocorre quando a energia de deformação for liberada a uma taxa suficiente para satisfazer as necessidades de todos os micromecanismos que ocorrem na região da ponta da trinca. Esta taxa crítica de liberação de energia de deformação é denotada pelo parâmetro G_c . Assim, o critério de Griffith pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{E G_c}{\pi a}} \quad (8)$$

Em resumo, a MFEL fornece um parâmetro (G) que caracteriza a força de extensão de trinca, expressa da seguinte forma:

$$G = \frac{dU}{dA} \quad (9)$$

G representa a energia liberada para o crescimento da trinca, a qual supera a resistência do material (G_c) na fratura:

$$G = \frac{dU}{B da} = G_c \rightarrow \textit{fratura} \quad (10)$$

G é determinado pelas condições de carregamento e por fatores geométricos, enquanto que G_c é uma propriedade do material, sendo a energia por unidade de área necessária para criar a área superficial da trinca. Assim, Williams (2001) afirma que G_c pode incluir os efeitos de vários micromecanismos que ocorrem na região da ponta da trinca no processo de fratura.

A maioria dos protocolos de ensaio de mecânica da fratura utiliza corpos-de-prova com determinada geometria, sendo que cada um deve ser “calibrado” de forma que medições de energia (trabalho aplicado) até o momento da fratura possam ser convertidas para G_c .

Williams (2001) relata que em muitos casos, especialmente nos casos de amostras retangulares do tipo de flexão de três pontos (*SENB – single edge notched bend*) e do tipo compacto (*CT – compact tension*) é possível medir a rigidez da amostra, ou de forma mais conveniente a sua compliância (do Inglês *compliance*, $C = \text{rigidez}^{-1}$) como função do comprimento da trinca.

Para qualquer sistema de carregamento, G pode ser definido como:

$$G = \frac{dU_{ext}}{dA} - \frac{dU_s}{dA} - \frac{dU_k}{dA} - \frac{dU_{el}}{dA} \quad (11)$$

onde:

$U_{ext} \rightarrow$ Trabalho externo

$U_s \rightarrow$ Energia de deformação

$U_k \rightarrow$ Energia cinética

$U_{el} \rightarrow$ Energia dissipada

$dA = BdA \rightarrow$ Variação na área de fratura, para uma espessura uniforme B .

Em baixas velocidades de ensaio $U_k = 0$ e, se toda dissipação de energia ocorrer localmente na região da ponta da trinca, $U_d = 0$. Sob domínio das hipóteses da MFEL, as curvas carga-deslocamento são conforme esquema ilustrado na Figura 8, onde a compliância aumenta à medida que o comprimento da trinca aumenta de a para $(a + da)$. Dessa forma, as variações de energia são:

$$dU_{ext} = P du \quad (12)$$

e

$$U_s = \frac{1}{2} P u \quad (13)$$

ou seja,

$$dU_s = \frac{1}{2} (Pdu + udP) \quad (14)$$

e G é a variação de energia e representada pela área hachurada na Figura 8. Chamando a compliância, ou seja:

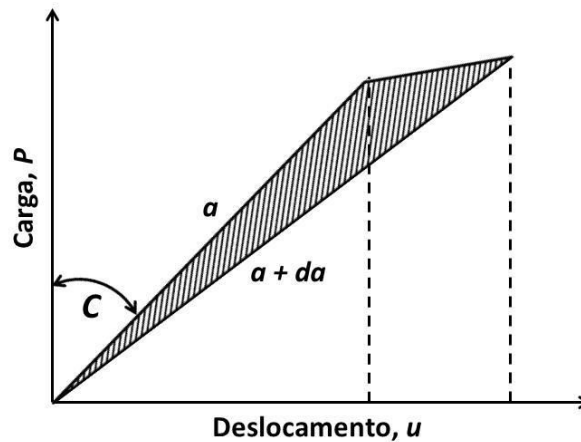
$$u = CP \text{ e } du = CdP + PdC$$

e substituindo nas Equações 11 e 14, tem-se:

$$G = \frac{P^2}{2B} \cdot \frac{dC}{da} = \frac{Pu}{2B} \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{da} = \frac{u^2}{2B} \cdot \frac{1}{C^2} \cdot \frac{dC}{da} \quad (15)$$

Assim, se $C(a)$ for conhecida pode-se obter dC/da e daí o valor de G , calculado a partir da carga, da carga e deslocamento ou energia, e somente do deslocamento, conforme os diferentes protocolos de ensaio existentes.

Figura 8 – Curvas carga-deslocamento, sendo válidas as hipóteses da MFEL.



Fonte: Adaptado de WILLIAMS (2001).

O uso de parâmetros da MFEL requer que o comportamento tensão-deformação (ou carga-deslocamento) seja linear, o que implica que a deformação seja localizada na região da ponta da trinca. O método de ensaio de G_c torna-se ainda mais complexo, quando aplicado a filmes livres muito finos, como o caso de pinturas a pó. Entretanto, Nichols e colaboradores propuseram um método alternativo para a avaliação de G_c a partir do filme aplicado ao substrato.

Conforme Clutton (2001), quando as hipóteses da MFEL são violadas, especialmente no caso de ocorrência de plasticidade generalizada, normalmente adotam-se métodos da Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP), onde se destacam conceitos como o de Integral-J, CTOD (*crack-tip opening displacement*) e, mais recentemente o método do Trabalho Essencial de Fratura (*EFW – essential work of fracture*). Este último se aplica especialmente aos casos de comportamento dúctil em

estado plano de tensão, o que o torna particularmente atraente no estudo do comportamento em fratura de tintas e revestimentos, como o caso deste projeto.

4.6.1 Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

Segundo Peres (2005), este método divide a energia relacionada à fratura de um material elastoplástico em duas componentes, uma parte desta energia é destinada exclusivamente a fratura do material, ou seja, o crescimento da trinca, e, portanto, assume-se que se trata da propriedade do material em estudo. Já a outra fração desta energia é relacionada com a deformação plástica generalizada (*gross ductility*), onde é influenciada pelo comprimento do material que ainda não fraturou (ligamento) e a geometria do corpo de prova.

Peres (2005) cita que, originalmente sugerido por Broberg (1968, 1975), o conceito desta divisão é relacionada a duas regiões diferentes onde ocorria este consumo energético, uma região onde o processo da fratura ocorria de fato (abertura da trinca) denominada de *end region*, e outra região que circundava esta anterior onde se desenvolvia um comportamento dúctil, chamada de *outer region*.

Para Peres (2005), o método essencial de fratura é atraente porque, além de consistir de uma técnica fácil de ser aplicada e compreendida, dispensa observações difíceis como o surgimento de uma trinca ou a medição da propagação da mesma, oferecendo mesmo assim, uma maneira prática de separar a energia desprendida na zona de trabalho do crescimento da trinca da zona plástica difusa. Mais tarde, Cotterell & Reddel (1997), chamaram o trabalho realizado na ponta da trinca de Trabalho Essencial de Fratura, e o trabalho realizado na região entorno da trinca de Trabalho Não Essencial.

De acordo com Peres (2005) o princípio do método é mensurar as energias de fratura das amostras através da curva carga x descolamento em um ensaio de tração, para que o resultado seja válido, deve-se garantir que a plasticidade seja desenvolvida ao longo de toda região compreendida entre as duas trincas inseridas antes do ensaio. Desta forma é possível dividir o trabalho realizado para fraturar as amostras em duas partes, uma que se desenvolve ao longo da linha da fratura entre as duas trincas (\mathcal{W}_e),

a qual é proporcional à área de fratura, portanto dependente somente do comprimento, já que a espessura é fixa. E outra parte do trabalho que se desenvolve em um volume de material a frente da trinca (\mathcal{W}_p), sendo proporcional ao volume da região circunvizinha. Tem sido observado que, tanto para os metais como para os polímeros, que o volume da região circunvizinha é proporcional ao quadrado do comprimento da região entre as duas trincas da amostra. Portanto, se todas as condições forem válidas, a energia total absorvida na fratura por uma determinada amostra (\mathcal{W}_f), será dada pela equação:

$$\mathcal{W}_f = \mathcal{W}_e \cdot l \cdot t + \mathcal{W}_p \cdot \beta \cdot l^2 \cdot t \quad (16)$$

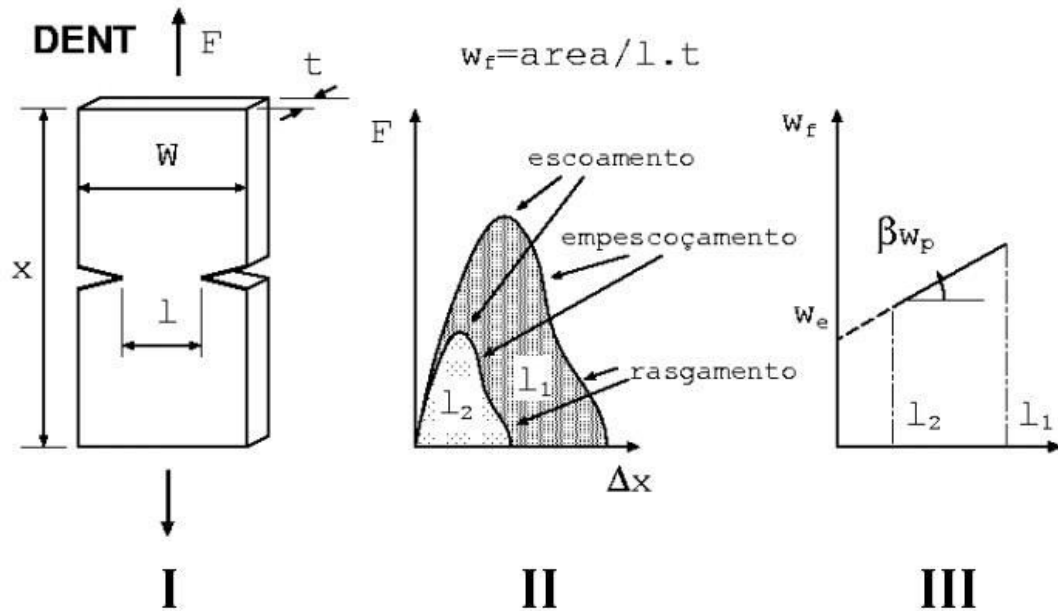
Onde \mathcal{W}_e é o trabalho essencial de fratura, \mathcal{W}_p é o trabalho plástico não essencial, l é o comprimento entre as duas pontas da trinca, t a espessura da amostra e β é um fator de forma onde relaciona o volume da zona plástica normal à linha da trinca. Se a Equação 16 for normalizada por $l \cdot t$ temos:

$$\mathcal{W}_f = \mathcal{W}_e + \mathcal{W}_p \cdot \beta \cdot l \quad (17)$$

Peres (2005) afirma que, se for garantido que a região entre as duas trincas esteja em um estado plano de tensão, \mathcal{W}_e , \mathcal{W}_p e β são independentes do comprimento do ligamento, desta forma, a Equação 17 pode ser tratada como a equação de uma reta, onde sua inclinação é $\mathcal{W}_p \cdot \beta$ e a interceptação com o eixo das ordenadas \mathcal{W}_e .

