

DIEGO DE MOURA PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DA SOLDAGEM POR ULTRASSOM DE COMPÓSITO
FORMADO POR POLIAMIDA 6 REFORÇADO COM NANOESFERAS DE
SÍLICA.**

São Paulo

2013

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

DIEGO DE MOURA PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DA SOLDAGEM POR ULTRASSOM DE COMPÓSITO
FORMADO POR POLIAMIDA 6 REFORÇADO COM NANOESFERAS DE
SÍLICA.**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Profº Dr. Sergio Duarte Brandi

São Paulo

2013

“Um passo a frente e você não está mais no mesmo lugar.”

(Chico Science)

Agradecimentos

Ao Profº. Orientador Dr. Sérgio Duarte Brandi e ao co-orientador Anderson Ribeiro, pela orientação, apoio e confiança em mim depositada para a realização deste trabalho.

À Profª. Dra. Ticiane Sanches Valera, pela confiança em permitir a utilização do laboratório de polímeros fora do horário convencional. Isto foi importantíssimo para o término dos experimentos.

Ao Profº Dr. Júlio Cezar Adamowski e Marco Aurélio Brizzotti Andrade pelos auxílio nas análises por ultrassom, na obtenção dos coeficientes de atenuação.

Aos técnicos e colegas do Departamento de Eng. de Materiais e Metalurgia que me auxiliaram em todos os momentos que necessitei, em especial àqueles que me auxiliaram nos experimentos: Veríssimo, Lívio, Douglas, Hugo, Wilmar, Kléber, Leice, Victor, Aurianny, Eduardo, Denis.

A todos os meus amigos do Departamento de Eng. de Materiais e Metalurgia e do CMR, pelos conselhos, discussões de trabalho, brincadeiras, companhia e de vez em quando uma ajudinha no trabalho, em especial: Profº. André Vicente, pelos conselhos e discussões; Zagatti, por me ajudar no corte de algumas amostras.

A minha noiva Youn Seung pelo amor, e todo apoio que me deu durante todos esse anos de graduação.

A minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, em especial aos meus pais.

Resumo

A soldagem por ultrassom é um processo que se caracteriza por ser um processo muito rápido, de custo moderado, alta repetitividade e limpo. Porém é um processo altamente dependente das características do material a ser soldado e por isto seus parâmetros necessitam de uma atenção especial.

Os parâmetros que são geralmente controlados são a pressão e o tempo de soldagem. Porém existem outras características do equipamento, como a frequência e amplitude de soldagem, que possuem grande influência na soldabilidade do material e são altamente dependentes de suas características, tais quais a composição, micro e macroestrutura, geometria da peça e geometria da junta. Outros fatores muito influentes no processo são o tipo de fixação no equipamento e o material utilizado na fixação.

Os materiais estudados foram compósitos formados por matriz de poliamida 6 com diferentes cargas de nanoesferas de sílica (cargas de 1%, 5% e 6% em massa) e foram comparados com a poliamida 6, sem adição de carga. Os corpos de prova foram fabricados de acordo com a norma ASTM D638 e a junção foi feita em superfície plana.

As amostras foram caracterizadas por ensaios térmicos (DSC e TG), ensaios mecânicos (tração e cisalhamento dos corpos de provas soldados), microscopia eletrônica de varredura (BSE, SE e espectrografia de Raios X), análise de área soldada por software, análise por ultrassom e análise acústica do campo audível.

Os corpos de prova foram soldados por ultrassom, variando-se o tempo e pressão de soldagem. A soldabilidade dos CPs foi obtida com base nas áreas soldadas e foram analisadas as morfologias de fratura na solda.

As junções realizadas nos materiais com adição de carga apresentaram maior soldabilidade para tempos de soldagem mais curtos.

Abstract

The ultrasonic welding is a process that is characterized by being a very quick process, moderate cost, and high repeatability and clean. But it is highly dependent on the characteristics of the material being welded and therefore its parameters require special attention process.

The parameters that are usually controlled are the pressure and welding time. But there are other features of the equipment, such as frequency and amplitude welding, which have great influence on the weldability of the material and are highly dependent on their characteristics, such that the composition, micro and macro structure, the part geometry and the joint geometry. Other very influential factors in the process are the type of attachment device and the material used for fixation.

The materials studied were composites formed by polyamide 6 matrix with different loadings of silica nanospheres (loading of 1 , 5 and 6 wt%) and were compared to polyamide 6 without addition of filler. The specimens were manufactured according to ASTM D638 and the junction type was a flat surface.

The samples were characterized by thermal tests (TG and DSC), mechanical tests (tensile and shear tests of the welded specimens), scanning electron microscopy (BSE, SE and X-ray spectroscopy), analysis of welded area by software, ultrasound analysis and acoustic analysis of the audible field.

The specimens were welded by ultrasound, varying the time and welding pressure. The weldability of the specimens was obtained based on the welded areas and the morphologies of the fractures of the welded area were analyzed.

The junctions made on filled materials had higher weldability for shorter welding times.

Índice de figuras

Figura 1 - esquema de produção da caprolactama [6].	3
Figura 2 - Polimerização da caprolactama formando o Nylon 6 [6].	3
Figura 3 - Nylon 6 (superior) e Nylon 6,6 (inferior) [5].	4
Figura 4 - Diagrama do mecanismo de funcionamento da soldagem por ultrassom [21]	9
Figura 5 - Esquema do booster. [23].....	11
Figura 6 - Exemplo de cálculo da amplitude total. [23].....	12
Figura 7 - Esquema do sonotrodo. [22].....	13
Figura 8 - Fixação dos corpos de prova no equipamento de soldagem.	14
Figura 9 - Ilustração da amplitude [24].....	15
Figura 10 – Mecanismo de soma de ondas acústicas.....	18
Figura 11 - Comportamento genérico da amplitude sonora em função do tempo. Períodos que compõem a existência do som, transitório de ataque (A), primeiro decay (D), decay final (R) – regime transitório e sustain (S) – regime permanente.	19
Figura 12 – Ilustração do experimento de Chladini: placa de metal quadrada, apoiada sobre um suporte, afixada por um parafuso central, excitada com um arco de violino. A indução dos modos pode ser realizada com o dedo indicador, ou seja, com o dedo amortece-se a vibração em pontos adequados. [27]	20
Figura 13 - Alguns modos vibracionais de Chladni. [28]	21
Figura 14 - Esquema do corte dos corpos de prova injetados para a preparação dos corpos de prova de soldagem.	28
Figura 15 - Medição da temperatura de degradação.....	30
Figura 16 - Construção do termograma para obtenção das Tg, Tc e Tm [33].	32
Figura 17 - Esquema de fixação para os CPs utilizados na obtenção de parâmetros de soldagem.....	34
Figura 18 - Dispositivo utilizado para cisalhamento dos CPs soldados.	35
Figura 19 - Esquema do corte das amostras para o ensaio de cisalhamento.....	36
Figura 20 – Esquema de transmissão-recepção da onda ultrassônica [35].	38
Figura 21 - Sinal ultrassônico (tracejado) com envelope (linha contínua) [35].	39
Figura 22 - Ilustração de como marcar a escala no programa ImageJ.....	40
Figura 23 - Ilustração final de como marcar a escala no programa ImageJ.....	40
Figura 24 - Termogravimetria - PA6 com 0% de nano sílica.	41
Figura 25 - Termogravimetria - PA6 com 1% de nano sílica.	41
Figura 26 - Termogravimetria - PA6 com 5% de nano sílica.	42
Figura 27 - Termogravimetria - PA6 com 6% de nano sílica.	42
Figura 28 - DSC - PA6 com 0% de nanosílica - sem histórico térmico.	44
Figura 29 - DSC da amostra com 0% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc. 44	
Figura 30 - DSC da amostra com 0% de nanosílica amplificado na região da Tm.....	45
Figura 31 - DSC - PA6 com 1% de nanosílica - sem histórico térmico.	45
Figura 32 - DSC da amostra com 1% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc. 46	
Figura 33 - DSC da amostra com 1% de nanosílica amplificado na região da Tm.....	46
Figura 34 - DSC - PA6 com 5% de nanosílica - sem histórico térmico.	47
Figura 35 - DSC da amostra com 5% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc. 47	

Figura 36 - DSC da amostra com 5% de nanosílica amplificado na região da Tm.....	48
Figura 37 - DSC - PA6 com 6% de nanosílica - sem histórico térmico.	48
Figura 38 - DSC da amostra com 6% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc.	49
Figura 39 - DSC da amostra com 6% de nanosílica amplificado na região da Tm.....	49
Figura 40 - Limite de resistência médio por grupo de amostras.	50
Figura 41 - Limite de escoamento médio por grupo de amostras.....	51
Figura 42 - Alongamento médio por grupo de amostras.....	51
Figura 43 - Módulo de elasticidade médio por grupo de amostras.....	52
Figura 44 - Ensaio de tração seca - PA6 com 0% de nanosílica.	54
Figura 45 - Ensaio de tração seca - PA6 com 1% de nanosílica.	54
Figura 46 - Ensaio de tração seca - PA6 com 5% de nanosílica.	55
Figura 47 - Ensaio de tração seca - PA6 com 6% de nanosílica.	55
Figura 48 – Ensaio de tração dos CPs condicionados a umidade.....	56
Figura 49 - Evolução dos limites de resistência máximos de cisalhamento em função do tempo de soldagem para os grupos de carga de nanosílica de 0%, 1%, 5% e 6%.	59
Figura 50 - Sem escoamento nas bordas.....	64
Figura 51 - Pequeno escoamento nas bordas.....	64
Figura 52 - Médio escoamento nas bordas.....	64
Figura 53 - Sem afundamento do sonotrodo	64
Figura 54 - Médio afundamento do sonotrodo	64
Figura 55 - Deslocamento das amostras.....	64
Figura 56 - Alto escoamento nas bordas	64
Figura 57 - Leve afundamento do sonotrodo	64
Figura 58 - Alto afundamento do sonotrodo	64
Figura 59 - Janela operacional dos CPs sem carga.....	65
Figura 60 - Janela operacional dos CPs com 1% de carga.....	65
Figura 61 - Janela operacional dos CPs com 5% de carga.....	66
Figura 62 - Janela operacional dos CPs com 6% de carga.....	66
Figura 63 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom sem amostra. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.....	67
Figura 64 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom sem amostra. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.....	68
Figura 65 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra sem carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.....	68
Figura 66 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra sem carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.....	69
Figura 67 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 1% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.....	70
Figura 68 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 1% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes....	71

Figura 69 - Espectrograma da terceira gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 5% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.....	71
Figura 70 - Espectrograma 3D da terceira gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 5% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.....	72
Figura 71 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 6% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.....	73
Figura 72 – Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 6% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.....	74
Figura 73 - Evolução das áreas soldadas médias em função do tempo de soldagem.	80
Figura 74 – Imagem obtida por MEV (SE) com resolução em 200 μm . Observação e medição do tamanho dos aglomerados de nanosílica higroscópica.....	81
Figura 75 – Imagem de MEV (SE) com resolução em 200 μm . Estimativa da área média de superfície pelo programa ImageJ, utilizando os recursos “threshold” e “analyse particles”.....	81
Figura 76 - Imagem de MEV (SE) com resolução em 5 μm . Observação e medição do tamanho dos aglomerados de nanosílica higroscópica.	82
Figura 77 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 1mm. Fratura criogênica da amostra 0%-40, com 0% de carga.	82
Figura 78 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 100 μm . Fratura criogênica da amostra 0%-40, com 0% de carga.	83
Figura 79 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 μm . Fratura criogênica da amostra 2%-42, com 1% de carga.	83
Figura 80 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 5 μm , com ênfase no aglomerado de Si, Ca, Al e Na. Fratura criogênica da amostra 2%-42, com 1% de carga.	84
Figura 81 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de Si, Ca, Al e Na da Figura 80.84	
Figura 82 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura criogênica. Amostra 5%-38, com 5% de carga. Os pontos circulados são aglomerados de nanosílica.	85
Figura 83 - Espectroscopia de raios X dos aglomerados de Si marcados Figura 82.....	85
Figura 84 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 100 μm , com ênfase no aglomerado de Si. Fratura criogênica da amostra 7%-40, com 6% de carga.	86
Figura 85 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de Si da Figura 84.	86
Figura 86 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 1 mm. Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se fratura frágil do lado direito e um ponto de alongamento do lado esquerdo.	87
Figura 87 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 100 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se a simetria da parte que foi alongada na fratura.	87
Figura 88 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 50 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se a superfície da parte que sofreu fratura frágil.	87

Figura 89 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 2%-56, com 1% de carga de nanosílica. Observa-se a superfície da parte que sofreu fratura. Não foi possível encontrar aglomerados de nanosílica nesta amostra por esta técnica.....	86
Figura 90 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 5%-34, com 5% de carga de nanosílica. Observa-se que os aglomerados de nanosílica encontram-se espalhados pela amostra, iniciando trincas curtas.....	86
Figura 91 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 20 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 2%-54, com 1% de carga de nanosílica. Esta amostra obteve baixo alongamento. Esta partícula no interior da cavidade é aglomerado de nanosílica.	87
Figura 92 – Espectroscopia de Raios X da partícula presente na Figura 91, amostra 2%-54, com 1% de carga de nanosílica. Este teor de zinco provavelmente veio do agente fluxante, estearato de zinco.....	87
Figura 93 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 50 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 5%-34, com 5% de carga de nanosílica. Observa-se que os aglomerados de nanosílica encontram-se espalhados pela amostra, iniciando trincas curtas.....	88
Figura 94 – Espectroscopia de Raios X das partículas da Figura 93, amostra 5%-34, com 5% de carga de nanosílica.....	88
Figura 95 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 μm , da amostra 5%-44, com 5% de nanosílica. Esta amostra apresentou alongamento alto e boa homogeneidade de distribuição de carga.....	89
Figura 96 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 μm , da amostra 5%-44, com 5% de nanosílica. Apresenta a partícula aglomerada de nanosílica.	89
Figura 97 – Espectroscopia da partícula presente na Figura 96, amostra 5%-44, com 5% de nanosílica.	90
Figura 98 – Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm , da amostra 5%-39, com 5% de nanosílica. Esta amostra obteve baixo alongamento. Estes particulados são aglomerados de nanosílica.	90
Figura 99 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 7%-47, com 6% de carga de nanosílica. Observa-se que os aglomerados de nanosílica encontram-se espalhados pela amostra, iniciando trincas curtas.....	91
Figura 100 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 7%-36, com 6% de carga de nanosílica. Observa-se que todas as trincas foram influenciadas pelo aglomerado de nanosílica centralizado.....	91
Figura 101 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de nanosílica presente na Figura 100.....	92
Figura 102 – Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 2 mm. Observa-se o aspecto geral da amostra 0%-16 com 0% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 0%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos. Observa-se que as poças de fusão laterais estão se juntando.	92

Figura 103 - Espectroscopia de Raios X de alguns particulados, contaminantes, encontrados na amostra 0%-16 com 0% de carga, da Figura 102.....	93
Figura 104 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 2 mm. Observa-se o aspecto geral da amostra 2%-16, com 1% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 2%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos. Observa-se a formação de pequenas poças de fusão no interior da peça.....	94
Figura 105 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 20 μm . Observa-se a borda de uma das poças de fusão internas da Figura 104, amostra 2%-16, com 1% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 2%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos.	94
Figura 106 - Espectroscopia de Raios X dos particulados presentes na Figura 105, amostra 2%-16, com 1% de carga.	95
Figura 107 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Amostra 5%-15, com 5% de carga, par de soldagem com a amostra 5%-16, cisalhada. Observação de uma micropoça de fusão no interior da área soldada. Contém nanosílica nas bordas (ver Figura 108) e nas partículas homogeneamente espalhadas (ver Figura 109).	95
Figura 108 - Espectroscopia de Raios X da borda da micropoça de fusão da Figura 107.	96
Figura 109 – Espectroscopia de Raios X das partículas presentes na Figura 107.....	96
Figura 110 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 50 μm . Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Observação de uma micropoça de fusão no interior da área soldada.....	97
Figura 111 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 500 μm . Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Observação das bordas da poça de fusão.	98
Figura 112 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 50 μm . Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Bordas da Figura 111. Observa-se que existe concentração de nanosílica no Ponto 2 (ver espectroscopia de Raios X na Figura 113), porém não é possível observar aglomerados. As partículas devem estar bem homogeneizadas nestas ondas de ataque - bordas.	98
Figura 113 – Espectroscopia de Raios X referente ao detalhe da Figura 112.....	99
Figura 114 - Morfologia da poça de fusão da amostra com 6% de nanosílica para um tempo de soldagem de 0,3s.....	105

Índice de tabelas

Tabela 1 - Propriedades térmicas do PA-6 [9] [10]	4
Tabela 2 - Relação de características físicas e psicológicas do som.....	17
Tabela 3 - Propriedades físicas e térmicas do PA6 (grade B260). [8]	24
Tabela 4 – Outras propriedades do PA6 (grade B260). [8].....	25
Tabela 5 - Características físico-químicas das nanopartículas de sílica. [29] [30].....	26
Tabela 6 - Resultados obtidos pelo ensaio de termogravimetria das amostras com 0, 1, 5 e 6% de carga de nanosílica.....	43
Tabela 7 - Secagem das amostras para o DSC. (60°C por 48h à vácuo).	43
Tabela 8 – Resultados obtidos por DSC das propriedades térmicas dos compósitos com 1, 5 e 6% de nanosílica e polímero com 0% de carga.....	50
Tabela 9 - Ensaios de tração dos CPs sem carga, norma ASTM D 638	52
Tabela 10 - Ensaios de tração dos CPs com 1% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 11 - Ensaios de tração dos CPs com 5% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 12 - Ensaios de tração dos CPs com 6% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 13 - Ensaios de tração, CPs condicionados à umidade ambiente, norma ASTM D 638.....	56
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 0 e 1% de carga.	57
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 5 e 6% de carga	58
Tabela 16 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs sem carga.....	60
Tabela 17 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 1% de carga.....	61
Tabela 18 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 5% de carga.....	62
Tabela 19 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 6% de carga.....	63
Tabela 20 - Medição da atenuação acústica e coeficientes de absorção.....	75
Tabela 21 - Áreas soldadas dos CPs sem carga e suas morfologias.....	76
Tabela 22 - Áreas soldadas dos CPs com 1% de carga e suas morfologias.....	77
Tabela 23 - Áreas soldadas dos CPs com 5% de carga e suas morfologias.....	78
Tabela 24 - Áreas soldadas dos CPs com 6% de carga e suas morfologias.....	79
Tabela 25 - Média dos resultados obtidos da Tabela 9 até a Tabela 12.....	102

Índice de equações

1 - Energia	14
2 - Potência	14
3 - Absorção acústica	39
4 - Coeficiente de absorção	39

Lista de abreviaturas e siglas

%A – Porcentagem de nano sílica. Refere-se ao grupo de amostras.

Along - Alongamento (%)

Am. – Código da amostra

BSE – Elétrons retroespelhados

CC – Consome do ensaio de cisalhamento

CF – Consome do ensaio de fratura

CP – Corpo de prova

CPs – Corpos de prova

CS – Consome do ensaio de soldagem

CT – Consome do total

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E - Módulo de elasticidade (N/mm²)

Fmax – Força máxima (N)

LE - Limite de escoamento (N/mm²)

LR - Limite de resistência (N/mm²)

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

NC – Não consome

PA6 – Poliamida 6 (ou Nylon 6)

PC - Pré carga (N)

SE – Elétrons secundários

Tc – Temperatura de cristalização

Tf – Temperatura de fusão

Tg – Temperatura de transição vítreia

TG – Termogravimetria

Vel – Velocidade de deslocamento (mm/min)

Wt% - Porcentagem mássica

Sumário

FICHA CATALOGRÁFICA	i
Agradecimentos	iii
Resumo.....	iv
Abstract	v
Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	xí
Índice de equações.....	xii
Lista de abreviaturas e siglas	xiii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	2
2.1. Poliamida – PA6.....	2
2.1.1. Síntese e produção do PA6	2
2.1.2. Características do PA6	4
Tabela 1 - Propriedades térmicas do PA-6 [9] [10]	4
2.1.3. Aplicações.....	5
2.2. Nanotecnologia	6
2.2.1. Síntese e produção de nanopartículas.....	6
2.3. Soldagem de polímeros.....	7
2.3.1. Colagem.....	7
2.3.2. Fixação mecânica	8
2.3.3. Soldagem por fusão	8
2.3.4. Soldagem por ultrassom	9
2.3.4.1. Equipamento.....	9
2.3.4.2. Módulo gerador	10
2.3.4.3. Conjunto acústico	10
2.3.4.3.1. Conversor.....	10
2.3.4.3.2. Booster.....	10
2.3.4.3.3. Sonotrodo.....	12
2.3.4.4. Controle pneumático.....	13
2.3.4.5. Fixação mecânica.....	13
2.3.4.6. Mecanismo de soldagem por ultrassom.....	14
2.3.5. Soldabilidade.....	15

2.4. Características Básicas do Som	17
Tabela 2 - Relação de características físicas e psicológicas do som.....	17
2.4.1. Modos Vibracionais de Chladni.....	19
2.4.2. Ultrassom.....	22
3. Objetivos.....	23
4. Materiais e Métodos	24
4.1. Materiais.....	24
4.1.1. PA6.....	24
4.1.1.1. Informações do Fabricante do PA6 em pellets.....	24
4.1.1.1.1. Ficha técnica	24
Tabela 3 - Propriedades físicas e térmicas do PA6 (grade B260). [8].....	24
Tabela 4 – Outras propriedades do PA6 (grade B260). [8].....	25
4.1.2. Nanopartículas de sílica.....	25
4.1.2.1. Ficha técnica.....	25
Tabela 5 - Características físico-químicas das nanopartículas de sílica. [29] [30].....	26
4.2. Fabricação dos corpos de prova.....	26
4.2.1. Preparação dos corpos de prova (CP) para soldagem	28
4.3. Caracterização dos corpos de prova.....	29
4.3.1. Termogravimetria - TG	29
4.3.2. DSC	30
4.3.3. Ensaios de tração.....	32
4.4. Dispositivo de soldagem	33
4.4.1. Obtenção dos parâmetros de soldagem	33
4.4.2. Soldagens com parâmetros definidos.....	34
4.5. Ensaios de cisalhamento	34
4.6. Análise acústica	36
4.7. Análise por ultrassom	37
4.7.1. Cálculo do coeficiente de absorção.....	39
4.8. Análise da área soldada.....	39
5. Resultados	41
5.1. Termogravimetria	41
Tabela 6 - Resultados obtidos pelo ensaio de termogravimetria das amostras com 0, 1, 5 e 6% de carga de nanosílica.....	43
5.2. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	43

Tabela 8 – Resultados obtidos por DSC das propriedades térmicas dos compósitos com 1, 5 e 6% de nanosílica e polímero com 0% de carga.....	50
5.3. Ensaios mecânicos	50
5.3.1. Ensaios de tração.....	50
Tabela 9 - Ensaios de tração dos CPs sem carga, norma ASTM D 638	52
Tabela 10 - Ensaios de tração dos CPs com 1% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 11 - Ensaios de tração dos CPs com 5% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 12 - Ensaios de tração dos CPs com 6% de carga, norma ASTM D 638	53
Tabela 13 - Ensaios de tração, CPs condicionados à umidade ambiente, norma ASTM D 638.....	56
5.3.2. Ensaios de Cisalhamento	56
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 0 e 1% de carga.	57
.....	57
Tabela 15 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 5 e 6% de carga	58
.....	58
5.4. Soldagem por ultrassom.....	59
5.4.1. Soldagens para obtenção dos parâmetros	59
Tabela 16 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs sem carga.....	60
Tabela 17 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 1% de carga.....	61
Tabela 18 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 5% de carga.....	62
Tabela 19 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 6% de carga.....	63
5.4.2. Defeitos.....	64
5.4.3. Soldagens com parâmetros definidos.....	65
5.4.4. Análise acústica das soldagens	67
5.4.5. Análise por ultrassom	74
5.4.5.1. Atenuação acústica	74
Tabela 20 - Medição da atenuação acústica e coeficientes de absorção.....	75
5.4.6. Áreas soldadas.....	75
Tabela 21 - Áreas soldadas dos CPs sem carga e suas morfologias.....	76
Tabela 22 - Áreas soldadas dos CPs com 1% de carga e suas morfologias.....	77
Tabela 23 - Áreas soldadas dos CPs com 5% de carga e suas morfologias.....	78

Tabela 24 - Áreas soldadas dos CPs com 6% de carga e suas morfologias.....	79
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	80
5.5.1. Caracterização da nanosílica.....	80
5.5.2. Caracterização da fratura criogênica	82
5.5.3. Caracterização da fratura por tração.....	87
5.5.4. Caracterização da área cisalhada.....	92
6. Discussão e conclusões.....	100
6.1. Caracterização dos materiais	100
6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	100
6.1.2. Termogravimetria.....	101
6.1.3. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)	101
6.1.4. Ensaios de tração.....	102
Tabela 25 - Média dos resultados obtidos da Tabela 9 até a Tabela 12.....	102
6.2. Ensaios de cisalhamento	104
6.3. Soldagens por ultrassom	104
6.3.1. Comparação das áreas soldadas em função dos parâmetros de soldagem e ensaios de cisalhamento.....	104
6.3.2. Avaliação sobre os coeficientes de absorção e resultados acústicos.....	106
6.3.3. Avaliação dos espectrogramas das soldagens e comparação com os resultados das tensões máximas de cisalhamento e com as áreas soldadas.....	107
7. Conclusões	110
8. Sugestões para próximos trabalhos	113
8.1. Estudo da influência dos modos vibracionais na morfologia da soldagem por ultrassom em função do tempo de soldagem	113
9. Referências Bibliográficas	114

1. Introdução

A soldagem por ultrassom é um processo de junção por fusão amplamente aplicado na montagem de plásticos. No início de 1960 a soldagem por ultrassom foi utilizada na fabricação de brinquedos, pelas empresas Mattel e Knickerbocker. Na mesma época, foi introduzida no mercado automotivo, por empresas como a General Motors, para produzir a junção de peças como faróis de seta, fivelas de cinto de segurança, painéis de instrumentos e para-choques. O processo obteve grande sucesso na indústria automobilística e nesta é utilizada até os dias de hoje. No final dos anos 70 o processo foi aplicado também a área médica e mais recente na indústria aeroespacial. Atualmente estudos mostram as vantagens do processo de soldagem por ultrassom aplicado a materiais compósitos de matriz polimérica quando comparada a outros processos de junção por fusão [1].

O motivo para o sucesso deste processo encontra-se na repetitividade, qualidade e principalmente no curto tempo de soldagem requerido – geralmente entre 0,1 e 1 segundos. Entretanto, é preciso ressaltar que as peças a serem soldadas e o processo precisam ser bem adaptados entre si, pois a geometria das peças influencia no processo de soldagem por ultrassom muito mais do que em qualquer outro. As falhas neste processo geralmente se devem à má aplicação dos parâmetros de soldagem, preparação das amostras, bem como a fixação e controle de umidade, e defeitos relacionados à homogeneidade do polímero ou compósito [2].

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Poliamida – PA6

A poliamida 6 (PA6 ou Nylon 6) é um polímero que foi desenvolvido por Paul Schlack [3], numa indústria química alemã chamada IG Farben, a fim de reproduzir as propriedades do Nylon 6,6 sem violar sua patente para produção. O Nylon 6 ganhou patente por volta de 1952 [4], [5].

2.1.1. Síntese e produção do PA6

Diferentemente da maioria das outras poliamidas, o PA6 não é formado por policondensação. A síntese desta poliamida ocorre pela polimerização por abertura de anel. É um tipo de polimerização em cadeia na qual o terminal de um polímero age como um centro reativo. Neste se ligam monômeros cíclicos para formar uma cadeia polimérica maior por meio de propagação iônica [5].

O Nylon 6 é sintetizado a partir da caprolactama, que é um composto orgânico com a fórmula $(CH_2)_5C(O)NH$. Este sólido incolor é uma lactama ou uma amida cíclica do ácido capróico. Aproximadamente 2 bilhões de quilogramas são produzidos anualmente [6].

A caprolactama foi descrita pela primeira vez no final do século XIX, quando foi preparado por ciclização de ácido ϵ -aminocapróico, o produto da hidrólise de caprolactama.

Dada a importância comercial do Nylon-6, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a produção de caprolactama. A maior parte da caprolactama é sintetizada a partir de ciclo-hexanona (1), que é primeiramente convertido para a sua oxima (2). O tratamento deste com ácido oxima induz o rearranjo de Beckmann, descrito na Figura 1 abaixo, para se obter caprolactama (3) [6]:

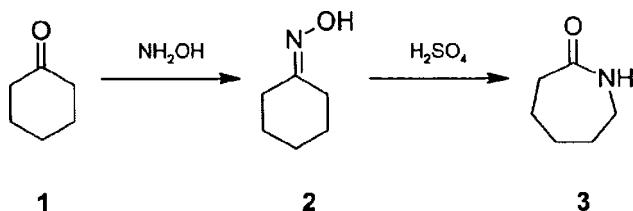


Figura 1 - esquema de produção da caprolactama [6].

O produto imediato do rearranjo do ácido induzido acima é o sal de bissulfato de caprolactama. Este sal é neutralizado com amônia para liberar a lactama livre e cogerar sulfato de amônio. Em práticas de otimização industrial, muita atenção é dirigida para minimizar a produção de sais de amônio. A outra rota principal industrial envolve a formação da oxima de ciclo-hexano, utilizando cloreto de nitrosilo. A vantagem deste método é que o ciclo-hexano é menos caro do que o ciclo-hexanona. Em tempos anteriores, a caprolactama era preparada a partir do tratamento da caprolactona com amônia [6].

A caprolactama tem seis carbonos, portanto, 'Nylon 6'. Quando a caprolactama é aquecida a cerca de 533 K em uma atmosfera inerte de nitrogênio, durante cerca de 4-5 horas, o anel quebra e ocorre a polimerização, ver Figura 2. Em seguida, a massa fundida é passada por fieiras para formar fibras de Nylon 6, e estas fibras serão cortadas para formar os pellets (grãos do polímero) [6].

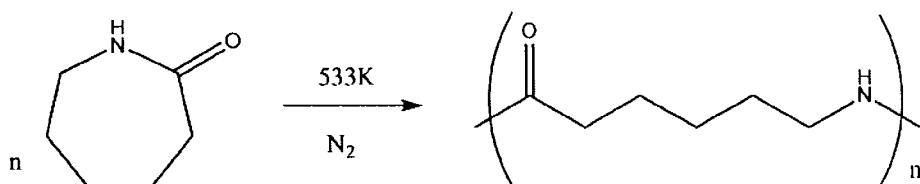


Figura 2 - Polimerização da caprolactama formando o Nylon 6 [6].

Durante a polimerização, a ligação peptídica dentro de cada molécula de caprolactama é quebrada, com os grupos ativos em cada lado re-formando duas novas ligações enquanto o monômero torna-se parte da espinha dorsal do polímero. Ao contrário do Nylon 6,6, em que a direção da ligação da amida inverte a cada ligação, todas as ligações da amida do Nylon 6 permanecem na mesma direção (ver Figura 3). Note a orientação do N em relação ao C em cada ligação de amida). Nylon 6, por

conseguinte, assemelha-se mais aos polipeptídos naturais, pois de fato, a caprolactama poderia se tornar um aminoácido se fosse hidrolisada [5], [6].

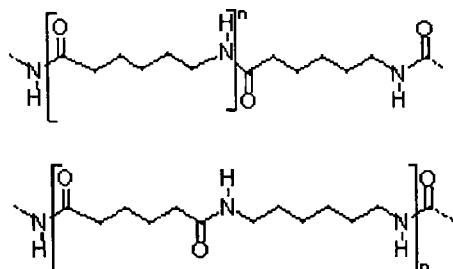


Figura 3 - Nylon 6 (superior) e Nylon 6,6 (inferior) [5].

2.1.2. Características do PA6

A poliamida 6 é muito utilizada na indústria, pois suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas permitem as mais variadas aplicações nos mais diversos ramos da indústria mecânica, elétrica e química. Sua substituição aos metais como materiais estruturais e/ou de construção, onde se leva em consideração leveza, baixo coeficiente de atrito, isolamento elétrico, boas resistências à fadiga e a agentes químicos, o torna vantajoso. [7]

Suas principais características são: excelente resistência ao impacto, boas propriedades mecânicas, boa resistência mecânica até 80°C contínuos, inércia química, facilidade de moldagem. [8] Baixo peso específico ($1,14 \text{ g/cm}^3$), auto-extinguível (com aditivo), permite aditivação, baixo ruído - amortece vibrações e pesos, auto-lubrificante, inerte a ataques biológicos. [7]

Suas propriedades térmicas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades térmicas do PA-6 [9] [10]

Propriedade térmica	Temperatura (°C)
Tg	36 a 52
Tc	60 a 82
Tf	216 a 235

2.1.3. Aplicações

O PA6 é aplicado em uma vasta gama de peças e elementos de máquinas, dos quais requisitam materiais de alta resistência. Dentre eles os mais comuns são: engrenagens, estrelas de alimentação, mancais, buchas, rosca-sem-fim, sapatas e chavetas de laminação de aço, perfis e guias, porcas e parafusos, roldanas de impacto e cames, rodas de carros, chavetas, roletes e calços [11].

Além destes, o PA6 também é amplamente usado no setor de manufatura por ser facilmente transformado em fibras, folhas, filamentos ou cerdas. Suas fibras são predominantemente usadas na carcaça de pneus de caminhões, carros de corrida, e aviões. Porém são menos usados em pneus radiais e estepe (usados em carros populares) devido à alta chance se deformar se o carro ficar parado por muito tempo, formando pontos planos onde o pneu estava em contato com o chão, por fluência, devido à alta carga (peso do carro) e tempo excessivo [12].

É a principal matéria prima utilizada para a fabricação de cordas de violão e linha de pesca, pois possui resistência à abrasão, resiliência e resistência ao desgaste excelentes [12].

É usado na indústria têxtil, pois pode ser tingido à pressão atmosférica e possui um brilho característico maior do que em outros materiais. Continua sendo a principal matéria prima - na forma de blendas, geralmente com poliéster - com ou sem elastômeros, na produção de meias, roupas íntimas femininas e tecidos elásticos, como chiffon e organza [12].

É muito utilizado na indústria de embalagens como filmes finos, tipicamente transparentes, com espessura entre 0,02mm e 0,2mm, e alta resistência [13].

Por ser resistente e relativamente leve também é utilizado na fabricação de paraquedas e balões de hélio estratosféricos, porém nesta segunda aplicação o polímero é reforçado com nano partículas, formando um nano compósito [14].

Aplicações elétricas geralmente incluem soquetes de tomadas e interruptores. Grandes quantidades de PA6 são coextrudadas com polietileno no encapamento de fios e cabos, para utilizar-se das propriedades de barreira do oxigênio do PA6 [12].

2.2. Nanotecnologia

A nanotecnologia refere-se ao estudo, manipulação e emprego de estruturas nanométricas na criação de novos materiais. É considerado nanomaterial o sistema físico que produza diferenças perceptíveis, em comparação com o mesmo sistema macro, e que tenha pelo menos uma dimensão que não exceda 100 nm [15] [16].

É um campo de pesquisa científico relativamente novo, pois ganhou importância significativa no final do século XX e hoje é um dos temas de artigos científicos mais pesquisados [16], [15].

O motivo para tanto interesse nesta área é devido às suas propriedades físicas, químicas e mecânicas diferirem radicalmente das usuais. Os materiais nanométricos produzem um comportamento completamente diferente quando comparados com os mesmos materiais de escala macroscópica, comportamento produzido por fenômenos como o efeito quântico de tamanho, movimento browniano, forças de Van der Waals e eletrostática [16] [17].

A razão para o seu sucesso se deve ao fato de que a produção de amostras se tornou reprodutível, e esta produção com alto grau de homogeneidade é resultado do controle rigoroso sobre os processos de síntese e do grande desenvolvimento de técnicas de caracterização, como microscópios com resolução atômica e aparatos surpreendentes que eram inimagináveis na metade do século XX [15]. Consequentemente, segundo a Lux Capital (USA), o mercado global de nanotecnologia faturou, em 2007, cerca de US\$ 146,4 bilhões [17] e havia várias previsões para o mercado global da nanotecnologia envolvendo a produção e a comercialização de produtos e equipamentos para 2015 de menos de US\$ 1 trilhão (para os menos otimistas) e de US\$ 3,5 trilhões (para os mais otimistas, como é o caso de Josh Wolf, da Lux) [17]. No ano de 2010 mais de 60 países possuíam iniciativas nacionais ligadas ao estudo da nanotecnologia, sendo que o total de investimento global ultrapassava 5 bilhões de dólares [17].

São poucos os negócios no mundo que apresentam números tão elevados. É difícil não se convencer de que a nanotecnologia é - além de uma grande plataforma tecnológica - uma interessante oportunidade para as empresas [17].

2.2.1. Síntese e produção de nanopartículas

Basicamente, as nanoestruturas podem ser feitas de dois modos: “de cima para baixo” (top-down) e “de baixo para cima” (bottom-up) [17].

No top-down parte-se do entendimento e controle do comportamento quântico intramolecular, de moléculas especificamente desenhadas e sintetizadas. Usam-se superfícies para localizá-las e estabilizá-las. Os sistemas são interconectados, partindo-

se de partes atômicas e/ou moleculares. Neste processo aproveita-se da auto-organização, e o sistema avança na direção de sua condição de maior estabilidade [17].

De maneira geral, os processos top-down são realizados em sistemas secos, enquanto que os bottom-up são realizados em meio aquoso ou solvente orgânico [17].

2.3. Soldagem de polímeros

Quando se fala em processos de junção de polímeros, existem dois caminhos a se seguir, onde a característica do material é o argumento principal. Para polímeros termofixos, não é possível utilizar processos que envolvem mudança de temperatura e, portanto mudança de estado físico, visto que, devido à sua estrutura reticulada, o termofixo não amolece e resfria mantendo suas propriedades. Logo, os processos mais adequados a este tipo de polímero são aqueles que não envolvem mudança de temperatura, como a colagem e a fixação mecânica.

Para os polímeros termoplásticos, é possível utilizar processos que envolvem mudança de temperatura, como a soldagem por chapa quente ou ultrassom, já que estes podem ser amolecidos e resfriados, dentro de algumas faixas de temperaturas específicas, mantendo suas propriedades. Além disto, é possível utilizar os processos de junção a frio, de colagem e fixação mecânica, nestes polímeros.

2.3.1. Colagem

O processo de colagem se dá com à utilização de um material adesivo intermediário. O adesivo é definido como uma substância capaz de unir materiais pela aderência em suas superfícies e resistir a separação [18]. O termo adesivo pode ser usado indistintamente com cola, cimento, mucilagem ou pasta [19]. Alguns adjetivos podem ser usados juntamente com a palavra “adesivo” para descrever propriedades baseadas no tipo de forma física da substância, como líquido ou fita adesiva. São usados também para indicar o tipo químico, como adesivo de silicato ou adesivo de resina. Ou também para indicar os tipos de materiais que são usualmente aplicados e as condições necessárias para a sua aplicação [18].

O uso de adesivos oferece muitas vantagens como a possibilidade de serrar, soldar, parafusar, etc. Estas vantagens incluem a habilidade de unir diferentes tipos de materiais, a habilidade de distribuir tensões de forma eficiente na junção, o custo baixo de um processo mecânico simples, a melhoria na estética e design e uma grande flexibilidade de união de designs complexos. Suas desvantagens incluem a falta de estabilidade em temperaturas altas e forças de junção relativamente baixa em objetos grandes com pequenas áreas de superfície de junção [18].

Os adesivos podem ser encontrados em forma natural ou produzidos sinteticamente. O primeiro uso de substâncias adesivas pelos humanos foi por volta de 200.000 anos atrás [20]. Desde então, até o início do século XX, a evolução no uso de adesivos e descobertas foi relativamente gradual. Apenas no último século, o desenvolvimento de adesivos sintéticos foi acelerado rapidamente, e inovações neste campo continuam até os dias de hoje.

2.3.2. Fixação mecânica

Na fixação mecânica, a união se dá por meio de um encaixe entre dois polímeros com características mecânicas diferentes. A peça que deverá ser encaixada na outra precisa ser menos rígida que a outra (por característica do material, ou por encaixes de secções pequenas, como a tampa de controles remotos) para que possa se deformar durante o encaixe e voltar à sua posição original após o encaixe, mantendo as peças unidas.

2.3.3. Soldagem por fusão

A soldagem por fusão é possível em polímeros termoplásticos. Ocorre com o aquecimento das faces a serem unidas através de uma fonte externa ou interna. O aquecimento é feito até o amolecimento da junta. Após o aquecimento as peças são unidas com pressão até o resfriamento. Como exemplo deste tipo de processo tem-se a soldagem por chapa quente e a soldagem por ultrassom.