Em função da limitação existente neste método, Peres (2005) afirma que, para garantir que toda a região entre as trincas sofra escoamento total e ainda esteja sofre um estado plano de tensão, é necessário que esta seja relativamente curta, e que os corpos-de-prova tenham entalhes profundos, a Figura 9 esquematiza as dimensões e padrões dos corpos-de-prova (DENT - *Double Edge Notched Tension*), a característica da curva carga x deslocamento e a reta formada pela intersecção dos pontos formados por \mathcal{W}_f x tamanho do ligamento.

Figura 9 – I) Esquema do padrão dos corpos-de-prova; II) Curva característica carga x deslocamento; III) Reta formada pela intersecção dos pontos $W_f \times l$.



Fonte: Adaptado de PERES E SCHÖN (2005).

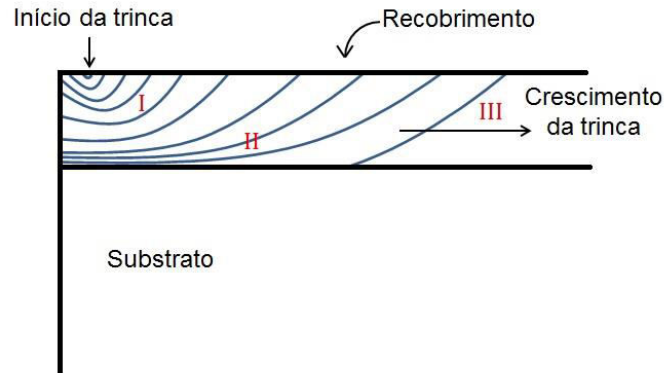
4.6.2 Testes Alternativos Para Avaliar Resistência De Recobrimentos

Nichols *et al.* (1998) citam que existem duas maneiras de mensurar a resistência de um filme de recobrimento, o primeiro modo é fazer os ensaios com o recobrimento descolado do substrato e a segunda maneira é de realizar as medições com o recobrimento aderido ao substrato. Porém, o autor alerta das dificuldades em se trabalhar com filmes livres, devido suas propriedades mecânicas inferiores. Como apresentado na seção 4.6 deste trabalho citando os trabalhos de Irwin (1948) e Orowan (1949), o valor de G_c é calculado a partir da Equação 8, cujo valor é dependente do tamanho da trinca existente (a), sendo de extrema importância sua precisão para que os resultados sejam válidos.

No caso de sistemas onde o recobrimento está aderido ao substrato, Nichols *et al.*, (1998) afirmam que a trinca se propaga em três etapas distintas, conforme esquematizado na Figura 10. Quando uma trinca surge na superfície do recobrimento (I) ela tende a descer em direção à interface do substrato/recobrimento, se o substrato for resistente o suficiente, a trinca começa a mudar seu sentido de propagação (II) até

chegar próximo o suficiente do substrato, quando começa a se propagar ao longo de todo o filme do recobrimento (III).

Figura 10 – Esquema de propagação de uma trinca em recobrimentos aderidos a um substrato.



Fonte: Adaptado de NICHOLS et al. (1998)

Para Nichols et al.(1998), enquanto o tamanho da trinca (a) for de um tamanho menor que a espessura do filme (h), G é dependente de ambos, porém, quando a trinca se estabiliza no estágio III de crescimento, ocorre também um equilíbrio na taxa de liberação de energia e G passa a ser dependente somente de h , podendo ser expressa por:

$$G = \frac{(1 - \nu_f^2) E_f \varepsilon_0^2 h}{2} f(\alpha, \beta) \quad (18)$$

Onde ν_f é o coeficiente de Poisson do filme, ε_0 é a deformação no plano (*inplane strain*) do filme, E_f é o módulo de Young do filme e $f(\alpha, \beta)$ trata-se de uma função (*Dundurs Parameters*) proposta por Beuth (1992) onde relaciona somente propriedades elásticas do filme e do substrato, segundo as equações 19 e 20:

$$\alpha = \frac{E_f (1 - \nu_s^2) - E_s (1 - \nu_f^2)}{E_f (1 - \nu_s^2) + E_s (1 - \nu_f^2)} \quad (19)$$

e

$$\beta = \frac{1}{2} \frac{E_f (1 - 2\nu_s)((1 - \nu_s) - E_s (1 - 2\nu_f)) (1 - \nu_f)}{E_f (1 - \nu_s^2) + E_s (1 - \nu_f^2)} \quad (20)$$

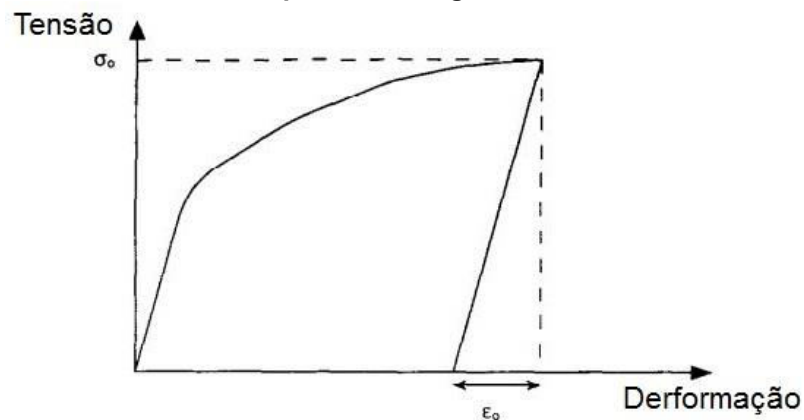
Onde, E_s é o módulo de Young do substrato e ν_s coeficiente de Poisson.

Portanto, a Equação 18 ilustra um princípio apropriado para mensurar a resistência à fratura de sistemas recobrimentos/substrato.

Esta equação é válida mesmo para os casos onde o surgimento da trinca sobre recobrimento ocorre enquanto o substrato estiver se deformando num regime plástico, isto é, desde que o substrato seja muito mais espesso que o recobrimento. O valor de ε_0 será calculado monitorando a tensão com que ocorre o surgimento da primeira trinca, quando isto ocorrer, a carga será interrompida e haverá uma reconstituição elástica por parte do substrato.

Para Nichols *et al.*(1998), o valor desta restituição da deformação será ε_0 , que em outras palavras, pode ser considerado como a deformação no plano associada ao filme, conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Esquema ilustrando o valor de ε_0 , numa curva tensão-deformação, após descarregamento.



Fonte: Adaptado de NICHOLS *et al.* (1998)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

5.1.1 Materiais Principais

A tinta em pó a base de epóxi é denominada POLITHERM 24 R LI CINZA WRAL 7022 SB, já a tinta a base de poliéster corresponde à POLITHERM 66 WF – ECO LI BRANCO 66450 BR, uma terceira tinta híbrida W3 HCS (epóxi + poliéster), também foi utilizada para fins comparativos.

Trinta amostras metálicas retangulares de aço SAE 1010 com 1,2 mm de espessura foram estampadas por guilhotina nas dimensões de 165 mm de comprimento por 19 mm de largura. Posteriormente estas amostras foram levadas até a METALREVEST, empresa situada na cidade de Londrina – PR especializada no processo de pintura eletrostática, onde as chapas metálicas puderam ser revestidas com as resinas citadas acima, a METALREVEST também forneceu as resinas em pó *in natura*.

5.1.2 Materiais Acessórios

Para produção de corpos de prova padronizados segundo a norma ASTM D638-02a, um molde de silicone foi produzido, utilizando a resina SIQMOL 6014 BRANCA da SIQUIPLÁS, com adição do catalisador SIQMOL.

Corpos-de-prova poliméricos já existentes serviram como modelo (gabarito) e ripas de madeira foram utilizadas para delimitar a região onde o silicone e catalisador foram vertidos.

Para confecção de filmes livres, uma folha de teflon foi utilizada como base para a resina ser despejada e após a cura destacado da folha. Com o auxílio de fitas adesivas e uma espátula, a resina em pó pôde ser espalhada formando um filme, que posteriormente foi levada até a estufa onde sofreu o processo de cura.

Uma lupa foi utilizada para facilitar o monitoramento do surgimento da primeira trinca no filme revestido sobre o substrato metálico e uma lâmpada posicionada a frente da amostra ajudou na iluminação.

5.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na realização do trabalho foram:

- Máquina universal de ensaios AROTEC modelo WDW – 100 para ensaiar as amostras sob carregamento uniaxial de tração.
- Estufa microprocessada CR/100 da marca Sterilifer.
- Um microscópio digital USB para investigar as trincas surgidas no revestimento após os ensaios.
- Uma câmera fotográfica Canon EOS Rebel T5i para capturar imagens durante e após os experimentos.

5.2 MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA

5.2.1 Preparação dos corpos-de-prova

A Figura 12 esquematiza o método de preparo do filme da resina em pó para posteriormente passar pelo processo de cura e formar o filme.

Figura 12 – Preparação e formação do filme a partir da resina em pó.