2.3.4. Soldagem por ultrassom

A soldagem por ultrassom é um processo de soldagem que funciona basicamente através da aplicação localizada de frequências altas de vibração acústica às peças fixadas sob pressão. Sob os parâmetros corretos de setup do equipamento de soldagem, característicos para cada tipo de material, a vibração acústica aplicada é capaz de fundir a junta das peças e uni-las.

2.3.4.1. Equipamento

Os sistemas de soldagem por ultrassom possuem basicamente um gerador, que produz altas frequências, geralmente entre 20 a 40 kHz; um booster; um sonotrodo; um conversor e alguns controles pneumáticos, conforme apresentados na Figura 4. O conversor, o booster e o sonotrodo formam um acoplamento chamado de conjunto acústico. O equipamento de ultrassom será descrito nos próximos itens.

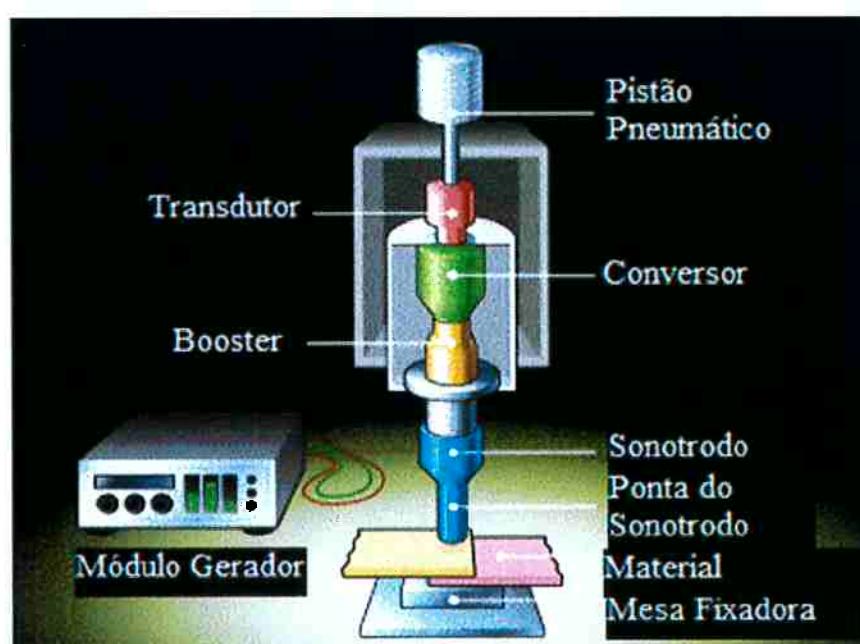


Figura 4 - Diagrama do mecanismo de funcionamento da soldagem por ultrassom [21]

2.3.4.2. Módulo gerador

O módulo gerador é o responsável por transformar a energia elétrica de baixa frequência (60Hz) e tensão de 220V que é obtida na rede elétrica convencional, em energia elétrica de alta frequência (20 kHz) e tensão de 600V conforme a Figura 4 acima. A energia elétrica, nesta nova configuração, é transmitida para o atuador.

2.3.4.3. Conjunto acústico

O conjunto acústico consiste em três componentes: conversor, booster e sonotrodo. Estes componentes possuem características próprias e serão descritos individualmente.

2.3.4.3.1. Conversor

O conversor é o responsável por converter a energia elétrica recebida do módulo gerador em vibração mecânica (20 kHz). O coração do conversor é um elemento electroestritivo feito de titanato zirconato de chumbo que se expande e contrai em sua frequência de ressonância natural quando é excitado por energia elétrica. O elemento electroestritivo é muito eficiente e a conversão da energia elétrica para mecânica é superior a 90% [22].

2.3.4.3.2. Booster

O booster é o elemento do conjunto acústico, montado entre o conversor e o sonotrodo, capaz de ajustar a amplitude de vibração aplicada ao sonotrodo. Pode ser feito de liga de alumínio ou de titânio [23].

O sucesso da soldagem por ultrassom depende dos parâmetros de força, tempo de soldagem e fator de velocidade para obter o nível de energia correto. O fator de velocidade é obtido pela combinação dos booster e sonotrodo corretos para fornecer a amplitude ótima para o tipo de polímero, dimensões das partes e tipo de montagem. Como é tecnicamente impraticável projetar o sonotrodo com a amplitude ideal, por causa da sua forma, os boosters são utilizados tanto para aumentar (boosters amplificadores) quanto para diminuir (boosters redutores) a amplitude total a fim de transmitir a energia requerida à interface de junção [23].

Para fornecer a mudança na amplitude o booster possui diferentes diâmetros superior (face acoplada ao conversor) e inferior (face acoplada ao sonotrodo) e diferentes massas superior e inferior ao centro, ou ponto nodal. Estas regiões estão apresentadas na Figura 5 [23].

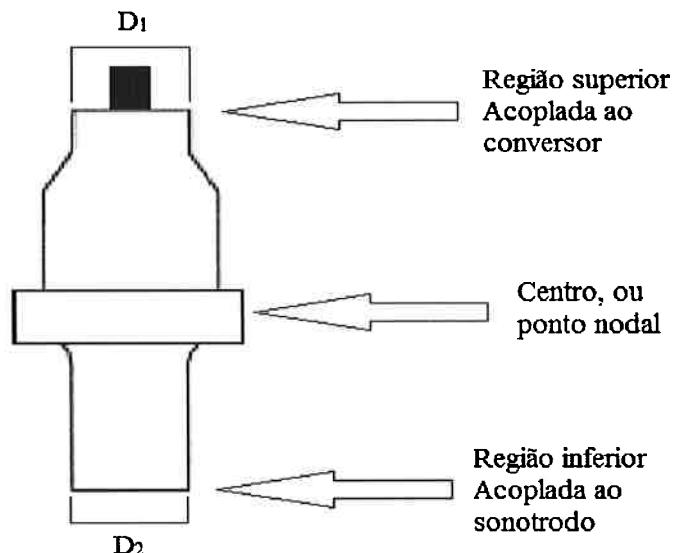


Figura 5 - Esquema do booster. [23]

Um booster amplificador possui menor massa na face inferior, acoplada ao sonotrodo, enquanto um booster redutor possui maior massa nesta face [23].

O booster é acoplado ao conversor na região do seu ponto nodal, para fornecer um suporte rígido ao conjunto acústico [23].

A Branson Ultrasonics Corporation fornece boosters (para conversores de 20kHz) com razões de amplificação de 1:0,6 até 1:2 em liga de alumínio e de 1:0,6 até 1:2,5 em liga de titânio [23].

Para calcular a amplitude total do conjunto acústico basta multiplicar a amplitude do conversor pelo ganho do booster e o ganho do sonotrodo. A Figura 6 exemplifica o cálculo da amplitude total. No exemplo, o conversor possui amplitude de 20 μm , o booster possui um ganho equivalente a 2 (ou seja, razão de amplificação de 1:2) e o sonotrodo possui um ganho equivalente a 3. Logo, a amplitude total equivale a 120 μm [23].

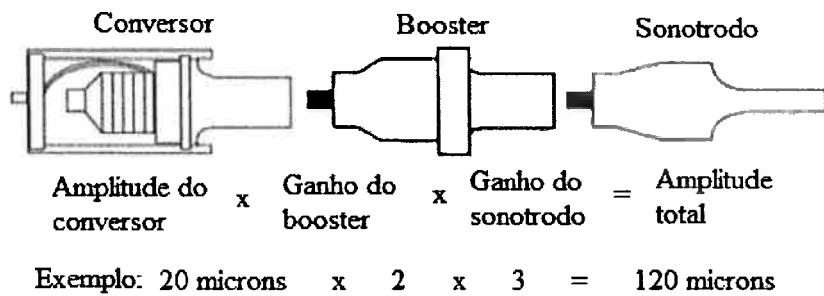


Figura 6 - Exemplo de cálculo da amplitude total. [23]

2.3.4.3.3. Sonotrodo

O sonotrodo transfere a energia mecânica de vibração do conversor (com ou sem booster) para a peça que será unida. Além disso, ele mantém uma pressão definida sobre a peça para formar a junção uma vez que a superfície de contato das peças foi fundida [22].

Quando o sonotrodo vibra em sua frequência natural, suas duas extremidades se movimentam em sentidos opostos, na mesma direção, aumentando e diminuindo o sonotrodo. O centro, ou ponto nodal, do sonotrodo não sofre nenhum movimento longitudinal, porém sofre a maior concentração de esforços [22].

A amplitude do sonotrodo é medida a partir do deslocamento máximo de sua face. A amplitude só pode ser aumentada com mudanças geométricas e de massa, alterando as áreas da face do sonotrodo e da região de acoplamento com o booster (ou conversor), e alterando as massas e distribuição em cada lado, referente ao ponto nodal. Ver esquema do sonotrodo na Figura 7. Ou pode ser mudada alterando-se a amplitude do conversor [22]. A razão entre a amplitude de saída e a de entrada é chamada ganho. A amplitude requerida do sonotrodo depende do tipo de plástico, tipo de operação (soldagem, empilhamento, etc.), geometria das peças e geometria da junta [22].

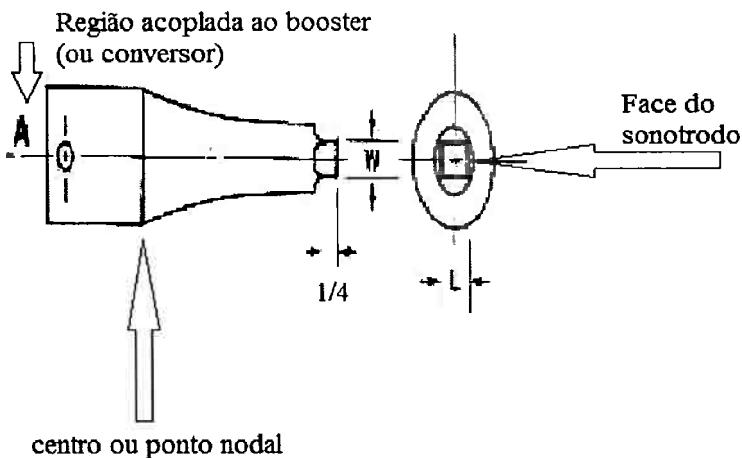


Figura 7 - Esquema do sonotrodo. [22]

Os sonotrodos costumam ser feitos em ligas de titânio e ligas de alumínio, pois estas possuem as melhores propriedades acústicas das ligas de alta resistência.

Existem diversos tipos de sonotrodos. Eles diferem no tipo de geometria aplicada e no ganho desejado [22].

2.3.4.4. Controle pneumático

O controle pneumático é feito por um atuador, que consiste em uma base, uma coluna e uma estrutura rígida, onde está localizado o conjunto acústico, como demonstra a Figura 4 acima. No atuador, um mecanismo de cabeçote é acionado pneumaticamente, e pode rebaixar ou suspender o conjunto acústico. Outros mecanismos do atuador podem controlar a exposição à onda emitida em função do tempo, aplicando certa pressão pré-determinada e rebaixando e suspendendo o conjunto automaticamente.

2.3.4.5. Fixação mecânica

A fixação é feita por placas rígidas fixadoras, com geometrias apropriadas para acoplar os corpos de prova a serem soldados, e são fixadas por parafusos com o auxílio de um torquímetro, com torque de 40 Nm, para que o conjunto esteja bem fixado e possua uma pressão uniforme. A Figura 8 ilustra o conjunto fixado.

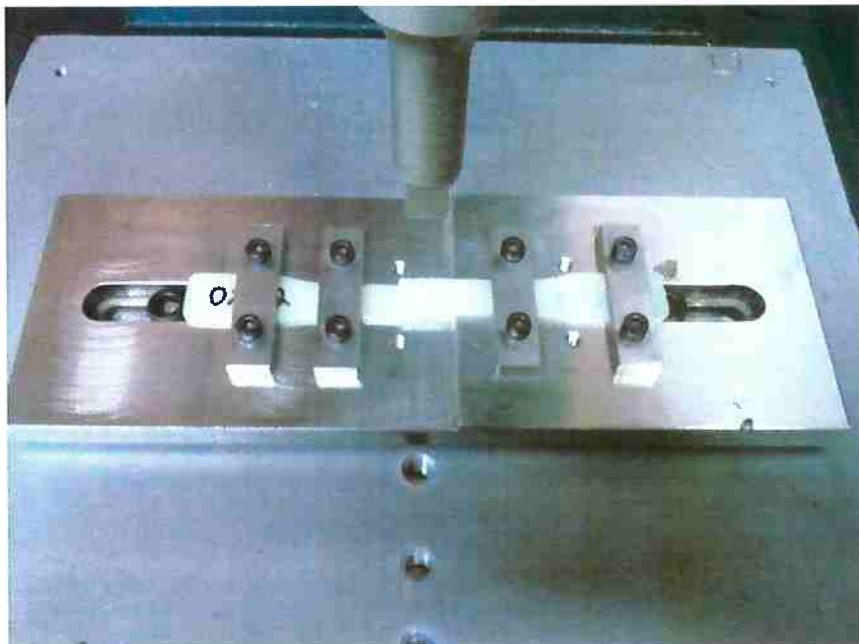


Figura 8 - Fixação dos corpos de prova no equipamento de soldagem.

2.3.4.6. Mecanismo de soldagem por ultrassom

A soldagem por ultrassom é regida pela equação 1, onde E = energia de soldagem, P = potência, e t = tempo. A potência é função da força vezes a velocidade, equação 2. A força é derivada da pressão de soldagem e da velocidade de queda do conjunto acústico, controlada pelo atuador. E a velocidade é derivada da frequência e amplitude [24].

$$1 \quad E = P * t$$

$$2 \quad P = F * v$$

A amplitude é a distância máxima alcançada pela face do sonotrodo em contato com a peça. Observe a ilustração da Figura 9. A frequência é a velocidade em que a face do sonotrodo completa 1 período, que é o caminho que a face do sonotrodo percorre o trecho 1231 da Figura 9, sendo o ponto 1 a posição inicial da face do sonotrodo.

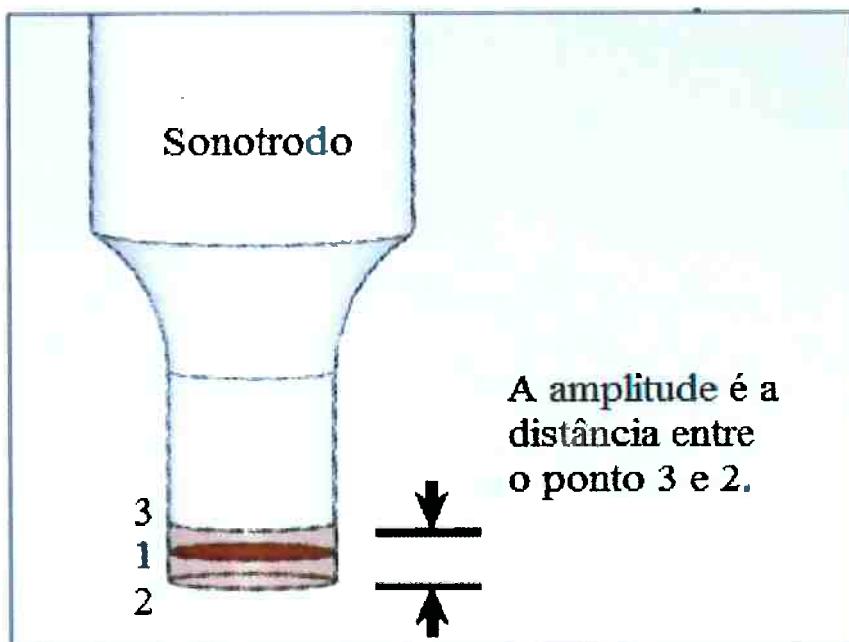


Figura 9 - Ilustração da amplitude [24].

A elevação térmica na região da solda é produzida pela absorção das vibrações mecânicas, reflexão da vibração na região da solda e fricção da superfície [25]. A soma da absorção e reflexões da vibração é a atenuação acústica do material.

2.3.5. Soldabilidade

O termo soldabilidade é utilizado genericamente para se falar da facilidade de soldagem de um material por um determinado processo.

Para se falar da soldabilidade de polímeros é necessário entender como a sua estrutura e outros fatores afetam o processo. Como já foi dito anteriormente, o grupo de polímeros que soldam, por processos que envolvem elevação da temperatura, são os termoplásticos. Dentre estes, o tipo de estrutura polimérica é responsável por afetar diretamente suas propriedades térmicas, onde:

- Os que possuem estrutura amorfa possuem um arranjo molecular randômico. Possuem uma região ampla de Tg que permite que o material amoleça gradativamente, funda e escoe sem solidificar prematuramente. Estes materiais geralmente são muito eficientes na transmissão de vibrações ultrassônicas até a interface de soldagem, onde

as ondas irão refletir parcialmente. Sua soldagem por ultrassom é considerada fácil, e existe uma ampla variedade de combinações de força/amplitude [26].

- Os semicristalinos são caracterizados por regiões com arranjos moleculares ordenados. Possuem picos bem definidos de Tm e resolidificação. Suas moléculas, no estado sólido, possuem forma de mola que absorvem internamente uma porcentagem de vibrações mecânicas agudas, fazendo com que a transmissão de energia ultrassônica para a interface de soldagem seja mais difícil. Por esta razão, amplitudes altas são geralmente requeridas. Os picos definidos de fusão são resultado de uma alta exigência de energia, necessária para quebrar a estrutura semicristalina e permitir a fluênciça do material. Uma vez que o material fundido deixa a região aquecida pelo ultrassom, esta porção solidifica rápido, com apenas pequenas reduções de temperatura. Esta característica exige uma atenção especial nos parâmetros (amplitude, geometria de junta, contato com o sonotrodo, espessura das peças, e pressão de soldagem) para se obter resultados bem sucedidos [26].

Quanto maior for à temperatura de fusão do polímero, maior será a energia requerida para a soldagem. Geralmente, quanto maior for o módulo de elasticidade, melhor será a capacidade de transmissão de energia ultrassônica para a interface de junção [26].

As partes precisam estar secas, para evitar defeitos provenientes da umidade superficial, como bolhas formadas pela evaporação da água. Deve-se levar em consideração que nylons 100% secos costumam ser quebradiços, e isto deve ser evitado. Além disso, uma pequena porção de umidade pode ser benéfico na eliminação de sobre-tensão, que pode causar craqueamento [26].

2.4. Características Básicas do Som

A banda das frequências audíveis varia entre 16 e 20.000 Hz. Alguns consideram os limites 20 e 20000 Hz e outros 20 e 16000 Hz. Os sons com frequências acima de 20000 Hz são chamados de ultrassons (terremotos, vento, aviões a jato) e abaixo de 16 Hz de infrassons (equipamentos eletrônicos, brocas). Dentre as frequências audíveis considera-se como baixa frequência – até a volta de 256 Hz, as médias frequências – de 256 Hz a 1024 Hz e as altas frequências de 1024 a 20000 Hz. A nota dó central, por exemplo, possui uma frequência de 256 Hz, a música esta compreendida entre 50 e 10000 Hz, os instrumentos musicais estão compreendidos na faixa audível de 50 a 10000 Hz e a voz humana entre 170 e 4000 Hz. É tradicional classificar como as principais características de um som a altura, a intensidade e o timbre. A rigor esta classificação não é suficiente, dado que mistura características psicológicas como altura e timbre, com físicas, a intensidade. Assim, primeiramente é necessário distinguir características psicológicas e físicas.

Tabela 2 - Relação de características físicas e psicológicas do som.

Físicas	Psicológicas
Frequência	Altura
Intensidade	Sensação de intensidade
Espectro	Timbre

Podemos definir frequência como o número de ciclos por segundo de um dado movimento periódico e intensidade como a potência radiada pela fonte sonora. O som puro é constituído de uma única frequência. No entanto, os sons puros precisam ser gerados em aparelhos eletrônicos, não há nenhum instrumento musical que os produza. Opostamente, os sons musicais, sons estes gerados por instrumentos musicais, são constituídos por mais de uma frequência.

Cada uma das frequências que constitui o som denomina-se parcial harmônico (ditos harmônicos) e parcial não harmônico, dependendo de sua relação com a frequência fundamental. Ospcionais gerados por um instrumento são os ingredientes

fundamentais de sua sonoridade e timbre. A Figura 10 apresenta o mecanismo de soma de ondas acústicas.