Para facilitar o transporte e o manuseio durante a preparação do filme, uma placa cerâmica foi utilizada para dar sustentação ao pó, funcionando como um suporte para levar o filme até a estufa. Devido às características adesivas das tintas, para que o filme não ficasse aderido ao substrato, uma folha de teflon foi utilizada sobre a placa cerâmica.

A fim de produzir um filme com espessura suficientemente fina que garantisse a validação do método proposto, fitas adesivas foram fixadas paralelamente sobre a folha de teflon, e com o auxílio de uma espátula, o pó foi distribuído sobre a superfície de modo a formar um filme uniforme.

O pó depositado na placa cerâmica foi submetido ao processo de cura em estufa durante 15 minutos a 180 °C, obtendo um filme conforme a Figura 13

Figura 13 – Filme curado a 180 °C.



5.2.2 Observações

Após a cura, o filme foi destacado da folha facilmente, apresentando uma espessura fina o suficiente para que método fosse validado. Porém, ao se tentar manipular o filme manualmente, observou-se que o mesmo apresentava características frágeis para que pudesse ser fixado nas garras da máquina de ensaio ou mesmo preparar as amostras conforme a Figura 9.

5.3 PRODUÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA SEGUNDO ASTM D638-02a

5.3.1 Preparação dos corpos-de-prova

Com o intuito de produzir um molde o qual o pó pudesse ser despejado, corpos-de-prova poliméricos foram utilizados como modelo, para que então o silicone pudesse ser vertido dentro da caixa e o molde obtido, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 14 – Etapas para confecção do molde para produção dos corpos-de-prova.



O silicone foi escolhido para a confecção do molde devido a sua flexibilidade, facilitando a desmoldagem dos corpos-de-prova. Após 24 horas completou-se o processo de cura do molde, e então a resina em pó foi despejada nas cavidades e distribuída de maneira homogênea com o auxílio de uma espátula, conforme a Figura 15.

Figura 15 – Acomodação da resina em pó nas cavidades do molde de silicone.



Após completar o tempo de cura, o molde foi retirado da estufa obtendo os corpos-de-prova, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Corpos-de-prova do tipo I e IV segundo ASTM D638-02a.



5.3.2 Observações

Embora os corpos-de-prova tenham sido obtidos sem muito esforço, algumas observações puderam ser notadas, como a contração nas bordas dos corpos-de-prova, afetando sua regularidade geométrica. O surgimento de bolhas também foi observado, inviabilizando a tentativa de ensaios mecânicos, e a obtenção um gráfico tensão *versus* deformação destas resinas.

5.4 ENSAIO PROPOSTO POR NICHOLS E COLABORADORES (1998)

5.4.1 Preparação dos Corpos-de-prova

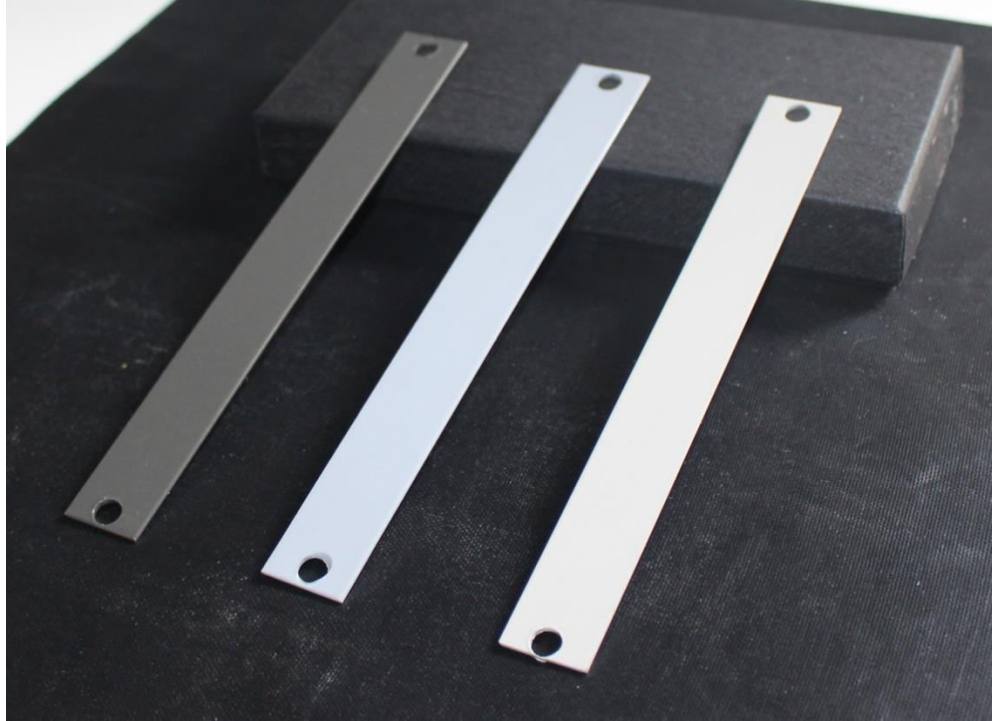
Dentre os 30 corpos-de-prova iniciais, 10 deles foram revestidos com a resina epóxi e outras 10 revestidas com resina poliéster, a fim de comparação com as outras amostras, 10 chapas foram revestidas com tinta híbrida (Epóxi + Poliéster).

Todas as amostras passaram por um processo de limpeza antes que a tinta fosse aderida a superfície, este processo consiste em sucessivos banhos para aumentar a eficiência da adesão e prolongar a vida útil do sistema.

Alternando entre todos os banhos, uma lavagem com água de reuso é realizada, as amostras passaram por um desengraxe alcalino, depois por um banho com ácido clorídrico para retirar eventuais carepas, outro banho com o intuito de refinar a camada para então serem submersas em um banho com fosfato de zinco.

Então as amostras foram suspensas em um trilho por onde foram levadas até um forno contínuo onde passam por uma rampa de aquecimento de 10 minutos a 200 °C ocorrendo o processo de cura do filme, conforme Figura 17.

Figura 17 – Amostras revestidas pelo processo de pintura eletrostática.



A espessura dos recobrimentos foi fornecida pela Metalrevest, utilizando um medidor de espessura de camada, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Espessura dos recobrimentos revestidos por pintura eletrostática.

| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Espessura do recobrimento (h) | 80 μm | 60 μm | 80 μm |

5.4.2 Procedimento de Ensaio

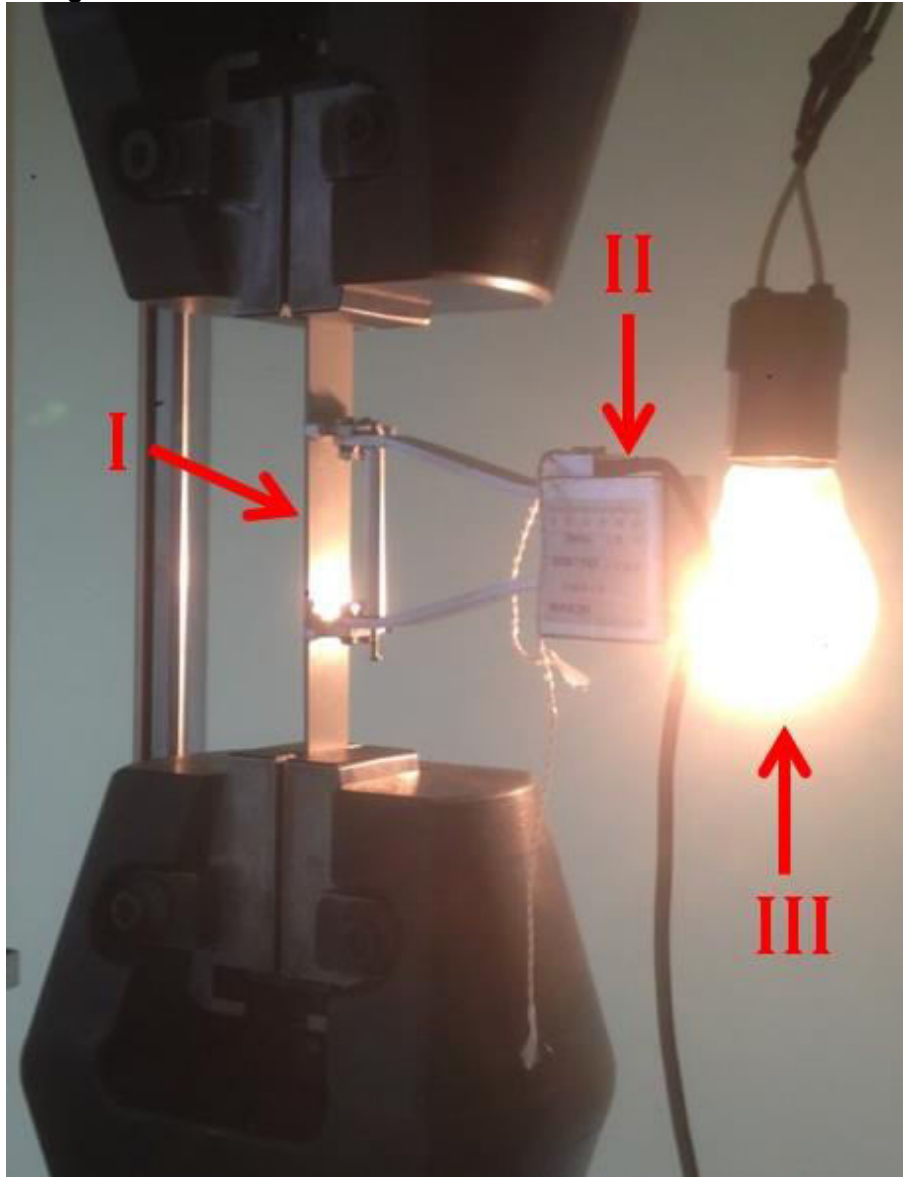
Os testes com carregamento uniaxial de tração nas amostras revestidas (I) foram realizados à velocidade de 10 mm/min. As deformações foram acompanhadas com auxílio de um extensômetro (II) com comprimento inicial de 50 mm, sendo que os dados foram registrados eletronicamente, com resolução de 0,002 mm.

A observação da superfície da amostra durante o ensaio, com vista à detecção do instante do surgimento da primeira trinca, foi realizada com auxílio de uma lupa

comum, sendo que foi utilizada uma fonte de luz suplementar (III) para proporcionar melhor inspeção visual.

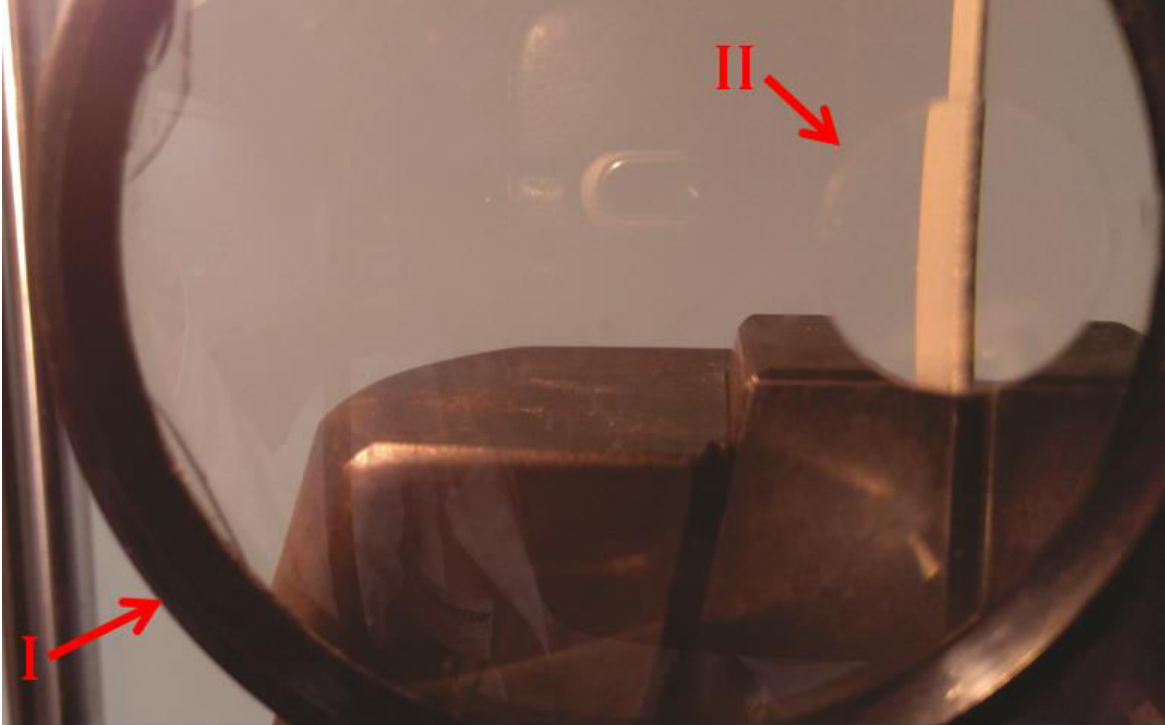
A Figura 18 ilustra a montagem do corpo de prova com o extensômetro.

Figura 18 – Aparato utilizado para ensaiar os corpos-de-prova e detectar o surgimento de trincas.



Enquanto que a Figura 19 ilustra a superfície de uma amostra, sob a lente da lupa (I) com uma região de maior aumento (II).

Figura 19 – Amostra sob a lente de uma lupa.



Após a montagem do aparato as amostras foram tracionadas até ser observado o surgimento da primeira trinca, onde o tempo de ocorrência da fissura foi registrado para posterior tratamento dos dados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA

Apesar dos filmes soltos terem sido produzidos com sucesso, estes apresentaram características muito frágeis, impossibilitando o manuseio e a confecção de amostras para ensaios mecânicos convencionais de tração.

Particularmente para o método EWF, verificou-se que não seria viável a introdução de pré-trincas no material (Figura 9) sem que ocorresse a ruptura da amostra, tornando impraticável a aplicação do método nas condições experimentais adotadas para a preparação dos filmes.

A Figura 20 apresenta os filmes (poliéster e híbrido) após a tentativa de introdução de pré-trincas.

Figura 20 – Filmes após tentativa de introdução de pré-trincas.



6.2 PRODUÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA SEGUNDO ASTM D638-02a

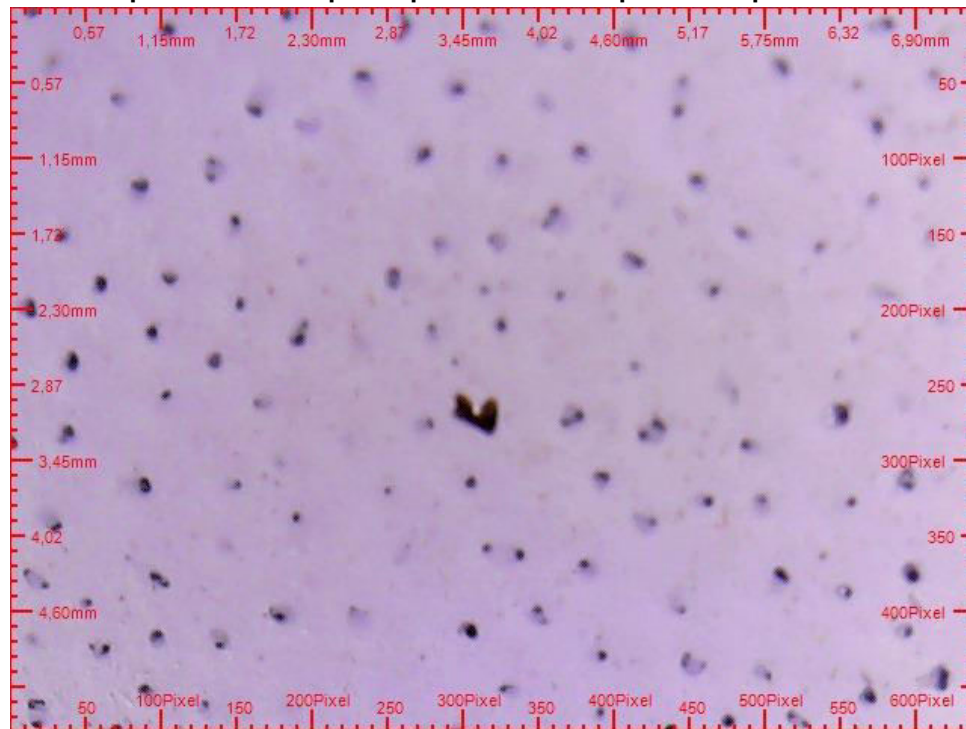
Os corpos-de-prova moldados apresentaram distorções geométricas (Figura 21) em decorrência da cura do material sob as condições adotadas, que não permitiram a execução dos testes de tração, conforme a norma ASTM D638.

Figura 21 – Corpos-de-prova apresentando distorções devido às condições de cura.



Além dos desvios geométricos, a superfície da amostra mostrou-se irregular e com poros, particularmente aquela em contato com o molde (Figura 22).

Figura 22 – Superfícies do corpo-de-prova a base de poliéster após retirada do molde.



Ao tentar manipular as amostras obtidas por moldagem, apresentaram baixa resistência mecânica e fraturou de maneira frágil, conforme a Figura 23.

Figura 23 – Corpos-de-prova a base de poliéster após tentativa de manuseio.



Uma vez que estas características dificultaram a operação e manuseio das amostras, alternativamente buscou-se valores de propriedades para as resinas epóxi e poliéster obtidos por outros autores, para que assim pudesse chegar a um valor de G_c através do método proposto por Nichols e Colaboradores (1998).

6.3 ENSAIO PROPOSTO POR NICHOLS E COLABORADORES (1998)

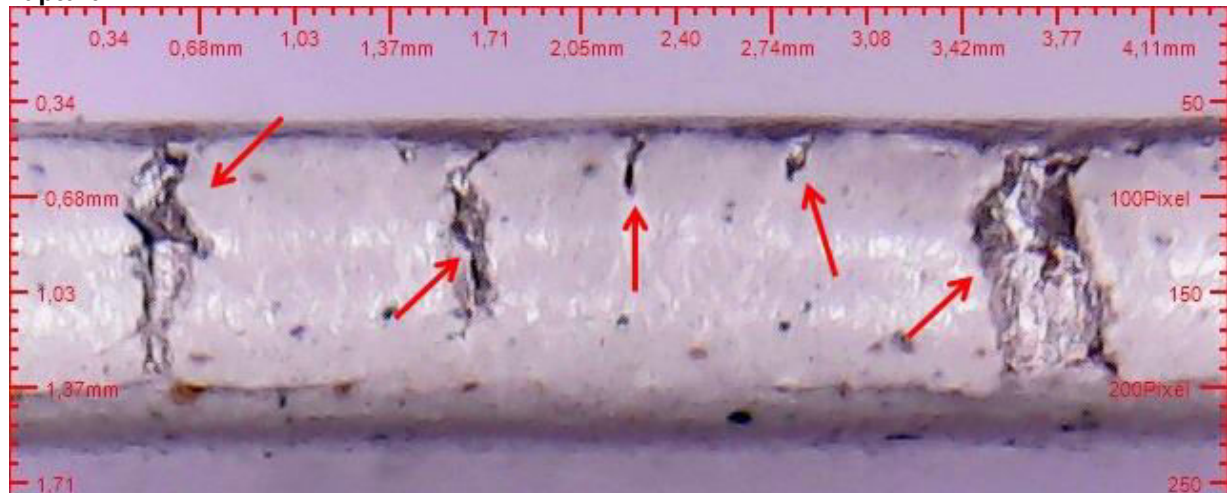
No primeiro ensaio, a atenção foi voltada somente para a superfície principal da amostra, porém notou-se que este método requer atenção e treino, não sendo observada a presença de trincas ou defeitos assemelhados significativos antes da ruptura do substrato metálico (Figura 24).

Figura 24 – Primeiro corpo-de-prova ensaiado revestido com tinta híbrida.



Após a retirada da amostra da máquina, com uma inspeção visual, foi possível identificar fissuras na lateral do filme, indicadas por setas na Figura 25, mas não o momento em que elas ocorreram.