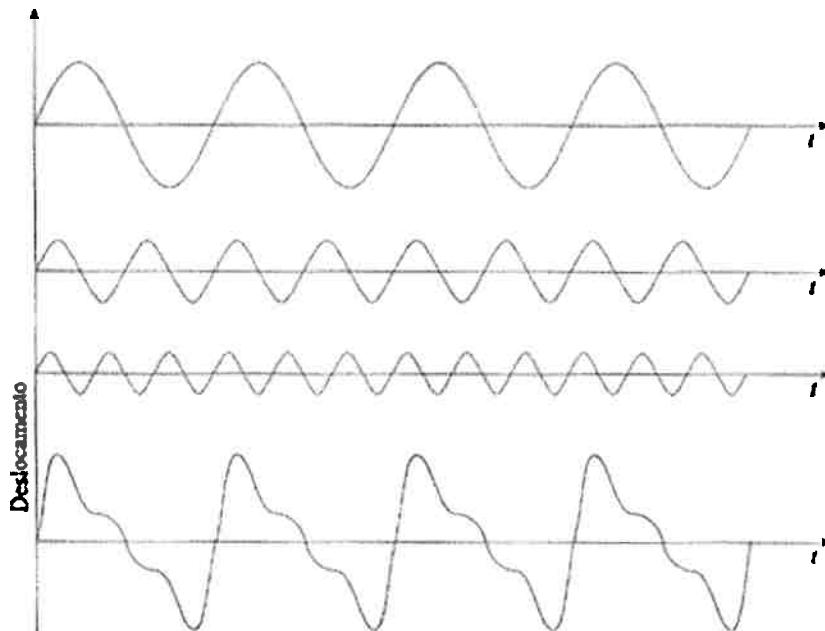


Figura 10 – Mecanismo de soma de ondas acústicas.

Um som musical é um sinal que contém um grande número de informação, da qual o nosso ouvido tem a capacidade de extrair seletivamente o que lhe interessa. Além da sensação de altura, sensação de intensidade e timbre, percebemos também se o som é liso ou com vibrato, as alterações de intensidade e timbre (evolução no tempo), tipo de ataque, apreciação do som como um todo musical e identificação do instrumento, tamanho e as características do meio ambiente onde o som é produzido.

Naturalmente, a percepção e identificação correta de algumas destas características dependem do treino, da experiência e da cultura musical do ouvinte. Isto porque percebemos o som como um todo, ou seja, com a combinação complexa de suas várias características. É muito importante conhecer como o som se comporta no tempo, ou seja, como ele surge, existe e se extingue. Aos momentos da vida do som associamos três períodos que estão apresentados na Figura 11:

- 1) transitório de ataque – corresponde a passagem do silêncio ao som;
- 2) transitório de extinção ou “decay” - período em que o som se extingue;

3) período de estabilidade ou “sustain” - período entre os dois anteriores.

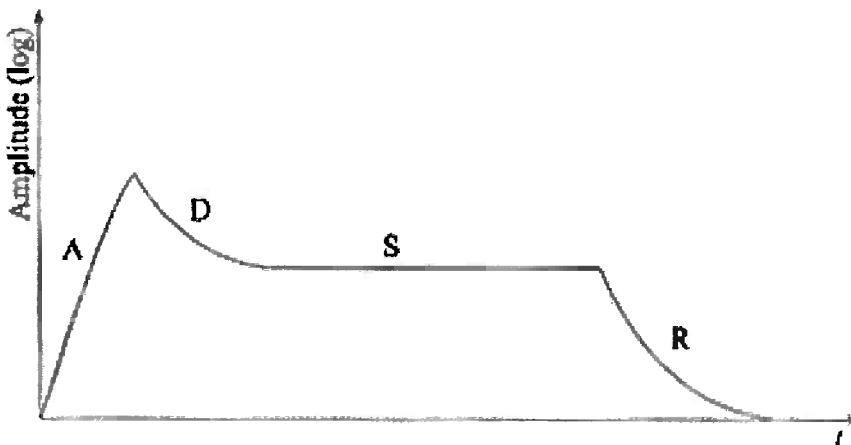


Figura 11 - Comportamento genérico da amplitude sonora em função do tempo. Períodos que compõem a existência do som, transitório de ataque (A), primeiro decay (D), decay final (R) – regime transitório e sustain (S) – regime permanente.

Nos instrumentos em que a excitação é permanente, existe regime transitório e regime permanente; já os instrumentos com de excitação localizada no tempo, como é o caso do prato de bateria, em rigor não se pode falar de regime permanente, pois todo o som é transitório desde que começa até que acaba. O perfil de cada regime pode também variar de instrumento para instrumento e depende do modo de execução entre outros fatores.

2.4.1. Modos Vibracionais de Chladni



Ernst F F Chladni

Ernst F. Chladni (1756-1827) inventou um importante processo de observação dos modos vibratórios em corpos sólidos, hoje conhecido como figuras de Chladni. Estas figuras eram obtidas espalhando areia fina sobre a superfície a estudar, que posta em vibração definia certas figuras que correspondiam às linhas nodais. [27] Em 1787, Chladni publicou em Leipzig: *Entdeckungen über die theorie des klanges* em que pela primeira vez aparecem ilustrações com as referidas figuras obtidas com areia. Em

1802 publicou o tratado *Die Akustik*, em que dá conta das suas várias investigações sobre o som. Para além das figuras, Chladni estudou as vibrações longitudinais, transversais e torcionais de cordas, varas e placas. Inventou também dois instrumentos, o *euphonium* em 1790 e o *clavizylinder* em 1800, ambos variantes da harmônica de vidro. [27]

Chladni fez descobertas muito importantes sobre a vibração das cordas, das barras e das placas, como por exemplo, a demonstração da existência de ondas longitudinais nas barras. Viajou através da Europa tocando os seus instrumentos e fazendo demonstrações das suas experiências em instituições, e para individualidades como Goethe, Laplace, Napoleão. [27] Em 1808, sob o patrocínio de Laplace mostrou a Napoleão Bonaparte os instrumentos que inventou assim como o método das figuras. Napoleão ficou de tal modo impressionado que deu a Chladni a quantia de 6000 francos para ele preparar um tradução francesa do tratado alemão sobre acústica, o que veio a verificar em 1809: *Traité d' Acoustique, Paris, Coucier*. As suas experiências impressionaram também a Academia Francesa que instituiu um premio a quem desse uma explicação satisfatória das suas figuras e do movimento das superfícies elásticas. [27] Contrastando com outros tratados de acústica da mesma época, Chladni praticamente não utilizava matemática. A Figura 12 ilustra o experimento de Chladni e a Figura 13 apresenta alguns modos vibracionais.



Figura 12 – Ilustração do experimento de Chladni: placa de metal quadrada, apoiada sobre um suporte, afixada por um parafuso central, excitada com um arco de violino. A indução dos modos pode ser realizada com o dedo indicador, ou seja, com o dedo amortece-se a vibração em pontos adequados. [27]

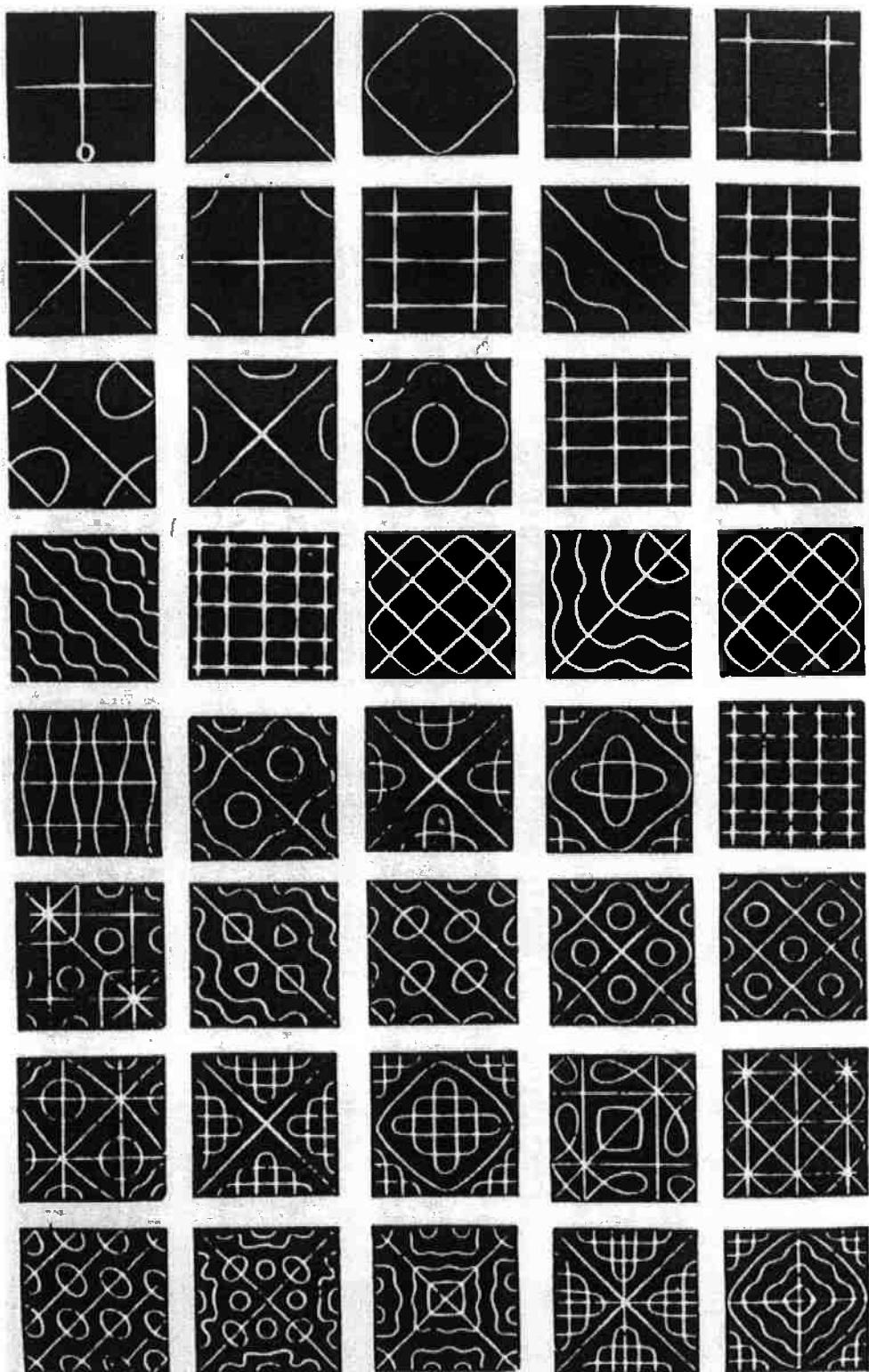


Figura 13 - Alguns modos vibracionais de Chladni. [28]

2.4.2. Ultrassom

É considerado onda ultrassônica quando sua frequência está acima de 18kHz. Este valor é aproximadamente o limite audível humano.

Quando o som viaja em um meio sua intensidade diminui com a distância. Isto se deve basicamente a duas causas: espalhamento e absorção. A combinação destas duas causas chama-se atenuação acústica [29]. O espalhamento é a reflexão do som em direções diferentes da sua direção original de propagação, enquanto a absorção é a conversão da energia do som em outras formas de energia [30]. A atenuação do ultrassom é a taxa de decaimento da onda enquanto ela propaga pelo meio [30].

Em sólidos, as ondas podem propagar, basicamente, em quatro modos principais, baseados na oscilação das partículas. O som pode propagar em ondas longitudinais, ondas transversais (ou de cisalhamento), ondas superficiais e em materiais muito finos, ondas placa [30].

3. Objetivos

O trabalho procura comparar as propriedades mecânicas presentes em cada grupo de amostra com os resultados de análise acústica e morfológica.

O objetivo deste trabalho é descrever, a partir destas comparações, como a incorporação de nanosílica em poliamida 6 influi na soldabilidade por ultrassom.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. PA6

4.1.1.1. Informações do Fabricante do PA6 em pellets

Foi utilizado o PA6 cedido pela universidade para este estudo com grade B260, que de acordo com o fabricante é uma poliamida padrão de baixa viscosidade destinada à moldagem por injeção [8].

4.1.1.1.1. Ficha técnica

As seguintes propriedades listadas a seguir na Tabela 3 e na Tabela 4 referem-se a condição de temperatura ambiente a 23°C.

Tabela 3 - Propriedades físicas e térmicas do PA6 (grade B260). [8]

<u>Físicas:</u>	<u>B 260</u>	<u>Unidade:</u>	<u>Norma ASTM:</u>
Peso Específico	1,14	g/cm ³	D792
Absorção de umidade (24h)	1,3	%	D570
<hr/>			
<u>Térmicas:</u>	<u>B 260</u>	<u>Unidade:</u>	<u>Norma ASTM:</u>
Temperatura de fusão	214-220	°C	-
Resistência ao calor contínuo	80	°C	-
Temperatura de deformação sob carga 1,82 MPa	65	°C	D648
Temperatura de deformação sob carga 0,46 MPa	170	°C	D648
Coeficiente dilatação linear	7,0x10 ⁻⁵	cm/cm°C	D696
Índice de fluidez 235°C – 2160g	20 – 35	g/10min	D1238

Tabela 4 – Outras propriedades do PA6 (grade B260). [8]

<u>Mecânicas:</u>	<u>B 260</u>	<u>Unidade:</u>	<u>Norma ASTM:</u>
Resistência à tração	s 75	MPa	D638
Módulo à tração	s 2900	MPa	D638
Alongamento na ruptura	s 50	%	D638
Resistência à flexão	s 100	MPa	D790
Módulo de flexão	s 2800	MPa	D790
Dureza Rockwell	s 120	Escala R	D785
Resistência ao impacto Izod-CP entalhado	s 50	J/m	D256
<hr/>			
<u>Elétricas:</u>	<u>B 260</u>	<u>Unidade:</u>	<u>Norma ASTM:</u>
Resistividade volumétrica	10^{15}	ohm/cm	D257
Rigidez dielétrica	18	KV/mm	D149
<hr/>			
<u>FLAMABILIDADE UL 94</u>	V ₂	1,6mm	-
<u>CONTRACÃO NA MOLDAGEM</u>	1,2-1,6	%	D955

S - corpo de prova seco (0,2% umidade)

C - corpo de prova condicionado (2,0% umidade)

4.1.2. Nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica usadas cedidas pela universidade para este estudo são constituídas por sílica pirogênica hidrofílica [31].

4.1.2.1. Ficha técnica

Os dados fornecidos estão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - Características físico-químicas das nanopartículas de sílica. [31] [32]

Propriedades e método de teste	Unidade	Valor
Área superficial específica (BET)	m ² /g	200 ± 25
Tamanho de partícula médio	nm	12
Densidade compactada (DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983)	g/l	Aprox. 50
Umidade	% em peso	≤ 1,5
Perda ao fogo 2h a 1000°C, baseado num material secado por 2h a 105°C	% em peso	≤ 1,0
pH em dispersão de 4%		3.7 - 4.7
Teor de SiO ₂	% em peso	≥ 99,8

4.2. Fabricação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram confeccionados no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O PA6 em pellets foi moído no moinho de facas, após resfriamento a temperatura do nitrogênio líquido, para evitar a fusão do polímero, aumentar a dureza e deste modo torná-lo frágil. A finalidade da moagem foi para poder refazer os pellets, com e sem adição de carga, por extrusão, numa granulometria de 1 mm, para possibilitar a injeção.

Após a moagem, o pó obtido foi colocado para secar por 2 dias, em estufa sem vácuo, por 70°C. Em paralelo, a nanosílica também foi colocada para secar, em estufa a vácuo, por 100°C, pelo mesmo tempo. Em seguida foi feita a extrusão.

Foram extrudados 4 grupos de amostras com cargas de nanosílica diferentes - 0%, 1%, 5% e 6% em peso de nanosílica, e o restante em pellets de PA6. A mistura das amostras com carga foi feita mecanicamente, e houve adição de 1% de um auxiliar de

fluxo (estearato de zinco). Em seguida as amostras foram cortadas em pellets novamente.

O mesmo procedimento de secagem do pó foi utilizado para secar os pellets extrudados, porém, em estufa sem vácuo a 70°C. Após a secagem foi feita a injeção.

Antes de fazer a injeção das amostras, foi feita uma limpeza da injetora injetando-se PP puro para retirar os resíduos. A limpeza acabou quando o polímero foi expulso da injetora na sua cor original, translúcido. Após a limpeza, as primeiras injeções de PA6 foram descartadas até que sua cor saísse uniforme. A injeção foi feita na máquina injetora DEMAG Ergotech pro 35-115, com os seguintes parâmetros:

- I. Zonas de temperatura
 - i. 220°C
 - ii. 230°C
 - iii. 235°C
 - iv. 235°C
- II. Temperatura do molde = 45°C
- III. Pressão de injeção = 90 bar
- IV. Velocidade de injeção = 35 mm/s
- V. Pressão de recalque = 60 bar
- VI. Tempo de recalque = 6s
- VII. Contra-pressão = 30 bar
- VIII. Tempo de resfriamento = 15 s

Observação: as temperaturas i a iii são temperaturas do cilindro de injeção. A temperatura iv é temperatura do bico de injeção.

Logo após a injeção, os corpos de prova foram armazenados em recipientes herméticos, em local fresco e ao abrigo da luz, por 2 dias.

Foi possível fabricar 40 CPs do PA6 sem adição de carga, 58 CPs do PA6 com 1% de carga, 48 CPs do PA6 com 5% de carga e 47 CPs do PA6 com 6% de carga. Em seguida, os CPs foram separados em função da sua utilização, levando-se em consideração os ensaios que são destrutivos, os que não são, e os que podem ser reaproveitados de outros ensaios. A soldagem por ultrassom consome CPs do total e estes serão utilizados para análise acústica do campo audível, ensaios de cisalhamento, e

em seguida, cálculo de áreas soldadas. Os ensaios de tração utilizarão novos CPs, e em seguida estes serão analisados por MEV, morfologia de fratura. Os ensaios de fratura criogênica utilizarão CPs novos e em seguida estes serão analisados por MEV. As análises térmicas (DSC e TG) utilizarão apenas 1 CP de cada tipo, pois suas amostras são compostas por pequenas frações dos CPs. As análises por ultrassom consomem novos CPs.

4.2.1. Preparação dos corpos de prova (CP) para soldagem

Os corpos de prova foram cortados segundo a Figura 14. O lado esquerdo do corpo de prova possui 95mm e o direito 70mm. Os adesivos presentes na figura foram presos no molde para facilitar a marcação do corte, e consequentemente obter maior precisão. 120 corpos de prova foram cortados, com serra de arco para metal, à mão, para obter um corte fino e porque as serras de corte rápido (como serra de fita e serras rotativas) poderiam fundir a superfície de corte. A precisão média exigida foi de ± 1 mm.

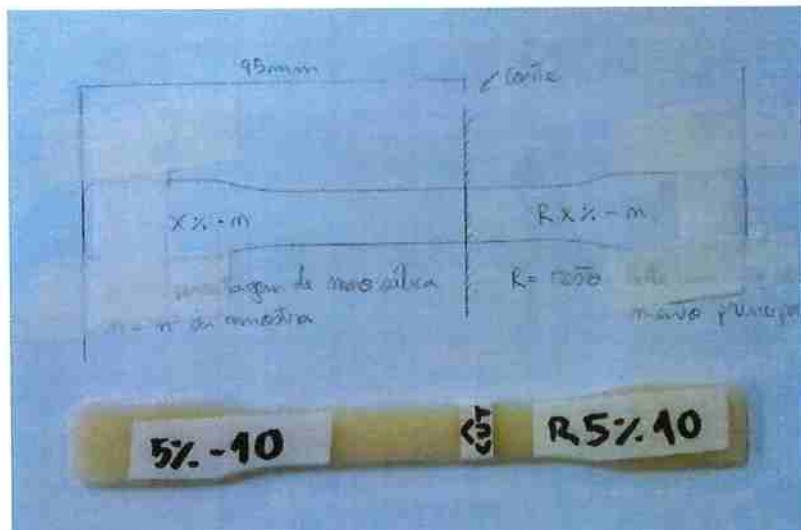


Figura 14 - Esquema do corte dos corpos de prova injetados para a preparação dos corpos de prova de soldagem.

Cada grupo de porcentagem de carga (0%, 1%, 5% e 6%) possui 30 corpos de prova, totalizando 120. Cada CP cortado forneceu 2 partes diferentes, onde a maior (95 mm) foi utilizada para as soldagens principais (soldagens com parâmetros definidos) e a menor (70 mm) foi utilizada para o estudo dos parâmetros, varrendo-os em função dos

defeitos e dos resultados obtidos. Após a varredura de parâmetros, foi escolhido um grupo de parâmetros para aplicar aos corpos de prova principais.

Após o corte de todos os CPs, suas superfícies foram vistoriadas a fim de retirar possíveis rebarbas e avaliar a precisão de corte.

Os CPs precisam estar secos para que a soldagem ocorra sem falhas provenientes da umidade presente na superfície e porque a carga é higroscópica. Portanto, antes de se iniciar as soldagens todo o material foi armazenado em estufa sem vácuo, a 60°C por no mínimo 48h. Após iniciados os ensaios, as amostras foram mantidas na estufa nesta mesma temperatura, e só eram retiradas as que seriam soldadas imediatamente.

4.3. Caracterização dos corpos de prova

4.3.1. Termogravimetria - TG

As amostras coletadas para este ensaio foram preparadas por raspagem do corpo de prova injetado com estilete e por cortes muito finos com formão. Foi coletado aproximadamente 10mg de material com granulometria de 1 mm para cada ensaio.

Os ensaios de termogravimetria foram realizados com o principal interesse de verificar a fração de nanosílica presente no compósito e a temperatura de degradação de cada grupo. A temperatura de degradação é a temperatura, a partir da qual, o material começa a perder massa considerável.

O ensaio consiste em aquecer o material com massa inicial conhecida, temperatura inicial ambiente, com taxa de aquecimento constante e em atmosfera de nitrogênio, até uma temperatura final suficiente para eliminar todo o polímero na forma de gás.

As 4 amostras foram ensaiadas por termogravimetria com os seguintes parâmetros:

- Taxa de aquecimento: 10 °C/min
- Temperatura inicial: 24 °C (ambiente)

- Temperatura final: 1000 °C
- Atmosfera: Nitrogênio

O resultado fornece um gráfico com 2 curvas, sendo 1 rampa de aquecimento e a outra curva de variação de massa por tempo.

Para medir a temperatura de degradação, basta observar no gráfico o ponto em que a massa começa a ser reduzida consideravelmente, ou seja, a inclinação da curva aumenta, com concavidade para baixo. A temperatura de degradação é a temperatura relativa a este ponto, observe a Figura 15.

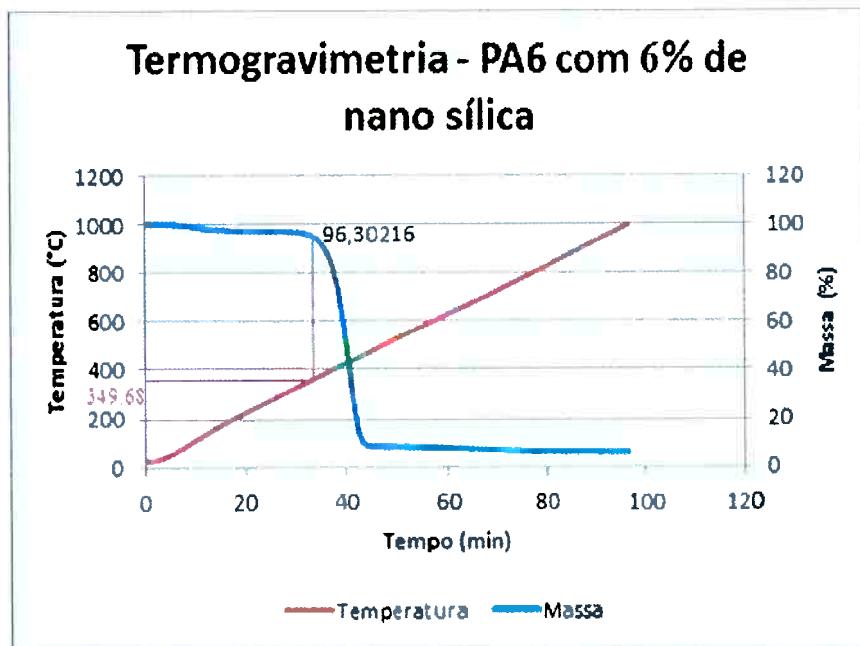


Figura 15 - Medição da temperatura de degradação.

4.3.2. DSC

Foram preparados aproximadamente 30mg de lascas para cada corpo de prova, por raspagem e cortes finos com formão. Para realizar o ensaio é preciso retirar a umidade do material a ser ensaiado para eliminar a influência da umidade presente neste material, que pela literatura é higroscópico [8].

As amostras foram secadas em estufa antes do ensaio, a 60°C, por 48h, à vácuo. Foram coletadas suas respectivas massas iniciais e finais, a fim de computar a

porcentagem de água que foi retirada e a capacidade de absorção de umidade para cada grupo de compósito com porcentagens diferentes de nanosílica. Antes da secagem, as amostras estavam condicionadas ao ambiente.

O interesse deste ensaio é verificar se houve e quais são as variações nas propriedades térmicas dos compósitos analisados, pela concentração de nanosílica.

Este ensaio foi realizado com base na norma ASTM D 3418.

Para obter as temperaturas de transição vítreia (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) do material, livre de seu histórico térmico, proveniente do seu processamento (extrusão e injeção), é preciso fundir todo o material, portanto foi aquecido até uma temperatura aproximadamente 30°C acima da temperatura de fusão cristalina, da literatura ($\sim 214\text{-}220^{\circ}\text{C}$ [8]), com velocidade constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e mantido por 10 minutos nesta temperatura. Em seguida o material foi resfriado até -100°C , para garantir que está abaixo da T_g , e a partir daí aquecê-lo até uma temperatura acima da temperatura de fusão cristalina da literatura, tudo isso à velocidade constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este último trecho é o que vai nos fornecer as T_g e T_m do material, livre de influências do processamento. Por outro lado, para analisar estas influências basta aquecer o material iniciando-se da temperatura ambiente até uma temperatura pouco acima da temperatura de fusão conhecida, à taxa constante de aquecimento.

Portanto, a primeira curva de aquecimento serve para analisar as T_g , T_c e T_m do material, com influência do histórico térmico. E a segunda, partindo de -100°C até a fusão, serve para analisar estas propriedades, sem influência do histórico térmico.

O resultado do ensaio fornece dados que possibilitam a construção do termograma presente na Figura 16. Os valores buscados de temperatura de transição vítreia, temperatura de cristalização e temperatura de fusão são os picos apontados nesta figura como “ T_g ”, “ T_c ”, e “ T_m ”, respectivamente.

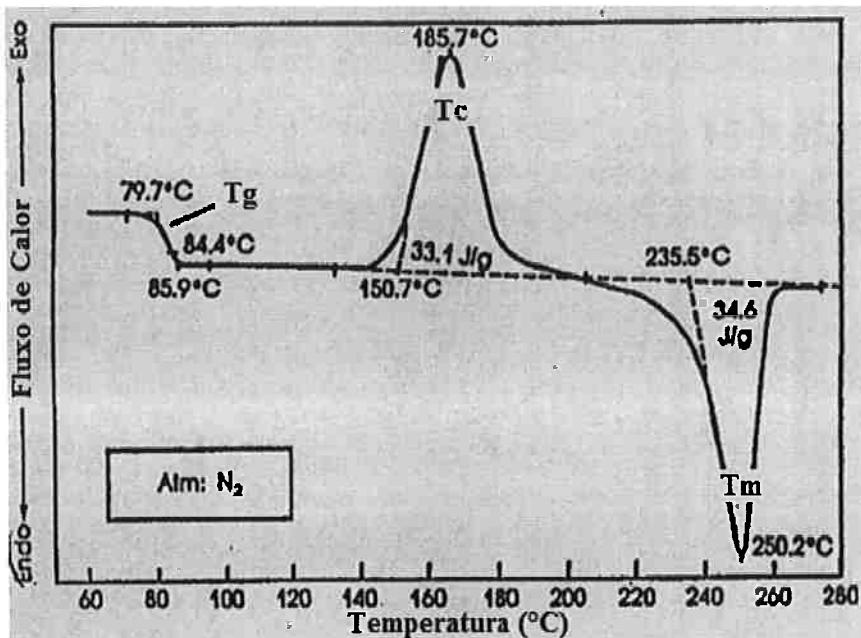


Figura 16 - Construção do termograma para obtenção das Tg, Tc e Tm [33].

4.3.3. Ensaios de tração

Os corpos de provas foram ensaiados na máquina de tração com célula de carga de 2000 kgf (19.613,3 N), de acordo com a norma ASTM D 638, para poliamidas puras, na qual os principais parâmetros são:

- Testar no mínimo 5 amostras de cada tipo;
- Velocidade de deslocamento: 5,00 mm/min;
- Pré carga: menor que 5 N;
- Corpos de prova secos – 48h a 60°C em estufa sem vácuo.

Foram testadas 5 amostras de cada grupo de carga de nanosílica. Caso alguma delas obtivesse um resultado muito diferente do grupo, outra amostra seria ensaiada, até que um grupo de 5 amostras com resultados próximos fosse obtido

Alguns ensaios de tração foram efetuados com temperatura ambiente de 25°C, umidade relativa do ar de 50% e com amostras condicionadas à umidade ambiente, para comparar com as propriedades fornecidas pelo fabricante, na condição úmida, e se existe influência da nanosílica nesta condição.

Em todos os ensaios foram anotados: velocidade de deslocamento, pré carga, força máxima, limite de resistência, limite de escoamento, alongamento e módulo de elasticidade.

4.4. Dispositivo de soldagem

O equipamento utilizado na soldagem foi uma máquina de solda por ultrassom com conversor de 20 kHz (amplitude de 20 μm) [23], booster de 1:1,5 de ganho [23], sonotrodo de secção quadrada com lado igual a 12,7 mm (com ganho de 1:3,4) [22]. Portanto a amplitude total do conjunto é de 102 μm [24].

Para que o equipamento funcione corretamente, é preciso que o ar pressurizado que o alimenta esteja seco. Para isto existe um equipamento de secagem automática que seca a linha de pressão inteira. Porém para assegurar que não existe umidade presa na tubulação foram feitas purgas da linha, no laboratório de soldagem, antes de ligar a máquina de soldagem.

4.4.1. Obtenção dos parâmetros de soldagem

Para obtenção dos parâmetros de soldagem, foram utilizados corpos de prova menores (70mm de comprimento). Foram feitas 15 soldagens por grupo de porcentagem de nanosílica. O estudo foi feito com CPs secos (60°C por 48h, no mínimo, em estufa sem vácuo) variando-se a pressão de soldagem e tempo de soldagem. A eficácia da solda foi avaliada em função dos defeitos observados e se houve junção das partes.

Foram escolhidas 3 pressões de soldagem diferentes (10, 15 e 25 psi), e divididos 5 pares de soldagem para cada pressão, por grupo de carga de nanosílica. Para cada pressão foi escolhido um tempo de soldagem teoricamente alto (por exemplo, 1 segundo) e o resultado foi observado. Se houver junção, porém com muitos defeitos, reduzir o tempo drasticamente (por exemplo 0,1 segundo). Se não houver junção, aumentar o tempo. Se houver junção, com defeitos, reduzir o tempo. Se houver junção, sem defeitos, aumentar o tempo. E daí por diante, até chegar num parâmetro relativamente ótimo.

Como os CPs para obtenção dos parâmetros eram menores que os CPs da soldagem principal, a fixação à mesa de soldagem foi diferente. Ao invés de fixar os 2 prendedores de cada lado, só era possível fixar 1. O esquema está a mostra na Figura 17.

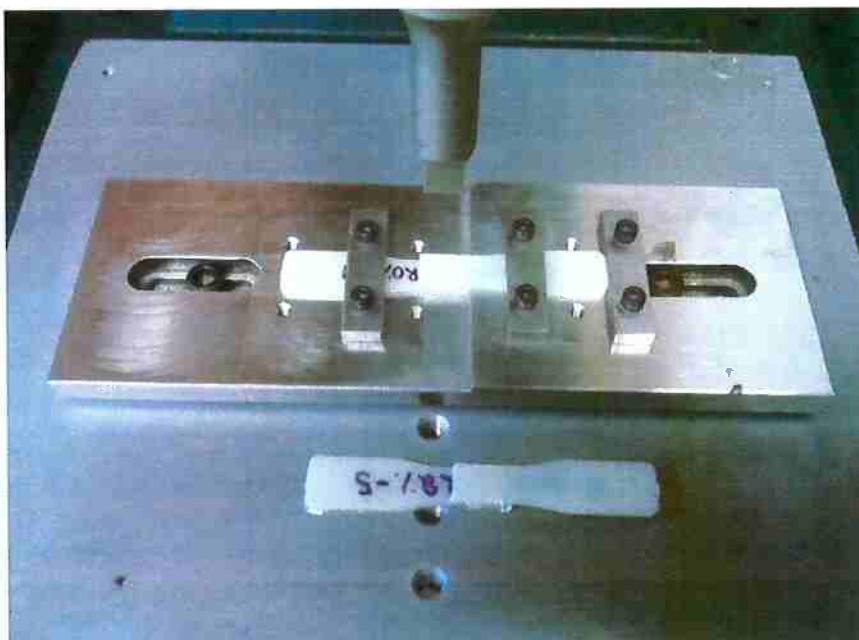


Figura 17 - Esquema de fixação para os CPs utilizados na obtenção de parâmetros de soldagem.

4.4.2. Soldagens com parâmetros definidos

Após a obtenção dos parâmetros relativamente ótimos de soldagem, estes parâmetros foram utilizados para testar 15 pares de CPs por grupo de carga de nanosílica. Os CPs estavam secos (60°C por 48h, no mínimo, em estufa sem vácuo). A fixação destes CPs foi feita como descrita no ítem 2.3.2.

Os parâmetros encontrados de soldagem ótima foram: pressão de soldagem (15 psi) e tempos de soldagem (0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6) em segundos. Portanto como haviam 15 pares de amostras por grupo, cada ensaio foi repetido 3 vezes.

4.5. Ensaios de cisalhamento

Os ensaios de cisalhamento foram feitos com os mesmos parâmetros dos ensaios de tração (Norma ASTM D 638), porém, utilizando-se um dispositivo, confeccionado por Wagner Fernando Turri [34], feito para ser acoplado nas garras da máquina de

tração e cisalhar a amostra soldada contida em seu interior. O dispositivo pode ser observado na Figura 18.

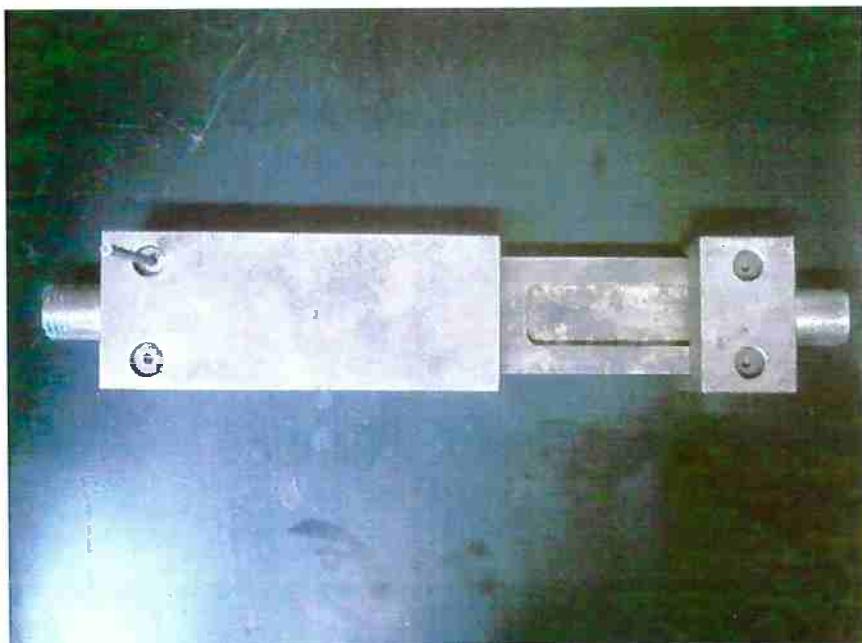


Figura 18 - Dispositivo utilizado para cisalhamento dos CPs soldados.

Para ser possível ensaiar as amostras neste dispositivo, foi necessário cortá-las de acordo com a Figura 19, onde os cortes foram feitos nos pontos C e D. Como o dispositivo de cisalhamento exerce força apenas nos pontos A e B, com direções indicadas pelas setas vermelhas, apresentadas na mesma figura, o tamanho final da amostra, após o corte, não exige precisão. Só é preciso que as amostras caibam dentro do dispositivo.

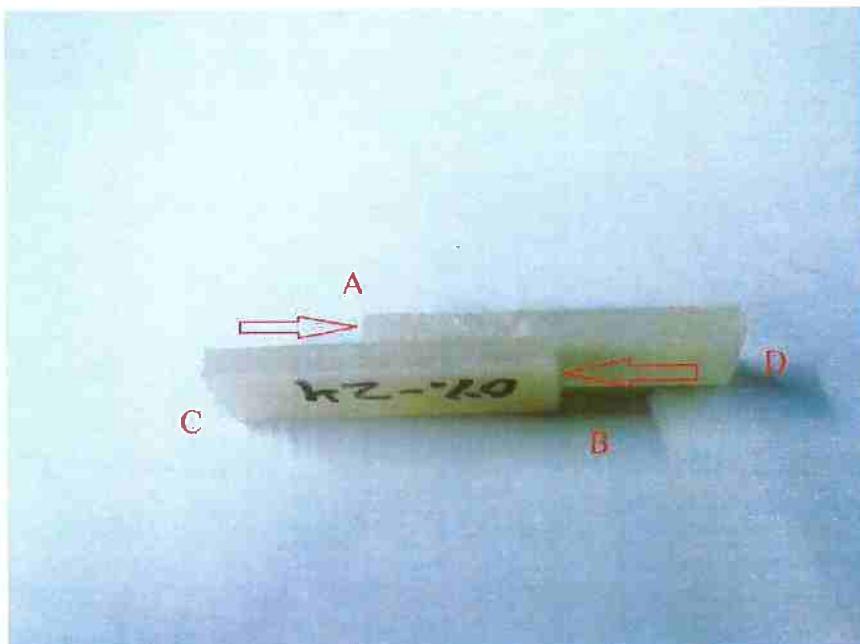


Figura 19 - Esquema do corte das amostras para o ensaio de cisalhamento.

Foram ensaiados todos os CPs utilizados nas soldagens com parâmetros definidos (15 amostras por carga de nanosílica).

4.6. Análise acústica

Foi percebido durante o experimento de soldagem com parâmetros definidos que durante a soldagem era possível ouvir alguns dos sub-harmônicos do ultrassom, proveniente da dissipação de energia de soldagem. Foi possível perceber que este som era característico por grupo de carga de nanosílica e então foram feitas as medidas.

As gravações foram feitas para tempos de soldagem de 1 segundo, com 15 psi de pressão. Foram feitas 3 gravações por grupo de amostras e mais 3 gravações da máquina soldando sem amostra, ou seja, o sonotrodo entraria em contato com a mesa de suporte de amostras.

O equipamento de gravação utilizado foi um microfone dinâmico unidirecional (cardioide), um suporte rígido para microfones, um conversor analógico digital e um software de gravação com arquivos salvos com a extensão “.wav” com resolução de 32 bits.

O microfone foi posicionado com inclinação de 45 graus a 10 cm do ponto de interesse, aproximadamente. O posicionamento foi feito empiricamente, gravando-se uma soldagem sem amostras e analisando o resultado espectral em tempo real, repetindo-se o procedimento até que o resultado espectral seja exibido com clareza. Uma vez que foi definido o posicionamento, este foi utilizado para todas as gravações.

Houve também a preocupação de não estourar o buffer, ou seja, o volume de gravação foi ajustado para que o resultado esteja abaixo do volume máximo captável, e portanto nenhum sinal foi perdido.

Após as gravações os resultados foram analisados por softwares de análise espectral, e suas curvas frequência versus amplitude e tempo foram comparadas.

4.7. Análise por ultrassom

A análise por ultrassom foi feita com ajuda do professor Júlio Cezar Adamowski e o pesquisador Marco Aurélio Brizzotti, responsáveis pelo laboratório de análises por ultrassom, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da USP.

A análise por ultrassom baseia-se no método pulso-eco, no qual a medição das respostas apresentadas (amplitudes) pelo osciloscópio, são enviadas e recebidas por um só transdutor. Um pulso elétrico é aplicado ao transdutor, que está em contato com a amostra, e este emite uma onda de frequência (5 MHz e 10 MHz). O mesmo transdutor recebe o sinal e o envia para o osciloscópio. O osciloscópio apresenta o sinal recebido e o envia para o computador.

O esquema da aparelhagem está apresentado na Figura 20 a seguir.