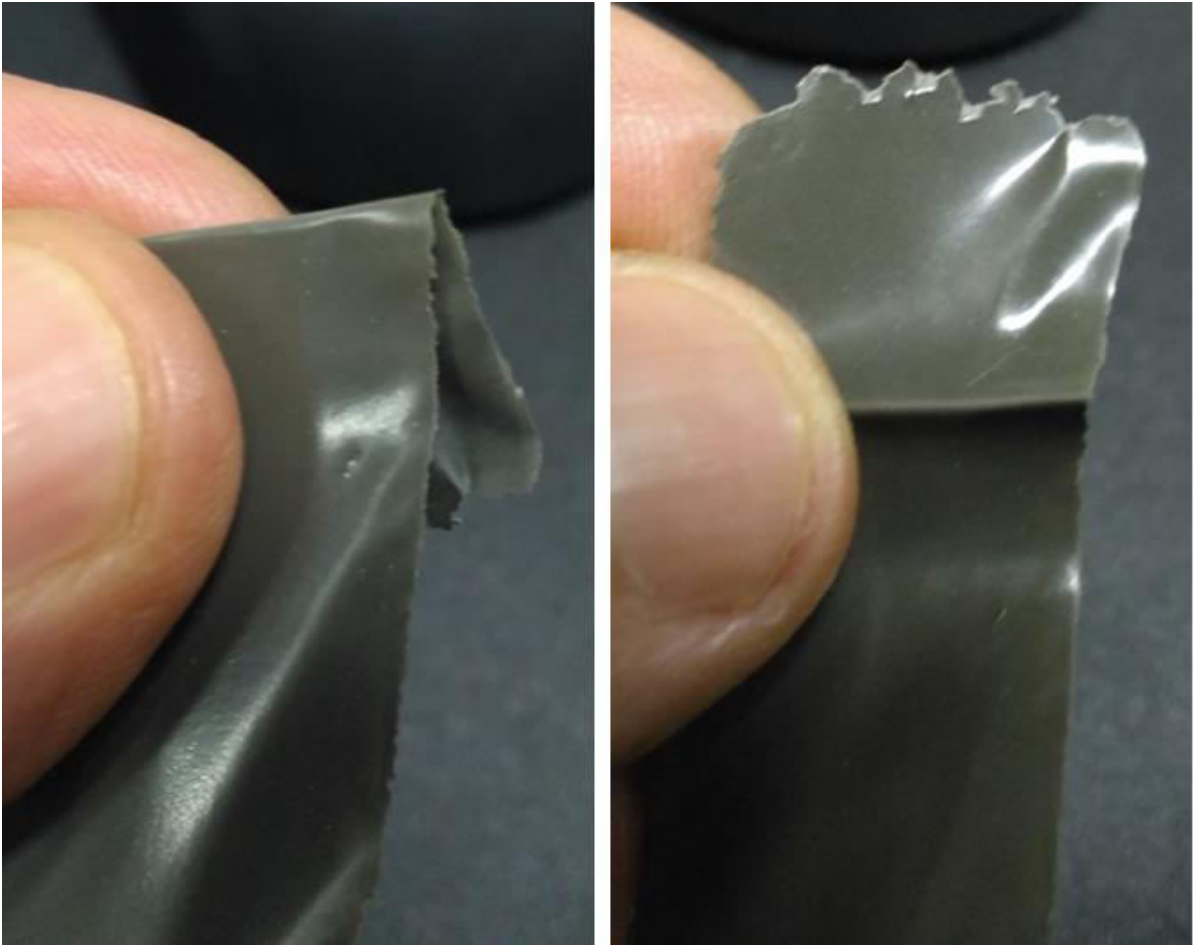
Figura 25 – Fissuras observadas após corpo-de-prova revestido com resina híbrida ser levado à ruptura.



Outra observação importante foi que durante o ensaio, o filme se destacou da superfície metálica (Figura 26) e apresentou características menos frágeis que aquelas observadas anteriormente (item 6.1).

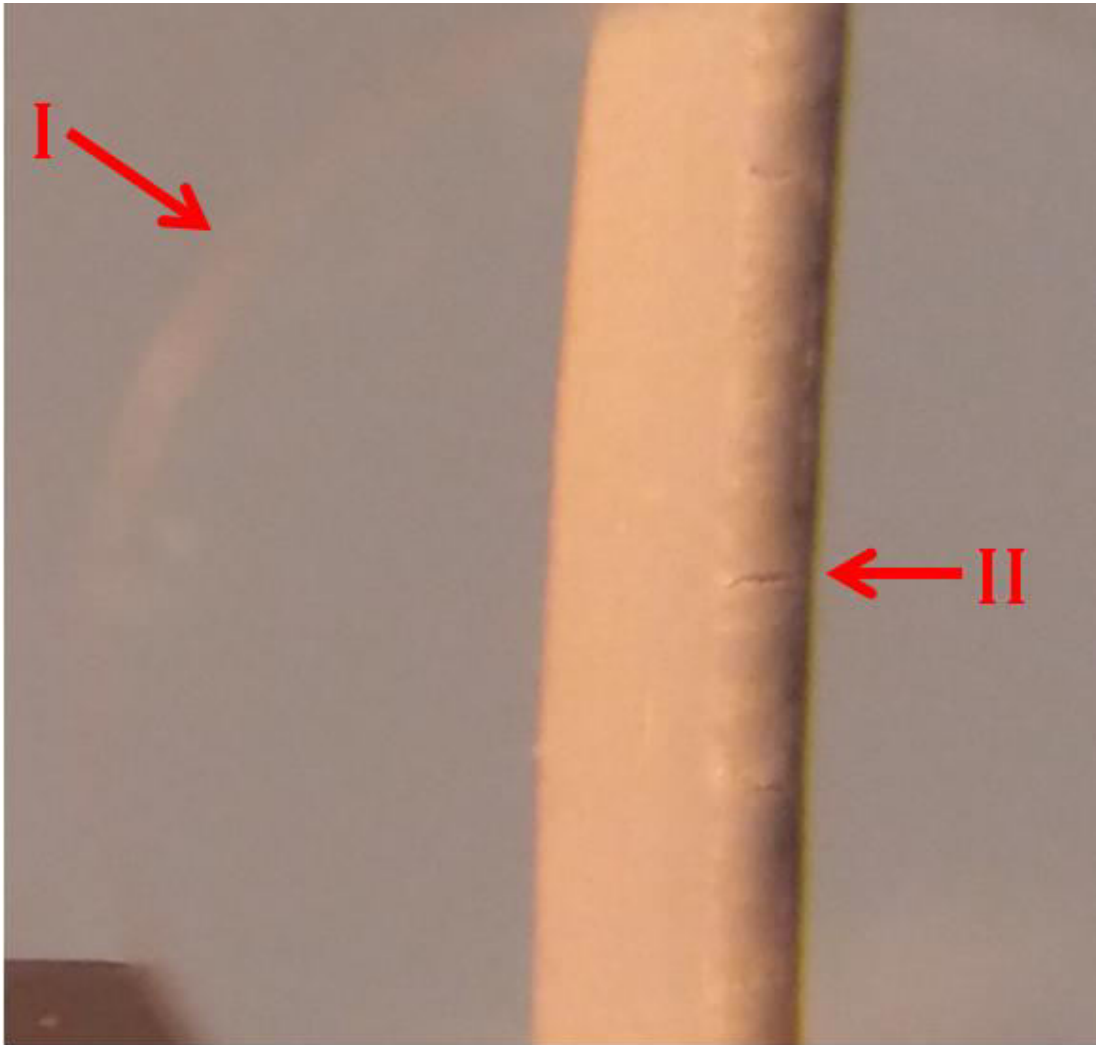
O fato pode ser explicado pelas condições de processamento e cura da tinta, uma vez que a superfície metálica recebe um tratamento específico antes de ser revestido com a resina, diferentemente das condições utilizadas para produzir os corpos-de-prova exemplificados nas seções anteriores.

Figura 26 – Aspecto do filme que se destacou durante o ensaio de tração das amostras de aço revestidas.



A partir do segundo corpo-de-prova, a atenção passou a voltada para a lateral da amostra, com o auxílio da região de maior aumento da lupa (I) o surgimento da primeira trinca (II) pôde ser observada, como apresenta a Figura 27.

Figura 27 – Primeiras trincas sendo formadas na lateral do corpo-de-prova.



O mesmo procedimento foi realizado com as outras amostras, tanto com a resina epóxi como a poliéster. Entretanto uma amostra de cada tipo de revestimento não foi ensaiada para fins de comparação.

A Figura 28 apresenta e compara as características laterais do filme dos três tipos de resina, originalmente e após o surgimento das fissuras.

Figura 28 – Comparação da superfície lateral do corpo-de-prova original e após o surgimento da primeira trinca. I) Resina Poliéster II) Resina Epóxi III) Resina Híbrida.