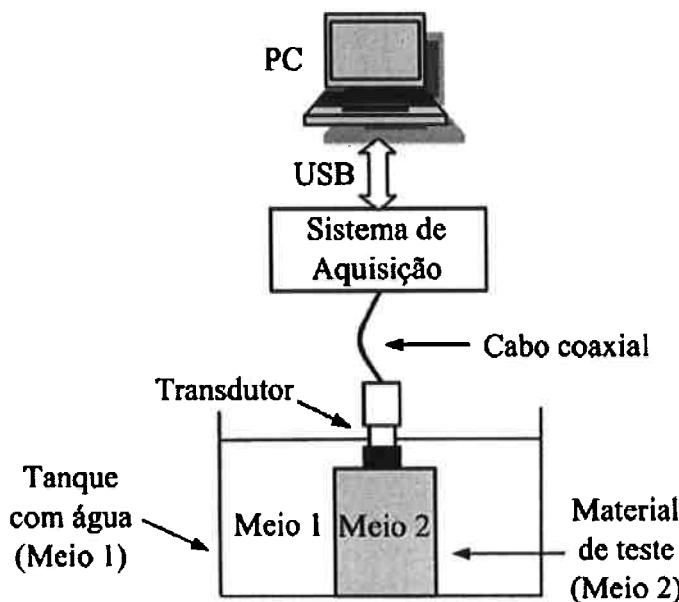


Figura 20 – Esquema de transmissão-recepção da onda ultrassônica [35].

A onda emitida pelo transdutor viaja pelo meio 1 (tanque com água), encontra a interface entre os meios 1 e 2, parte da onda é refletida e medida, a outra se propaga através do meio 2. Da mesma forma, a onda que se propaga através do meio 2, ao encontrar outra interface, terá parte refletida e parte transmitida. Esta parte refletida também é medida. Estas duas ondas refletidas, que são captadas pelo transdutor, trazem informações sobre a velocidade de propagação e distância percorrida. A primeira reflexão (primeiro eco) possui amplitude maior do que a segunda reflexão (segundo eco) [35]. Esta diferença de amplitude é o que possibilita a medição da absorção acústica, como citado anteriormente.

A curva exibida pelo osciloscópio tem formato semelhante ao da figura a seguir.

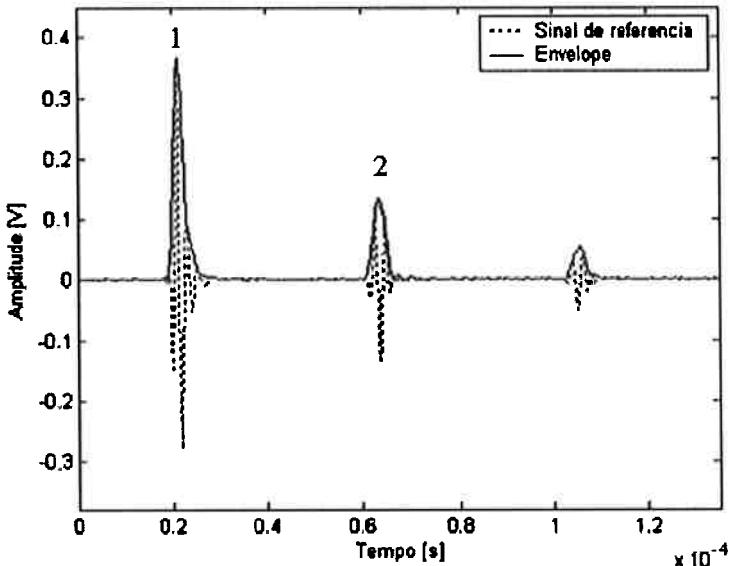


Figura 21 - Sinal ultrassônico (tracejado) com envelope (linha contínua) [35].

O ponto 1 representa o primeiro eco e o ponto 2 o segundo eco.

4.7.1. Cálculo do coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção é calculado pelas seguintes fórmulas:

$$A(f) = -20 * \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad 3$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \alpha z \quad 4$$

Onde A é a absorção calculada em dB, e é função da frequência. α é o coeficiente de absorção em dB/mm e z é a distância percorrida pela onda, em mm. A relação V_1/V_2 pode ser considerada como a atenuação acústica.

4.8. Análise da área soldada

A análise da área soldada foi feita com auxílio do programa ImageJ [36].

O procedimento para o cálculo da área está descrito a seguir:

- 1- Abrir a imagem no ImageJ

- 2- Selecionar a reta () e marcar na figura uma região com dimensões conhecidas, por exemplo, na Figura 22. Em seguida clicar em >Analyse>set scale. Digitar os valores **known distance** e **unit of lenght**, como ilustra a Figura 23.
- 3- Em seguida selecionar a ferramenta freehand () e marcar a região desejada. Por fim, digitar **CTRL+M** ou clicar em >Analyse>**measure**, e o valor da área selecionada será mostrado numa lista.

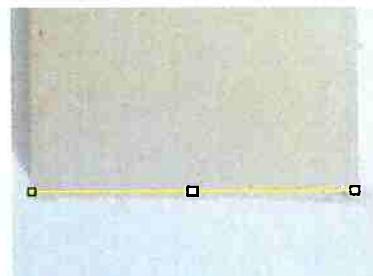


Figura 22 - Ilustração de como marcar a escala no programa ImageJ.

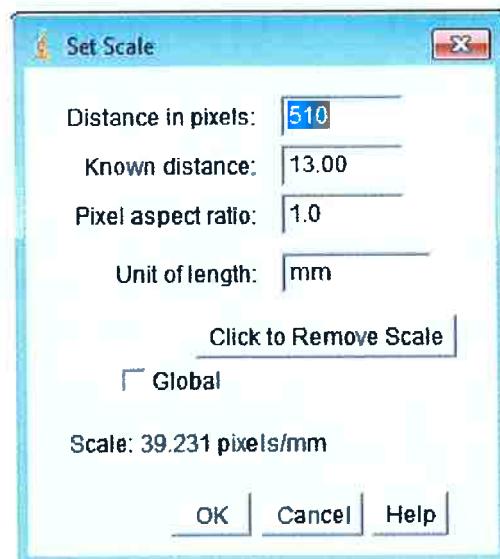


Figura 23 - Ilustração final de como marcar a escala no programa ImageJ.

Após computar todas as áreas soldadas, comparar estes valores com as forças máximas de cisalhamento.

5. Resultados

5.1. Termogravimetria

As curvas obtidas estão expostas da Figura 24 a Figura 27, a seguir. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 6:

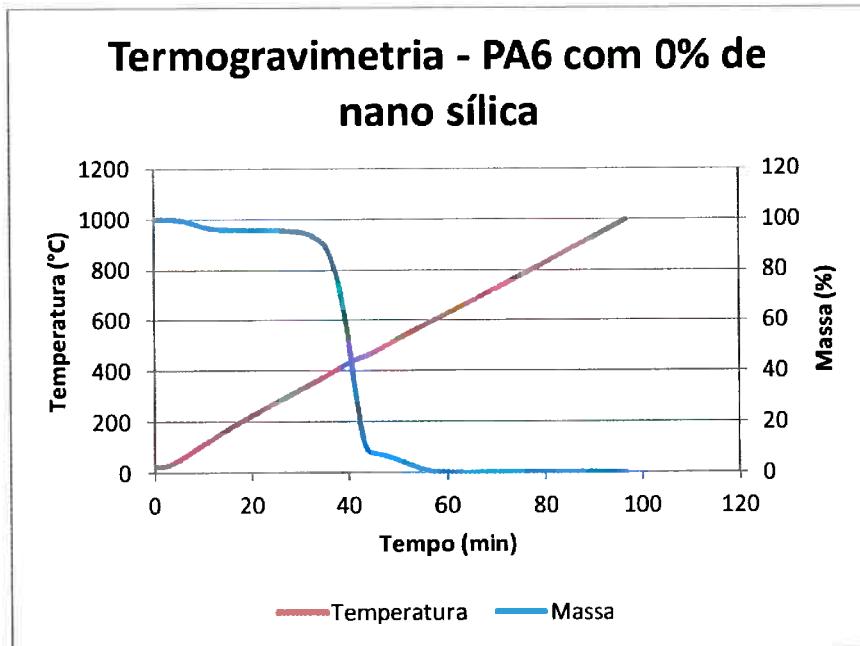


Figura 24 - Termogravimetria - PA6 com 0% de nano sílica.

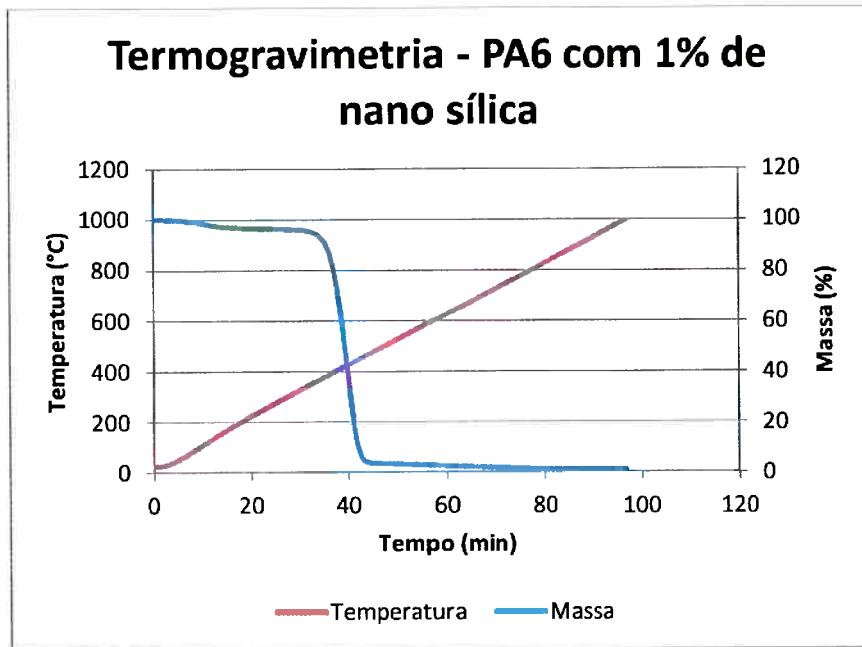


Figura 25 - Termogravimetria - PA6 com 1% de nano sílica.

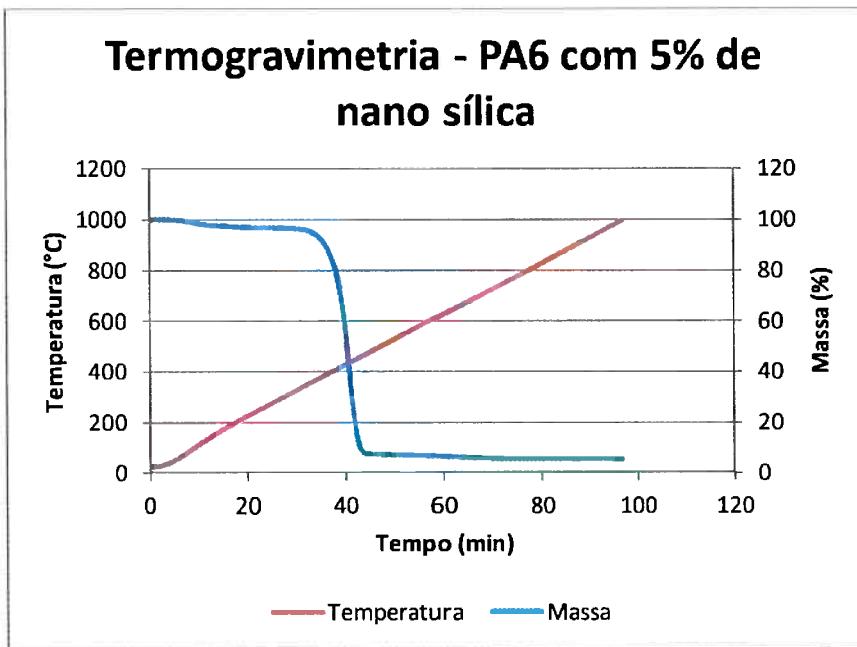


Figura 26 - Termogravimetria - PA6 com 5% de nano sílica.

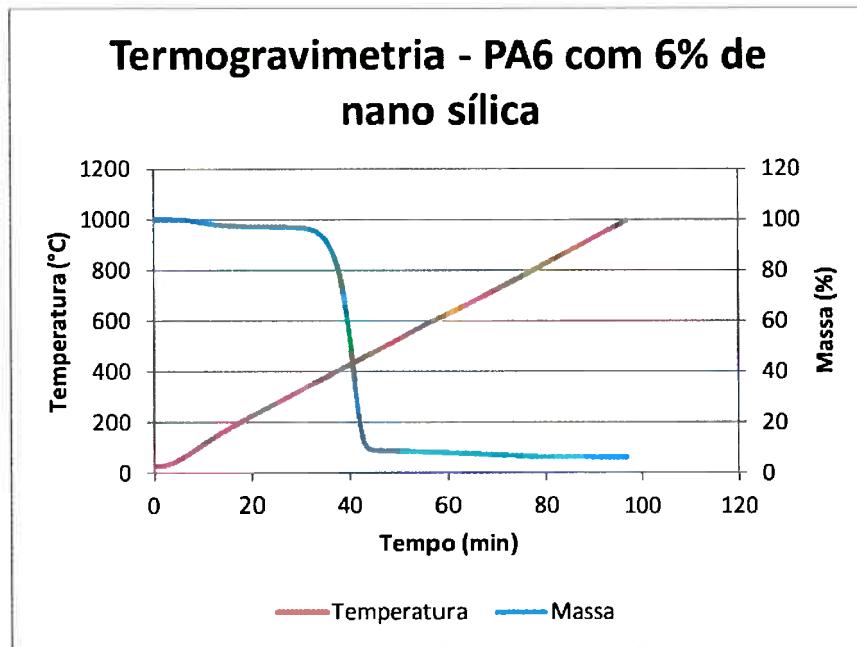


Figura 27 - Termogravimetria - PA6 com 6% de nano sílica.

Tabela 6 - Resultados obtidos pelo ensaio de termogravimetria das amostras com 0, 1, 5 e 6% de carga de nanosílica.

	0%	1%	5%	6%
Temperatura de degradação (°C)	324,39	352,16	344,56	349,68
Massa inicial (mg)	5,94	8,31	5,618	11,959
Massa final (%)	0	0,8685	5,3008	6,10921

5.2. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os dados obtidos da secagem estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Secagem das amostras para o DSC. (60°C por 48h à vácuo).

Amostra	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Água retirada (%)
0%	6,5	6	7,6923
1%	9	8,6	4,4444
5%	6,8	6,7	1,4706
6%	8,4	8,4	0,0000

As curvas obtidas por DSC, sem histórico térmico, estão dispostas da Figura 28 à Figura 39. Os resultados das propriedades térmicas na Tabela 8.

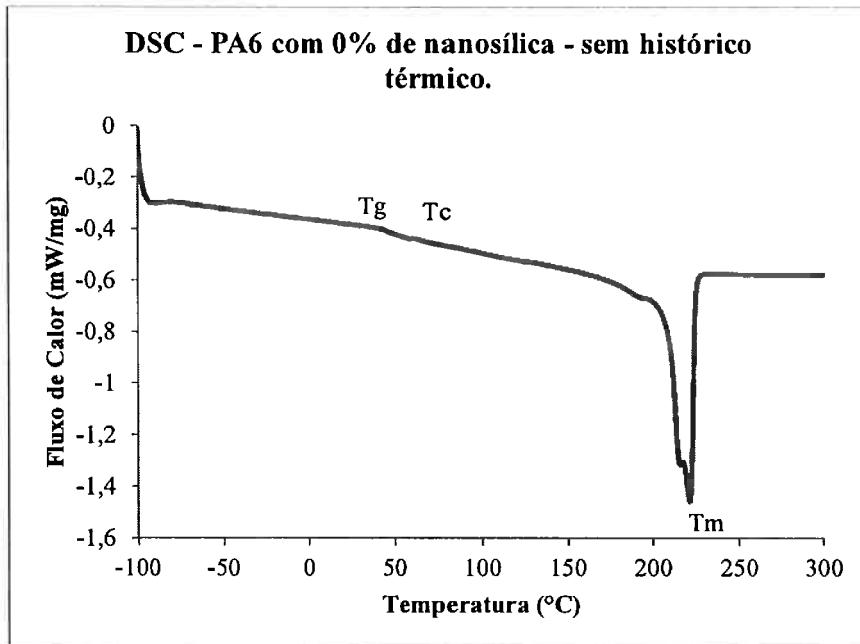


Figura 28 - DSC - PA6 com 0% de nanosílica - sem histórico térmico.

Ampliando-se a região da Figura 28 que contém a Tg e a Tc, obtém-se a Figura 29.

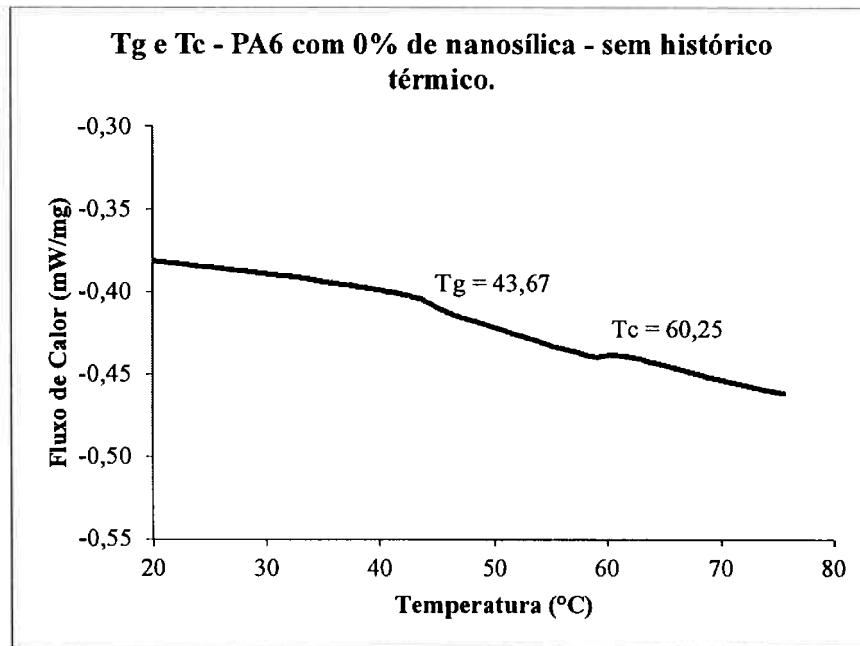


Figura 29 - DSC da amostra com 0% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc.

Ampliando-se a região da Figura 28 que contém a Tm, obtém-se a Figura 30.

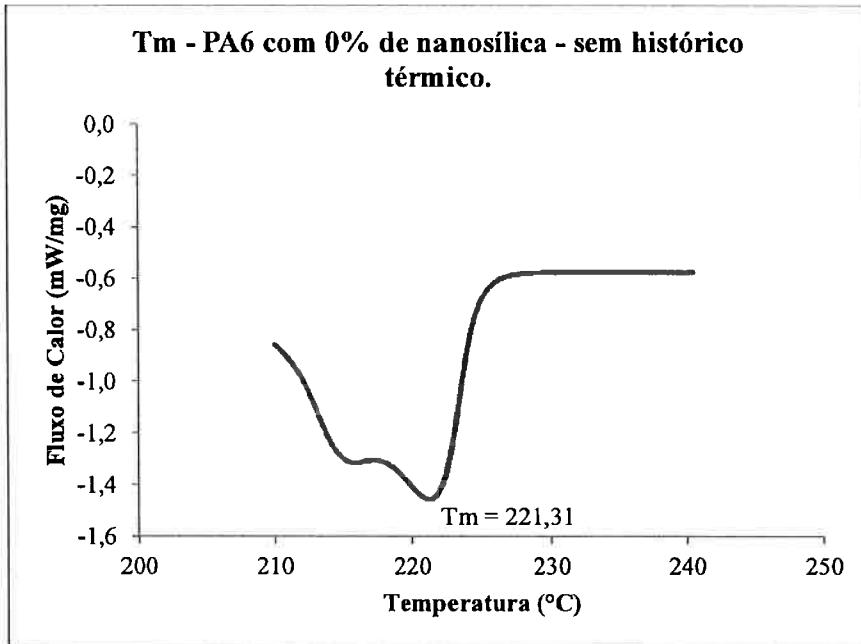


Figura 30 - DSC da amostra com 0% de nanosílica amplificado na região da T_m .