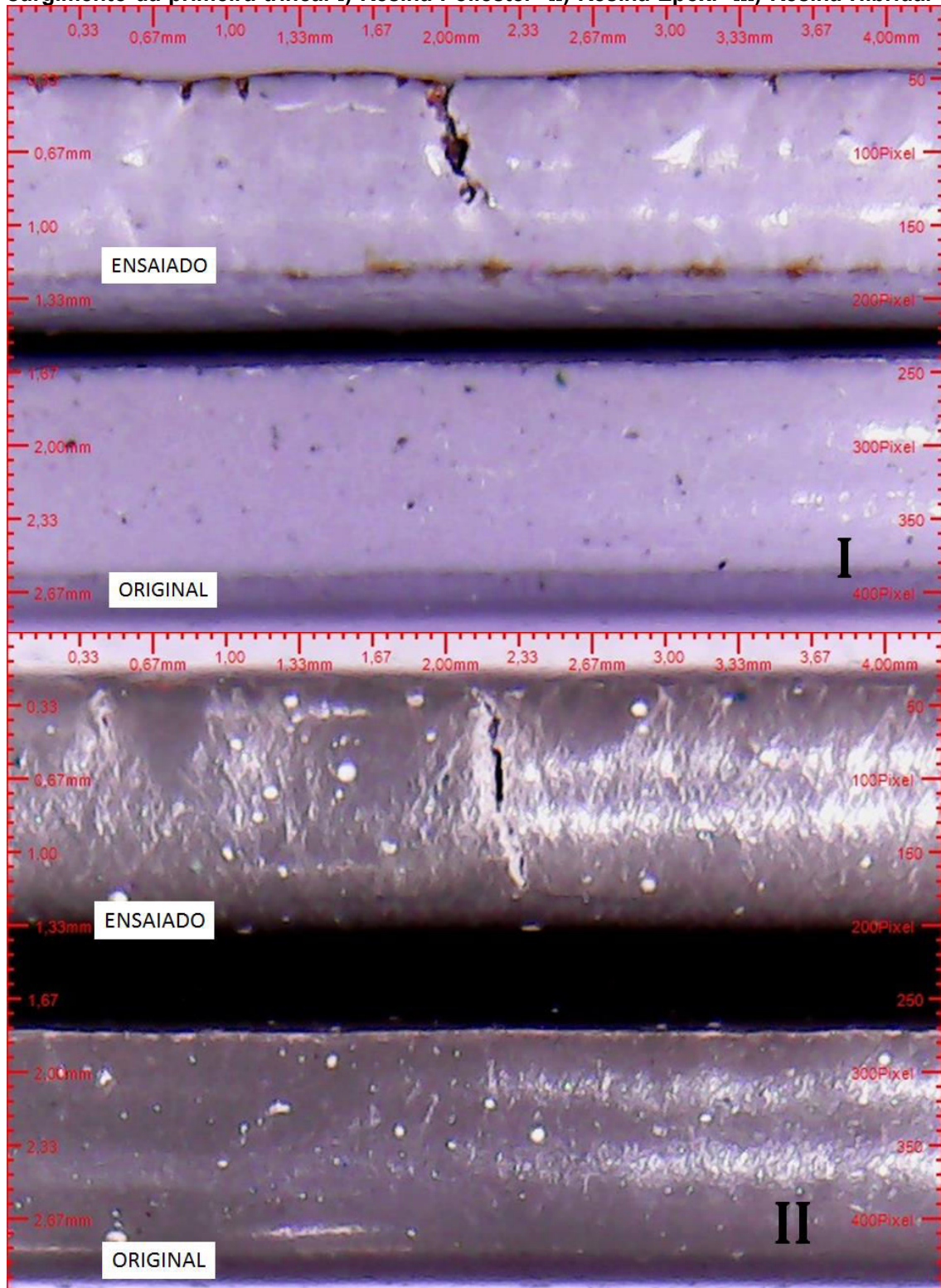
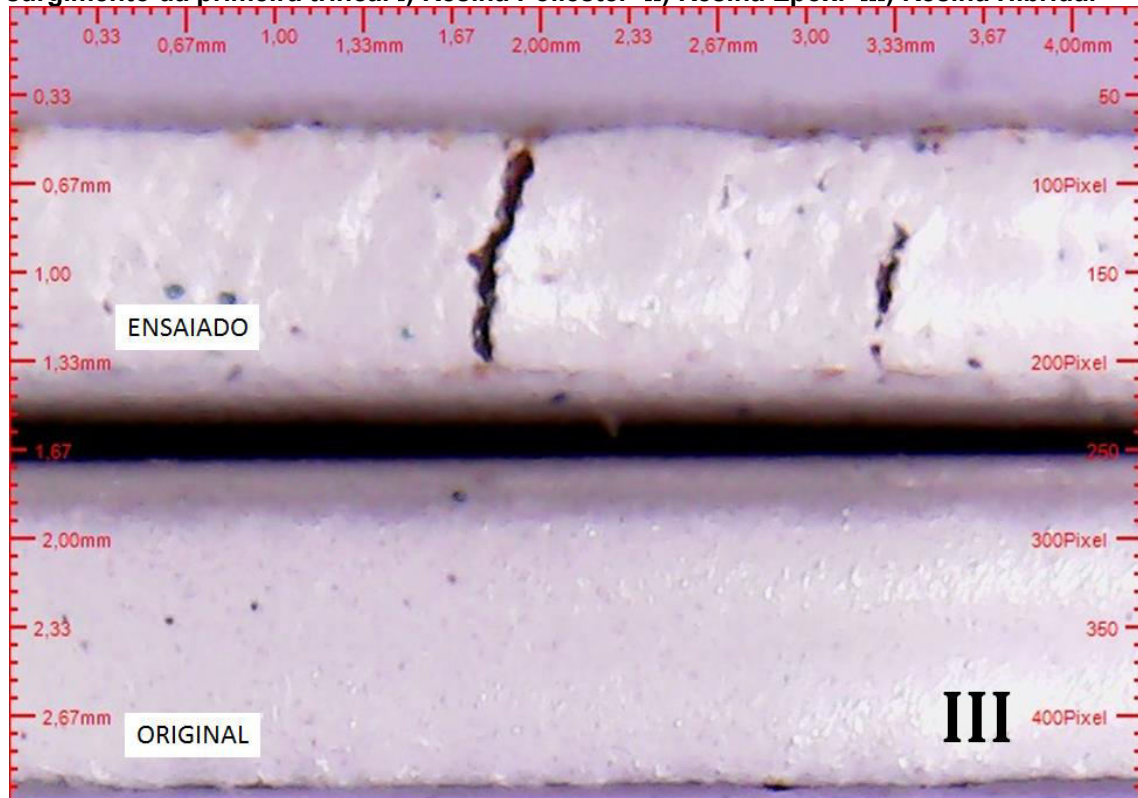


Figura 28 – Comparação da superfície lateral do corpo-de-prova original e após o surgimento da primeira trinca. I) Resina Poliéster II) Resina Epóxi III) Resina Híbrida.



Juntamente com os dados fornecidos pelo software da máquina, foi possível determinar qual foi a deformação ocorrida naquele instante, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Deformações sofridas por cada amostra ao surgir a primeira trinca. (continua)

| Corpos-de-prova | Deformação sofrida ao surgir a primeira trinca (mm/mm) | | |
|-----------------|--|-----------|---------|
| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
| Amostra 1 | 0,12828 | 0,01576 | - |
| Amostra 2 | 0,12692 | 0,19412 | 0,24906 |
| Amostra 3 | 0,08784 | 0,15726 | 0,18588 |
| Amostra 4 | 0,10256 | 0,22770 | 0,11612 |
| Amostra 5 | 0,11584 | 0,39021 | 0,10588 |
| Amostra 6 | 0,09732 | 0,14884 | 0,20713 |

Tabela 3 – Deformações sofridas por cada amostra ao surgir a primeira trinca. (conclusão)

| Corpos-de-prova | Deformação sofrida ao surgir a primeira trinca (mm/mm) | | |
|-----------------|--|----------------|----------------|
| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
| Amostra 7 | 0,10936 | - | 0,17048 |
| Amostra 8 | 0,15656 | - | 0,19054 |
| Amostra 9 | - | - | 0,18176 |
| MÉDIA | 0,10274 | 0,16198 | 0,15631 |

Com a média das deformações obtidas, foi possível calcular o valor de ε_0 conforme apresentado na seção 4.6.2. Como não foi possível o contato com o fabricante das resinas, os valores necessários para realizar a abordagem matemática do método como, módulo de Young e coeficiente de Poisson, foram utilizados dados de outros autores presentes na literatura, como: Goldberg; Roberts e Gilat (2005) para as resinas epóxi e Stahlberg (2004) para poliéster.

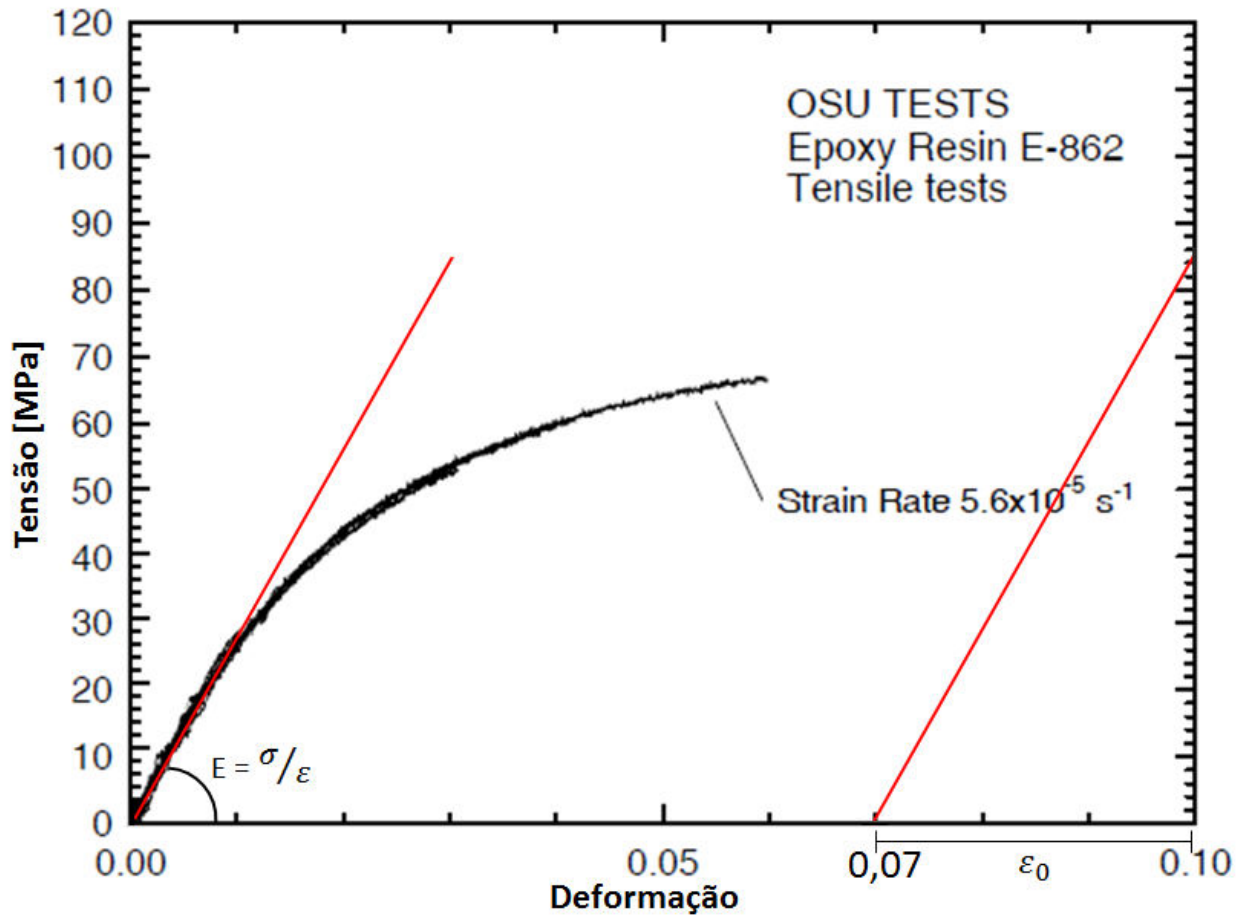
Poucos foram os trabalhos encontrados onde se tratava de resinas híbridas a base de epóxi e poliéster. Mesmo assim estes não apresentavam as propriedades de interesse deste trabalho, não sendo possível obter o valor de G_c para as resinas híbridas.

Apesar da composição das resinas utilizadas no presente trabalho não ser de nosso conhecimento, os valores utilizados pelos autores citados acima são condizentes com as características apresentadas pelas resinas durante os estudos. Estes autores apresentaram curvas tensão *versus* deformação destas resinas, a qual valores de módulo de Young e ε_0 puderam ser obtidos conforme Figura 29 e 30.

Estas curvas foram importantes para o trabalho devido ao fato de que elas contornam as dificuldades apresentadas na seção 6.2 para produzir curvas tensão-deformação em tração nos materiais estudados.

A diferença entre o valor conhecido da deformação e aquele encontrado com a interseção da reta construída com o eixo das abscissas será o valor de ε_0 .

Figura 29 – Gráfico Tensão versus Deformação resina epóxi.



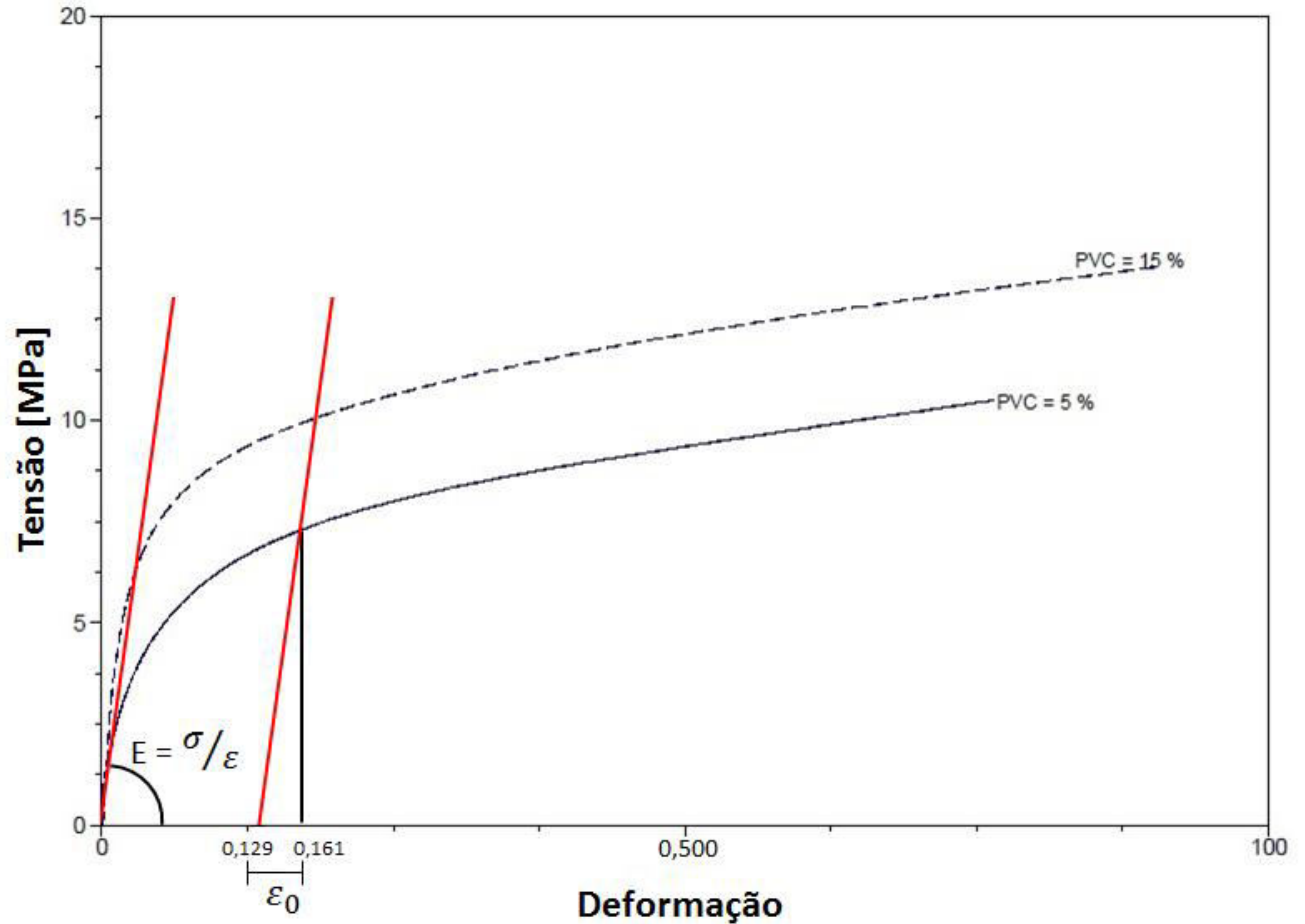
Fonte: Adaptado de Goldberg, et al. (2005).

Como a curva de referência não atingiu a deformação média obtida nos ensaios, optou-se por extrapolar a curva de referência, aproximando-a por uma relação de potência do tipo $y = a \cdot x^b$, para fins de determinação da deformação ϵ_0 do método de Nichols, *et al.* (1998). O modelo obtido está expresso na Equação 21.

$$\sigma = 200,8 \cdot \epsilon^{0,3812} \quad (21)$$

Para $\epsilon = 0,1027$ é possível prever que a tensão desenvolvida na resina seria de 84,3 MPa.

Figura 30 – Gráfico Tensão versus Deformação resina epóxi.



Fonte: Adaptado de Stahlberg (2004).

Para o caso da resina poliéster, não foi preciso realizar qualquer ajuste matemático e os valores de Módulo de Young (E) e ϵ puderam ser obtidos. A Tabela 4 apresenta os dados utilizados para ser possível realizar a abordagem matemática do método proposto por Nichols e colaboradores (1998).

Tabela 4 – Propriedades das resinas epóxi e poliéster segundo autores.

| | Módulo de Young (GPa) | Coefficiente de Poisson | ϵ_0 |
|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|
| GOLDBERG, ROBERTS E GILAT (2005) | 2,9 | 0,44 | 0,03 |
| STAHLBERG (2004) | 1,9 | 0,4 | 0,0325 |

sendo que Goldberg; Roberts e Gilat (2005) refere-se a resina epóxi e Stahlberg (2004) a poliéster. As propriedades utilizadas para o substrato metálico (Tabela 5) foram retiradas da revista AZO Materials (2012).

Tabela 5 – Propriedades do Aço SAE 1010 segundo AZO Materials.

| | Módulo de Young (GPa) | Coefficiente de Poisson |
|--------------|--------------------------|-------------------------|
| AÇO SAE 1010 | 200 | 0,28 |

Substituindo os dados apresentados nas Tabela 4 e 5, nas Equações 19 e 20, é possível chegar aos valores de α e β , apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de α e β .

| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
|----------|------------|------------|---------|
| α | - 0,967397 | - 0,979369 | - |
| β | - 0,100415 | - 0,161795 | - |

Desta forma, o valor da função (α, β) , denominada de *Dundurs Parameters* por Beuth (1992), foi obtida a partir da interpolação bilinear dos dados obtidos de acordo com a Tabela 6 e dos valores apresentados na Tabela 9 do Apêndice A, resultando nos valores apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de $f(\alpha, \beta)$ obtidos por interpolação bilinear.

| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
|--------------------|----------|-----------|---------|
| $f(\alpha, \beta)$ | 2,661579 | 2,732982 | - |

Com todos os parâmetros necessários para a resolução da Equação 18 conhecidos, é possível obter o valor de G para as resinas epóxi e poliéster, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de G_c para as resinas epóxi e poliéster.

| | Epóxi | Poliéster | Híbrida |
|-------------------|--------------|------------------|----------------|
| G_c (J/m^2) | 196,0 | 136,1 | - |

Os resultados de G_c obtidos neste trabalho são comparáveis a resultados disponíveis na literatura, obtidos por técnicas convencionais da mecânica da fratura. Por exemplo, do amplo trabalho de revisão desenvolvido por Domun e colaboradores (2015) pode-se extrair um valor médio de referência para a tenacidade de resinas epóxi tenacificadas (excetuando-se os valores extremos) de $193 J/m^2$, enquanto que a média dos resultados de Quispe (2013) é $230 J/m^2$.

Em relação à tinta em pó à base de poliéster, há poucos resultados disponíveis na literatura. Entretanto, os resultados de G_c encontram-se entre aqueles obtidos por Davallo e colaboradores (2010), de $90 J/m^2$, e por Miller e Stirling (2001), de $299 J/m^2$, para resinas de poliéster insaturado.

Considerando-se as aproximações assumidas neste trabalho, os resultados obtidos indicam que a técnica proposta por Nichols e colaboradores (1998) pode ser aplicada para a determinação da tenacidade à fratura de tintas e revestimentos aplicados sobre substratos rígidos, mas requer estudos complementares. Entretanto, a técnica requer treinamento e acuidade visual para a detecção do instante em que se forma a primeira trinca na região de controle do corpo de prova. Assim, recomenda-se a realização de ensaios complementares convencionais de tenacidade à fratura nos materiais testados, para fins de comparação.