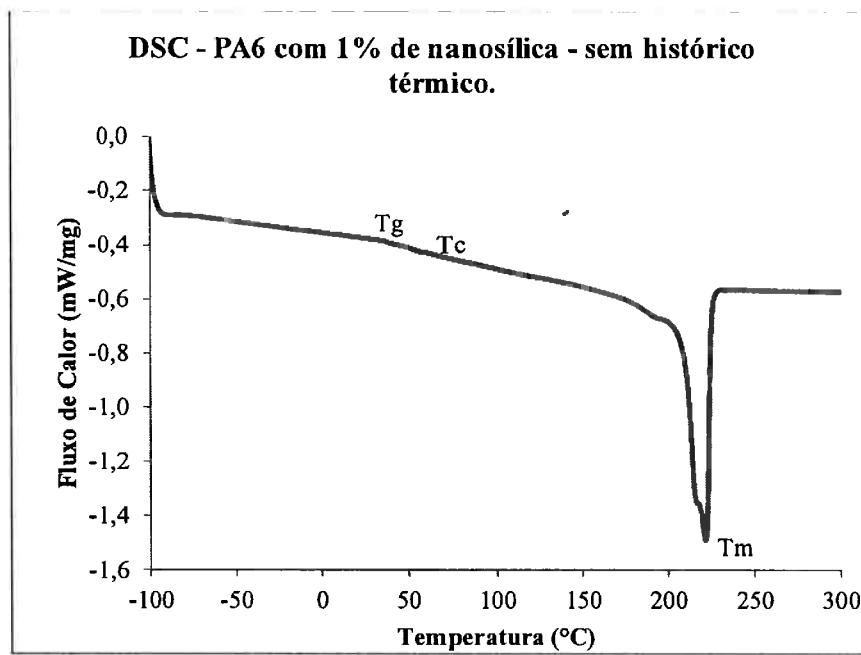


Figura 31 - DSC - PA6 com 1% de nanosílica - sem histórico térmico.

Ampliando-se a região da Figura 31 que contém a T_g e a T_c , obtém-se a Figura 32.

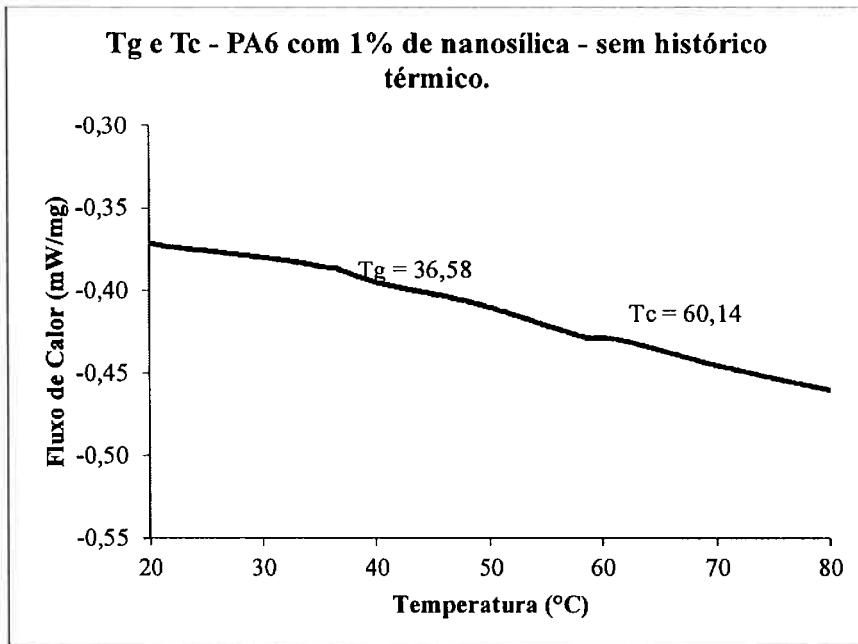


Figura 32 - DSC da amostra com 1% de nanosílica amplificado na região da T_g e T_c .

Ampliando-se a região da Figura 31 que contém a T_m , obtém-se a Figura 33.

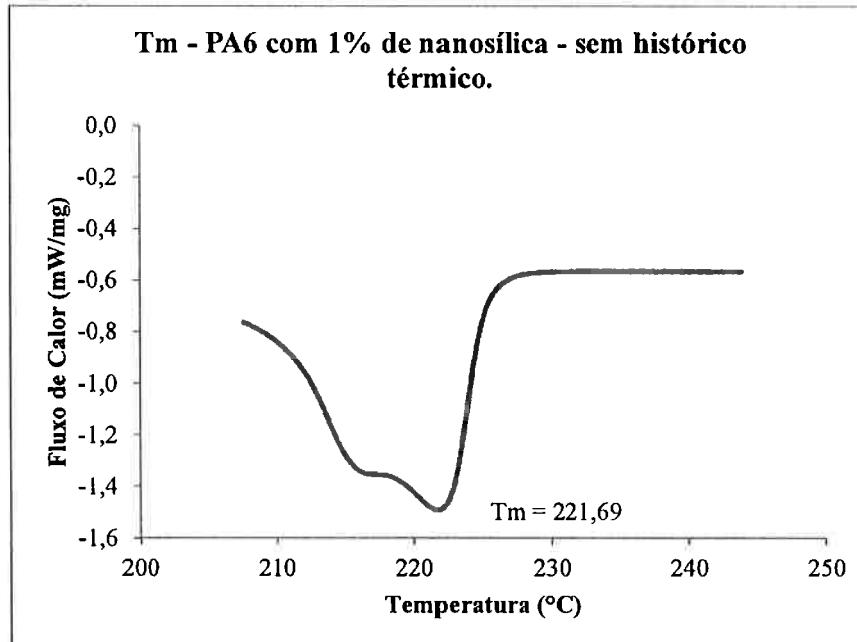


Figura 33 - DSC da amostra com 1% de nanosílica amplificado na região da T_m .

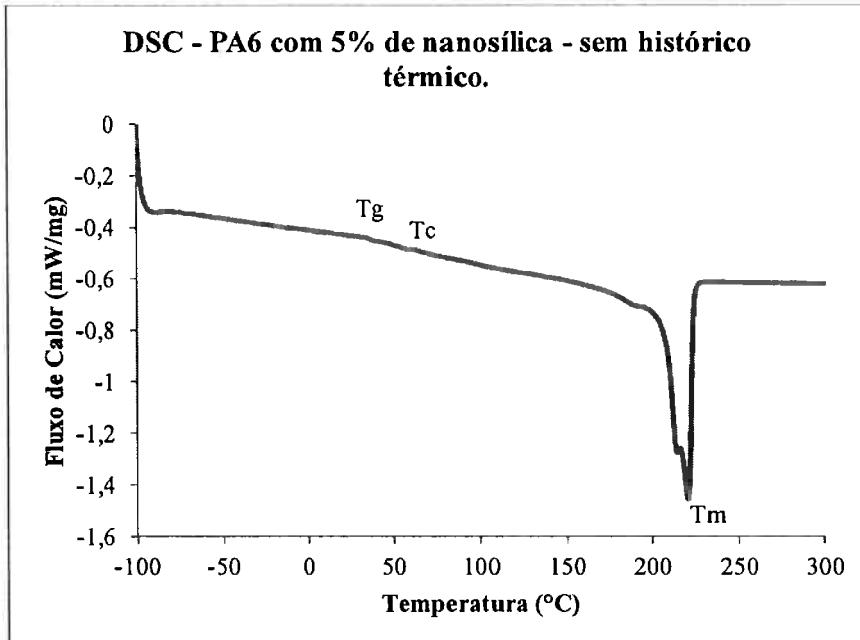


Figura 34 - DSC - PA6 com 5% de nanosílica - sem histórico térmico.

Ampliando-se a região da Figura 34, que contém a Tg e a Tc, obtém-se a Figura 35.

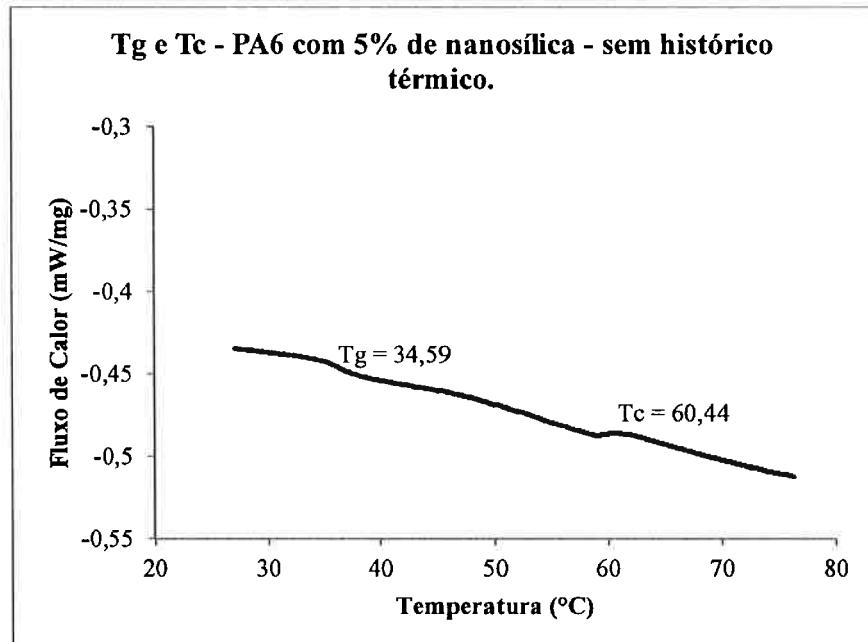


Figura 35 - DSC da amostra com 5% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc.

Ampliando-se a região da Figura 34 que contém a Tm, obtém-se a Figura 36.

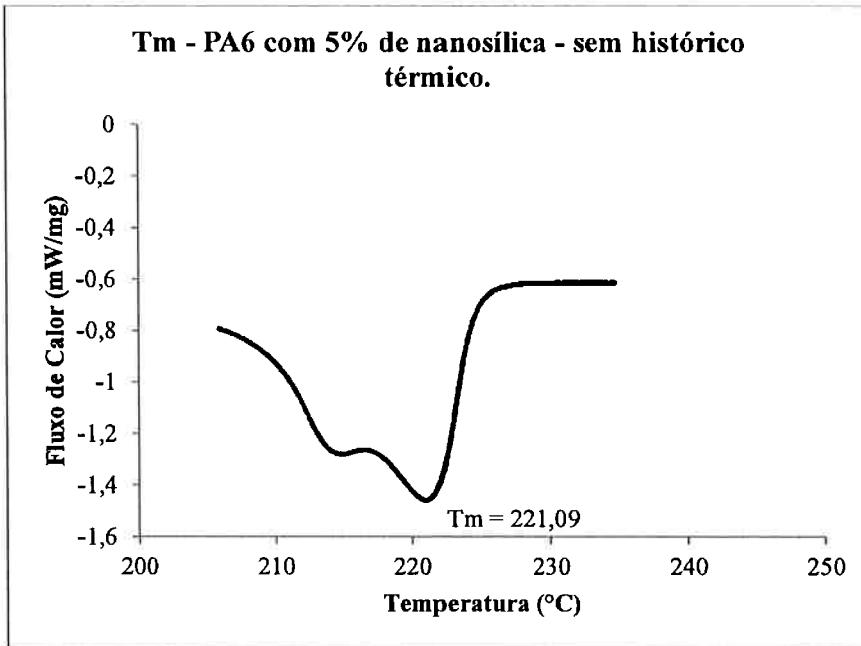


Figura 36 - DSC da amostra com 5% de nanosílica amplificado na região da Tm.

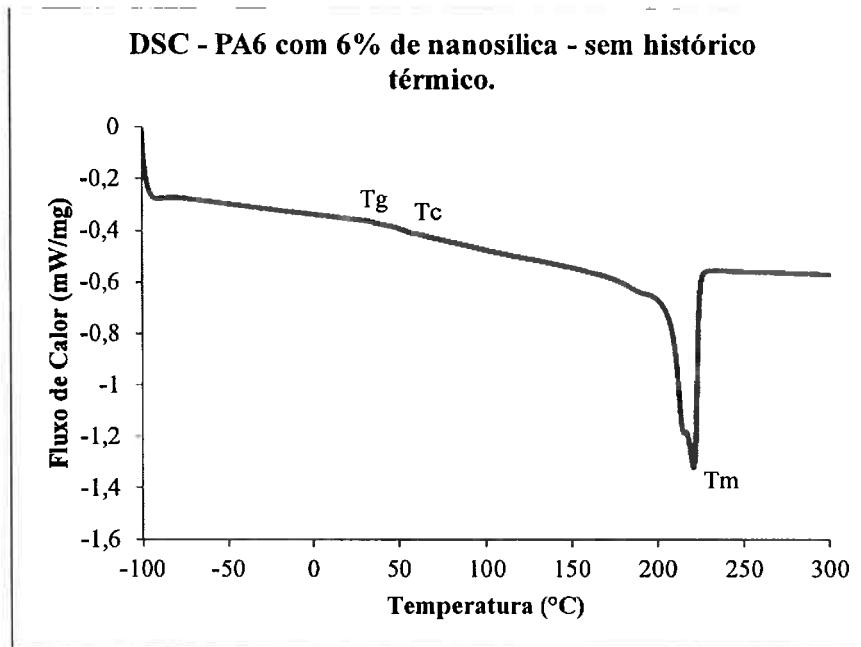


Figura 37 - DSC - PA6 com 6% de nanosílica - sem histórico térmico.

Ampliando-se a região da Figura 37 que contém a Tg e a Tc, obtém-se a Figura 38.

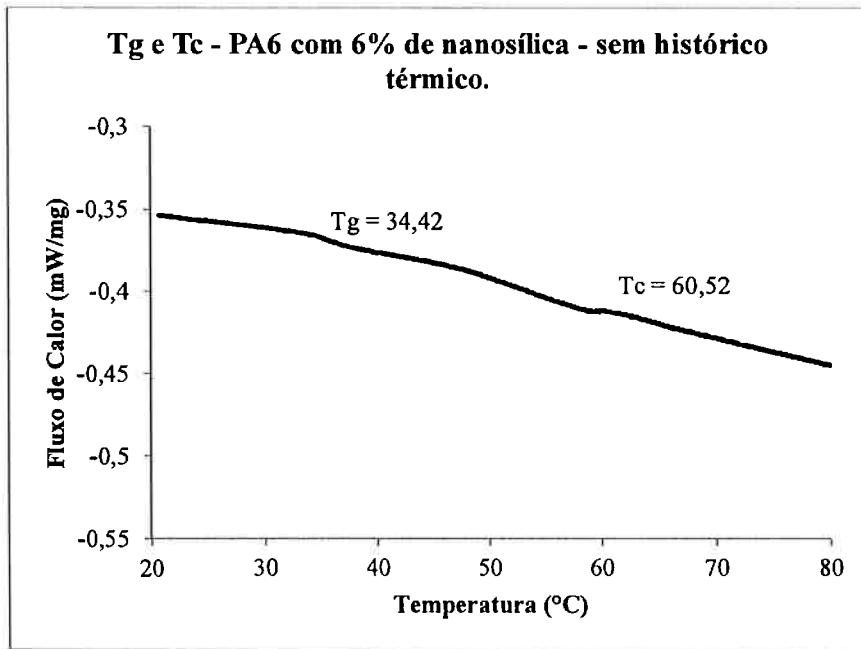


Figura 38 - DSC da amostra com 6% de nanosílica amplificado na região da Tg e Tc.

Ampliando-se a região da Figura 37 que contém a Tm, obtém-se a Figura 39.

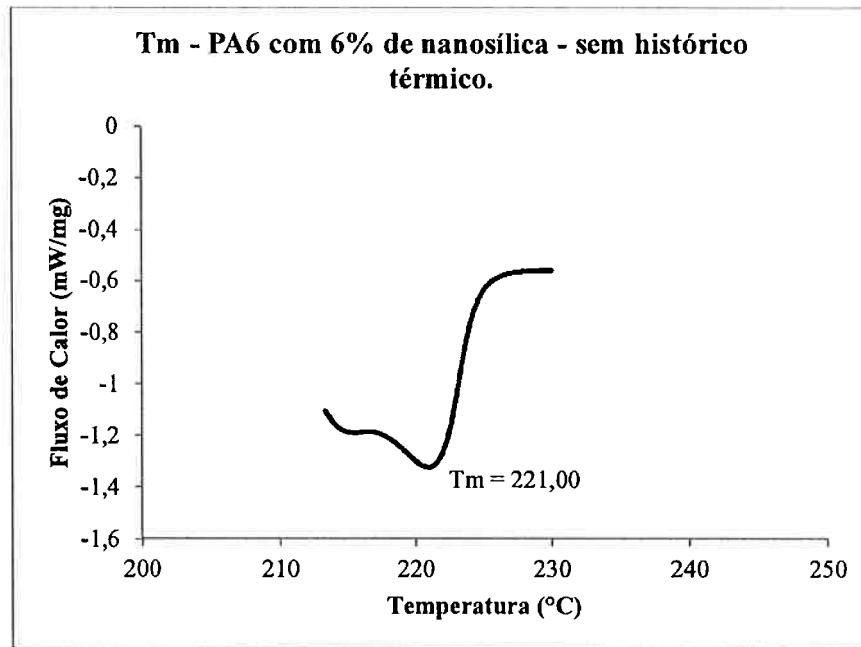


Figura 39 - DSC da amostra com 6% de nanosílica amplificado na região da Tm.

Tabela 8 – Resultados obtidos por DSC das propriedades térmicas dos compósitos com 1, 5 e 6% de nanosílica e polímero com 0% de carga.

	0%	1%	5%	6%
Tg (°C)	43,67	36,58	34,59	34,42
Tc (°C)	60,25	60,14	60,44	60,52
Tm (°C)	221,31	221,69	221,09	221,00

5.3. Ensaios mecânicos

5.3.1. Ensaios de tração

Os resultados encontrados dos ensaios de tração dos CPs secos, pela norma ASTM D 638, com velocidade de 5 mm/min, pré carga de 1,47 N, estão apresentados da Figura 40 a Figura 43:

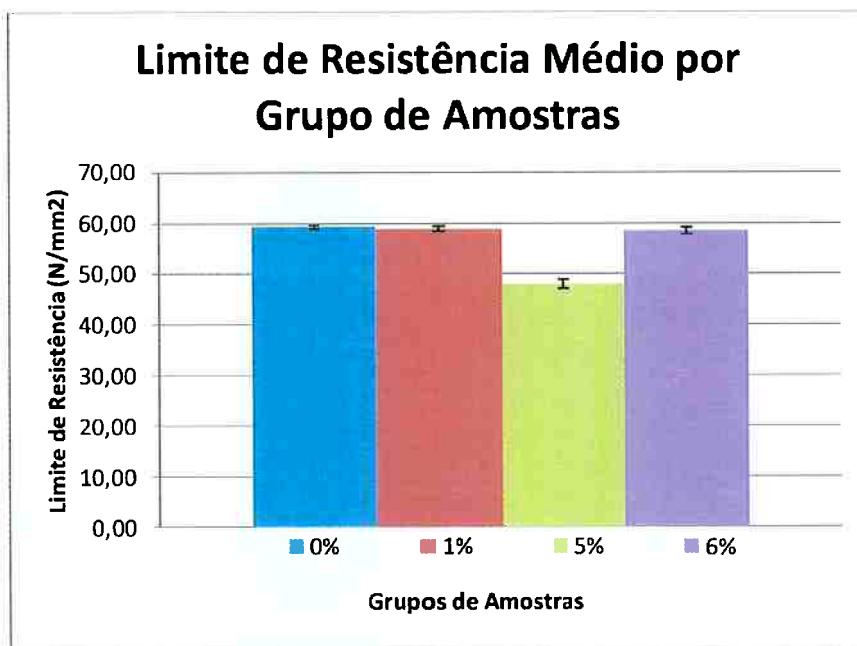


Figura 40 - Limite de resistência médio por grupo de amostras.

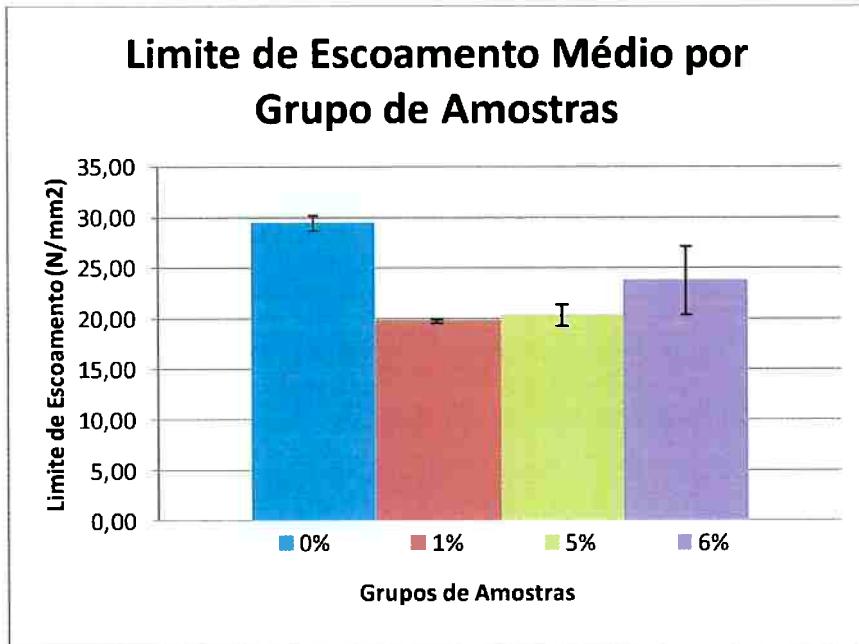


Figura 41 - Limite de escoamento médio por grupo de amostras.