A tenacidade à fratura é uma propriedade fundamental como medida da habilidade de um material em desempenhar determinada função sem sofrer fratura. Neste sentido, a técnica proposta por Nichols e colaboradores (1998) pode ser muito útil para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais para revestimentos e para o acompanhamento de fenômenos de degradação e envelhecimento de revestimentos.

7 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho indicam que o método proposto por Nichols e colaboradores pode constituir uma técnica alternativa e interessante para a obtenção de valores de tenacidade à fratura de tintas em pó à base de epóxi e poliéster aplicados sobre substratos rígidos.

Os resultados obtidos – 196,0 J/m² e 136,1 J/m² respectivamente para epóxi e poliéster - são comparáveis com aqueles obtidos por outros pesquisadores destes tipos de resina, a partir de métodos tradicionais da Mecânica da Fratura Elástica Linear.

Entretanto, recomenda-se a continuidade dos estudos, particularmente realizando testes paralelos envolvendo a técnica de Nichols e colaboradores (1998) e testes padronizados de fratura nos mesmos materiais. Nesse sentido, é importante a participação dos fabricantes das tintas e/ou dos fabricantes das resinas-base no estudo.

Não foi possível pelas técnicas adotadas neste trabalho obter filmes livres das tintas para a execução de testes de Trabalho Essencial de Fratura (EWF). Entretanto, observou-se que, nas condições industriais de aplicação e cura dos revestimentos, pode ser possível a extração do filme diretamente do substrato, com características aparentemente desejáveis para a aplicação método EWF. Porém isto requer o estudo de outras técnicas para obtenção do filme livre.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor comparação dos resultados obtidos através do método proposto por Nichols e colaboradores (1998), recomendam-se trabalhos paralelos com a participação com os fabricantes da tinta e/ou resina, devido à necessidade de utilizar valores de propriedades como módulo de Young e coeficiente de Poisson próprios da resina utilizada. Além também da realização de ensaios padronizados de tenacidade à fratura para comparação com os valores obtidos em cada método.

Utilizar do método proposto por Nichols e colaboradores (1998) para acompanhar a degradação dos filmes quando expostos a diferentes atmosferas sobre diferentes períodos, bem como a avaliação da resistência do filme após receber algum tipo de impacto.

Testar a viabilidade do método proposto por Nichols e colaboradores (1998) para tintas à base de solventes.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D638-02a **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. Estados Unidos, 2003. 13 p.

AZO MATERIALS. **AISI 1010 Carbon Steel (UNS G10100)**. Disponível em: < <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6539>>. Acesso em: 05 mai. 2017.

BARROS, I. Q. **Introdução ao cálculo numérico**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

BEUTH Jr., J. L. **Cracking of Thin Bonded Films in Residual Tension**. Int. J. Solids Structures. Vol 29, Nº 13, pp. 1657 – 1675. USA. 1992.

BOYLE, M. A., MARTIN C. J., NEUNER J. D. **Epoxy Resins**. Hexcel Corporation. 2001

BROBERG, K. B. **Critical review of some theories in fracture mechanics**. International Journal of Fracture Mechanics, 4, pp. 11-18, 1968.

BROBERG, K. B. **On the stable crack growth**. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 23, pp. 215-237, 1975.

CALLISTER Jr, W.L. **Materials Science and Engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

CLUTTON, E. **Essential work of fracture**, in MOORE, D. R.; PAVAN, A.; WILLIAMS, J. G. – Editors: **Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites**. Amsterdam: Elsevier,ESIS Publication 28, 2001.

COTTERELL, B.; REDDEL, J. K. **The essential work of plane stress ductile fracture**. International Journal of Fracture, Vol. 13, nº 3, pp. 267-277, 1977.

DAVALLO, M.; PASDAR, H.; MOHSENI, M. **Mechanical properties of unsaturated polyester resin**. Internation Journal of ChemTech Research, vol.2, nº4, pp.2113-2117, 2010.

DHOLAKIYA, B. **Unsaturated Polyester Resins for Specialty Applications**. InTech. Cap 7. 2012. Disponível em: < <http://www.intechopen.com/books/polyester/unsaturated-polyester-resin-for-specialty-applications>> Acesso em: 19/10/2016.

DOMUN et al. **Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials** – a review of the current status. Nanoscale, 7, p.10294, 2015.

DOWLING, N. E. **Mechanical Behavior of Materials: Engineering methods for deformation, fracture and fatigue**. 4th ed. New York: Prentice-Hall, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A, 2011.

GIANNAKOPOULOS, I., TAYLOR, A. C. **An essential work of fracture study of the toughness of thermoset polyester coatings**. 2014

GOLDBERG, R. K., ROBERTS G. D., GILAT A.. Strain Rate Sensitivity of Epoxy Resin in Tensile and Shear Loading. **Journal of Aerospace Engineering**. Ohio, Abril, 2005.

GRIFFITH, A. A. **The phenomena of rupture and flow in solids**. Philosophical Transactions, Series A, Vol. 221, pp. 163-198, 1920.

GRÜNLING, H. W., SCHNEIDER, K., SINGHEISER, L. **Mechanical Properties of coated systems**. 1986

INGLIS, C. E. **Stress in a plate due to the presence of crack and sharp corners**. Transactions of the Institute of Naval Architects, Vol. 55, pp. 219-241, 1913.

IRWIN, G. R. **Fracture dynamics**. Fracturing of Metals. American Society for Metals. 1948.

KOLESKE, J. V. **Mechanical Properties of Solid Coatings**. Charleston, USA. 2006

KRÄNKEL, F. **Pintura Industrial com tintas em pó**.. Guaramirim, SC. Seção de Marketing da WEG Tintas Ltda. 2014. 90p. Apostila treinamento - Desenvolvimento Tecnológico. 4ª Revisão.

MILES, D. C., BRISTON, J. H. **Polymer Technology**. 3ªed. Chemical Publishing Co. Inc., New York. 1996.

MILLER, N.A.; STIRLING, C.D. **Effect of ATBN rubber additions on the fracture toughness of unsaturated polyester resin**. Polymers & Polymer Composites, Vol. 9, nº 1, p.31, 2001.

NICHOLS, M. E., DARR, C. A., SMITH, C. A., THOULESS, M. D. & FISCHER, E. R. **Fracture energy of automotive clearcoats - I. Experimental methods and mechanics**. Elsevier, USA. 1997

OROWAN, E. **Fracture and strength of solids**. Report of Progress in Physics, Vol. 12, 1949.

PERES, F. M. **Desenvolvimento de métodos alternativos para a avaliação da resistência à fratura por fluência de resinas de polietileno utilizadas para a extrusão de tubos de água**. São Paulo, 2005.

PERES, F.M. **Ductilidade e Fratura**. Londrina: UTFPR, 2016. 35p. Apostila para disciplina de graduação do curso de Engenharia de Materiais, EM95F – Comportamento Mecânico dos Materiais.

QUISPE, G.Q. **Characterization of fracture toughness of epoxy resin after hygrothermal aging**. 2013. 77p. Thesis. Thuwal: King Abdullah University of Science and Technology.

ROYLANCE, D. **Modules in Mechanics of Materials: introduction to fracture mechanics**. Massachusetts Institute of Technology – MIT, 2001.

SCHÖN, C. G. **Mecânica dos Materiais: Fundamentos e tecnologia do comportamento mecânico dos materiais**. Rio de Janeiro, Elsevier, 2013.

SØRENSEN P.A., KIIL S., DAM-JOHANSEN K., WEINELL CE. **Anticorrosive coatings: a review**, 2009

STAHLBERG, D. **Thermoset polymers and coatings subjected to high compressive loads**. 2004. 51 p. Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo, Estocolmo, 03 mar. 2004.

WILLIAMS, J. G. **Introduction to linear elastic fracture mechanics**, in MOORE, D. R.; PAVAN, A.; WILLIAMS, J. G. – Editors: **Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites**. Amsterdam: Elsevier, ESIS Publication 28, 2001.

APENDICE A

Tabela 9 – Valores de $f(\alpha, \beta)$

| $f(\alpha, \beta)$ para filmes complacentes | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| α | <u>-0,99</u> | <u>-0,95</u> | <u>-0,90</u> | <u>-0,80</u> | <u>-0,70</u> | <u>-0,60</u> | <u>-0,50</u> | <u>-0,40</u> | <u>-0,30</u> | <u>-0,20</u> | <u>-0,10</u> |
| $\beta = 0$ | 1,78 | 1,76 | 1,734 | 1,68 | 1,623 | 1,563 | 1,500 | 1,432 | 1,361 | 1,285 | 1,205 |
| $\beta =$ | 3,20 | 3,047 | 2,866 | 2,589 | 2,280 | 2,050 | 1,849 | 1,672 | 1,513 | 1,371 | 1,241 |
| $\alpha/4$ | 6 | | | | | | | | | | |
| $f(\alpha, \beta)$ para filmes frágeis | | | | | | | | | | | |
| α | <u>0,10</u> | <u>0,20</u> | <u>0,30</u> | <u>0,40</u> | <u>0,50</u> | <u>0,60</u> | <u>0,70</u> | <u>0,80</u> | <u>0,90</u> | <u>0,95</u> | <u>0,99</u> |
| $\beta = 0$ | 1,03 | 0,942 | 0,848 | 0,752 | 0,654 | 0,555 | 0,456 | 0,356 | 0,249 | 0,187 | 0,100 |
| | 4 | 7 | 6 | 2 | 3 | 7 | 6 | 2 | 6 | 4 | 8 |
| $\beta =$ | 1,01 | 0,906 | 0,808 | 0,714 | 0,623 | 0,534 | 0,445 | 0,354 | 0,254 | 0,193 | 0,107 |
| $\alpha/4$ | 1 | 7 | 3 | 2 | 3 | 3 | 6 | 6 | 5 | 5 | 4 |