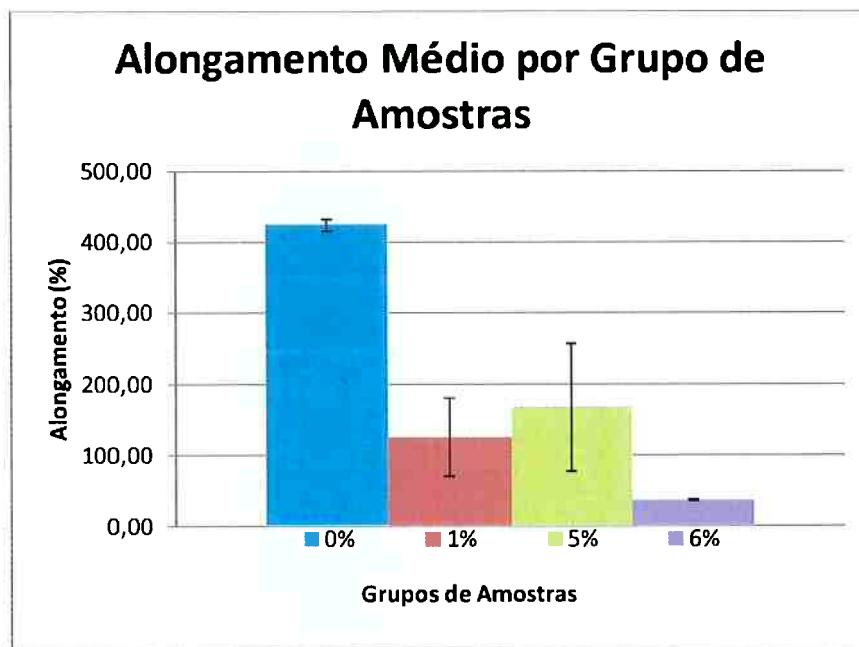


Figura 42 - Alongamento médio por grupo de amostras.

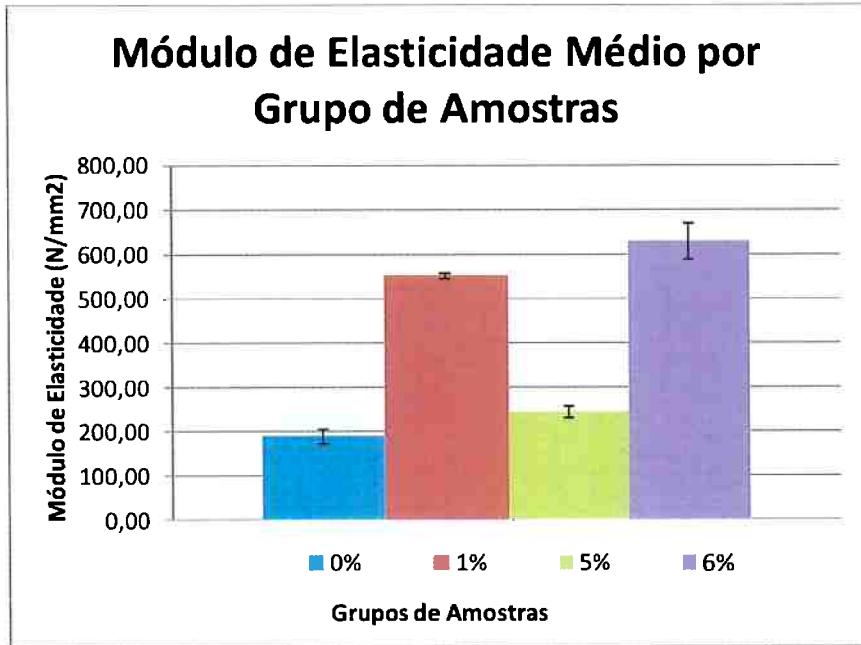


Figura 43 - Módulo de elasticidade médio por grupo de amostras.

A seguir, da Tabela 9 à Tabela 12 estão dispostos os valores encontrados nos ensaios de tração dos CPs secos, pela norma ASTM D638, com velocidade de 5 mm/min, pré carga de 1,47 N e área transversal de 43,89 mm² (considerada constante). Onde “%A” é a porcentagem de nano sílica; “Am.” é o código da amostra; “Fmax” é a força máxima (N); “LR” é o limite de resistência (N/mm²); “LE” é o limite de escoamento (N/mm²); “Along” é o alongamento (%); “E” é o módulo de elasticidade (N/mm²).

Tabela 9 - Ensaios de tração dos CPs sem carga, norma ASTM D 638

%A	Am.	Fmax (N)	LR (N/mm ²)	LE (N/mm ²)	Along (%)	E (N/mm ²)
0%	CP00-32	2583,07	58,84	29,71	427,08	165,05
0%	CP00-34	2294,76	52,27	24,42	66,46	223,40
0%	CP00-35	2586,99	58,94	30,89	419,42	203,68
0%	CP00-36	2585,03	58,94	29,03	441,82	216,04
0%	CP00-37	2614,45	59,53	28,05	419,34	173,19
0%	CP00-38	2626,22	59,82	29,52	415,46	187,41
Média	-	2548,42	58,06	28,60	364,93	194,79

Tabela 10 - Ensaios de tração dos CPs com 1% de carga, norma ASTM D 638

%A	Am.	Fmax (N)	LR (N/mm ²)	LE (N/mm ²)	Along (%)	E (N/mm ²)
1%	CP01-41	2622,30	59,72	19,32	75,98	539,86
1%	CP01-43	2537,96	57,86	20,20	81,90	559,57
1%	CP01-45	2637,99	60,11	31,58	71,98	597,03
1%	CP01-46	2573,26	58,64	19,61	79,56	546,23
1%	CP01-54	2651,72	60,41	21,18	51,16	624,98
1%	CP01-56	2581,11	58,84	19,81	125,64	554,76
1%	CP01-58	2596,80	59,13	19,81	261,76	554,66
Média	-	2596,47	59,17	22,03	112,00	572,87

Tabela 11 - Ensaios de tração dos CPs com 5% de carga, norma ASTM D 638

%A	Am.	Fmax (N)	LR (N/mm ²)	LE (N/mm ²)	Along (%)	E (N/mm ²)
5%	CP05-34	2082,93	47,46	20,50	80,40	232,61
5%	CP05-35	2026,05	46,19	20,01	83,62	226,24
5%	CP05-37	2124,12	48,44	18,24	113,30	274,98
5%	CP05-39	2112,35	48,15	26,97	67,18	278,70
5%	CP05-44	2100,58	47,86	20,99	262,50	239,28
5%	CP05-45	1996,63	45,50	17,75	77,02	263,50
5%	CP05-46	2177,08	49,62	22,06	296,66	246,34
Média	-	2089,47	47,63	21,00	150,05	254,84

Tabela 12 - Ensaios de tração dos CPs com 6% de carga, norma ASTM D 638

%A	Am.	Fmax (N)	LR (N/mm ²)	LE (N/mm ²)	Along (%)	E (N/mm ²)
6%	CP06-36	2163,35	49,33	8,24	8,90	710,88
6%	CP06-38	2522,27	57,47	32,17	38,30	611,35
6%	CP06-39	1545,53	35,21	19,61	32,02	607,13
6%	CP06-42	2604,65	59,33	23,73	37,50	717,85
6%	CP06-43	2543,85	57,96	21,87	34,40	644,00
6%	CP06-46	2600,72	59,23	20,50	37,26	573,39
6%	CP06-47	2555,61	58,25	20,50	34,72	602,32
Média	-	2395,44	54,57	23,06	35,70	626,01

As curvas obtidas, nos ensaios de tração dos CPs secos, pela norma ASTM D 638 serão apresentadas da Figura 44 à Figura 47, a seguir.

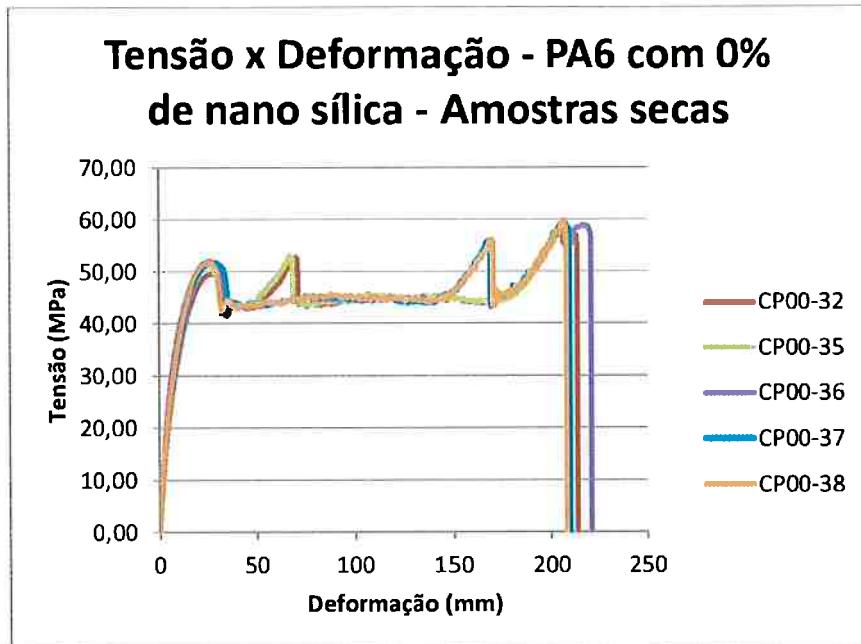


Figura 44 - Ensaio de tração seca - PA6 com 0% de nanosílica.

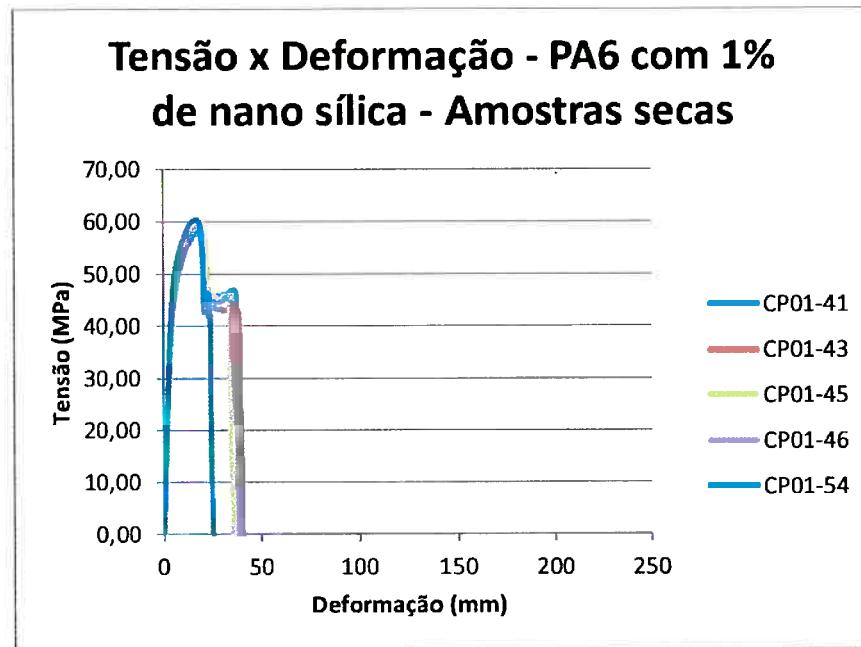


Figura 45 - Ensaio de tração seca - PA6 com 1% de nanosílica.

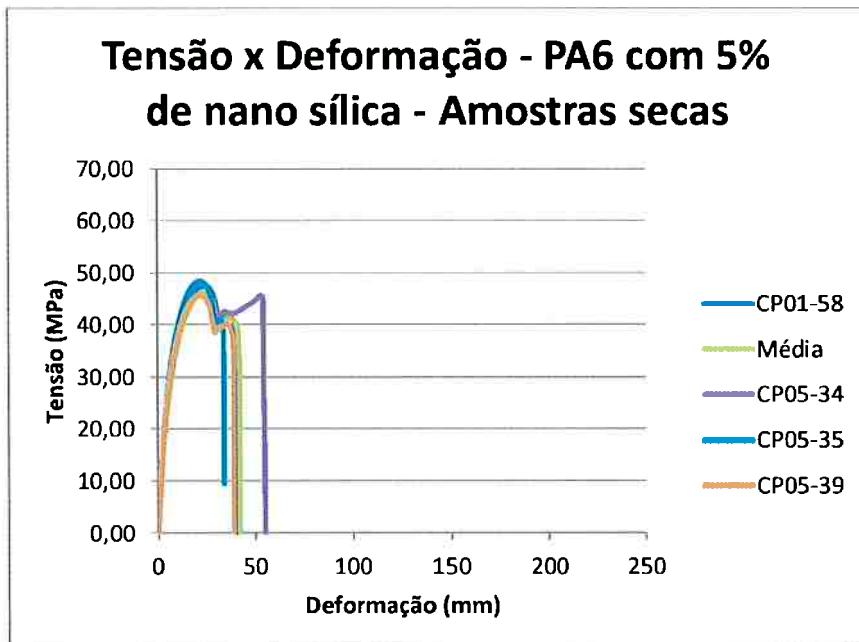


Figura 46 - Ensaio de tração seca - PA6 com 5% de nanosílica.

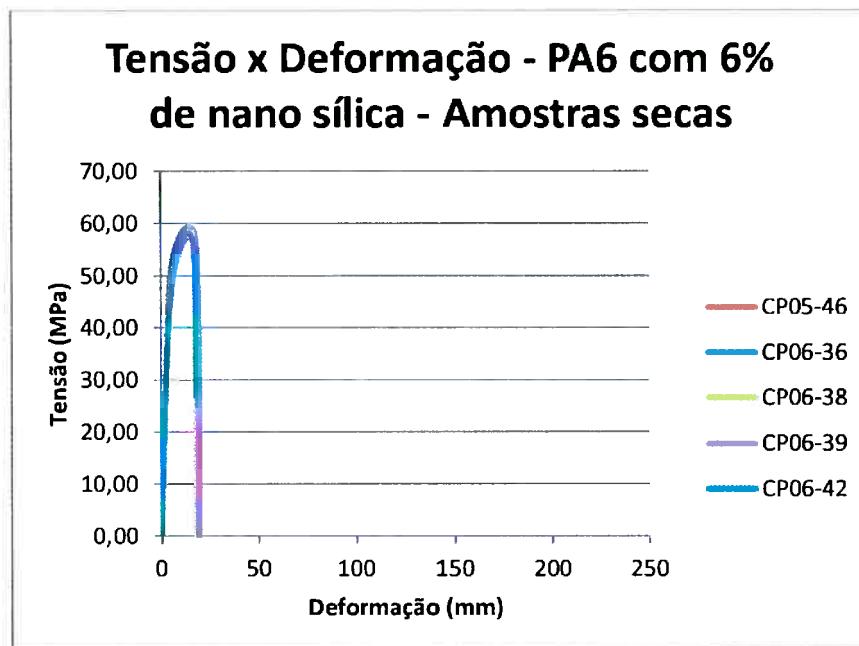


Figura 47 - Ensaio de tração seca - PA6 com 6% de nanosílica.

A Tabela 13 a seguir apresenta os maiores valores encontrados dos ensaios de tração dos CPs, condicionados à umidade ambiente, pela norma ASTM D 638. Onde “%A” é a porcentagem de nano sílica; “Am.” é o código da amostra; “Fmax” é a força máxima (N); “LR” é o limite de resistência (N/mm^2); “LE” é o limite de escoamento (N/mm^2); “Along” é o alongamento (%); “E” é o módulo de elasticidade (N/mm^2).

Tabela 13 - Ensaios de tração, CPs condicionados à umidade ambiente, norma ASTM D 638

%A	Am.	Vel (mm/min)	PC (N)	Fmax (N)	LR (N/mm ²)	LE (N/mm ²)	Along (%)	E (N/mm ²)
0%	CP00-31	5,00	1,47	2287,40	52,07	26,87	473,76	251,34
1%	CP02-34	5,00	1,47	2554,63	58,25	25,79	66,78	779,53
5%	CP05-32	5,00	1,47	2049,59	46,68	21,87	383,98	230,46
6%	CP07-31	5,00	1,47	2412,44	54,92	21,57	7,48	824,45

As curvas obtidas, nos ensaios de tração dos CPs, condicionados à umidade ambiente, pela norma ASTM D 638, serão apresentadas na Figura 48 a seguir.

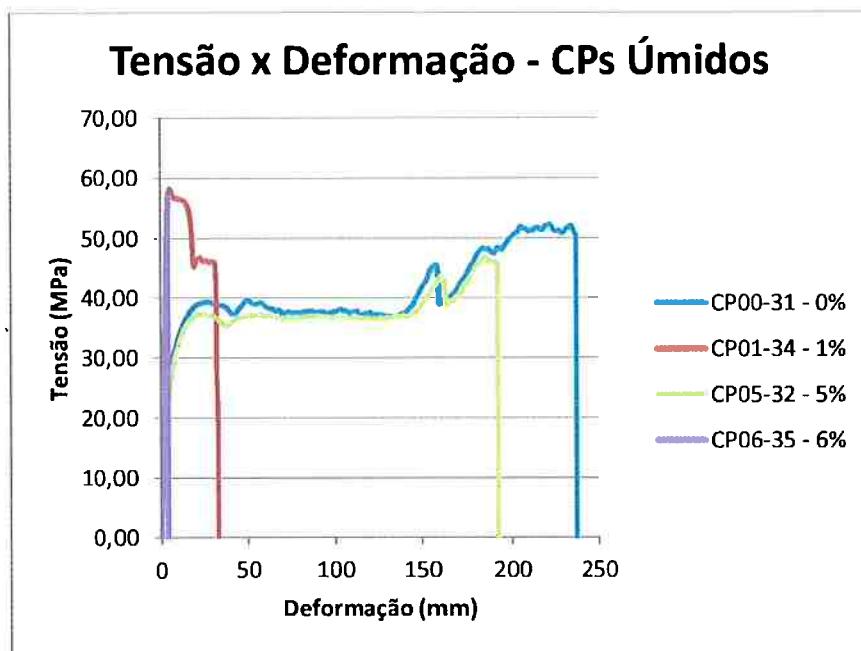


Figura 48 – Ensaio de tração dos CPs condicionados a umidade.

5.3.2. Ensaios de Cisalhamento

Os resultados obtidos pelos ensaios de cisalhamento estão dispostos nas Tabela 14 e Tabela 15. A velocidade e pré carga para todos os ensaios da tabela foram de 5 mm/min e 1,47 N, respectivamente. Onde “%A” é a porcentagem de nano sílica; “Am.” é o código da amostra; “TS” é o tempo de soldagem; “Fmax” é a força máxima (N);

“Along” é o alongamento (%) e “Máx.” é o maior valor obtido das Fmax (N) e Along (%) para cada tempo de soldagem.

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 0 e 1% de carga.

%A	Am.	TS	Fmax	Along	%A	Am.	TS	Fmax	Along
		(s)	(N)	(%)			(s)	(N)	(%)
0%	0%-1-2	0,2	1931,91	4,70	1%	2%-1-2	0,2	451,11	5,92
0%	0%-11-12	0,2	2392,82	4,72	1%	2%-11-12	0,2	1284,67	6,48
0%	0%-21-22	0,2	2255,53	3,54	1%	2%-21-22	0,2	1078,73	5,18
Máx	-	0,2	2392,82	4,72	Máx	-	0,2	1284,67	6,48
0%	0%-3-4	0,3	3285,23	8,28	1%	2%-3-4	0,3	2736,06	4,08
0%	0%-13-14	0,3	3344,07	5,62	1%	2%-13-14	0,3	2559,54	5,48
0%	0%-23-24	0,3	2883,16	4,46	1%	2%-23-24	0,3	2716,44	9,18
Máx	-	0,3	3344,07	8,28	Máx	-	0,3	2736,06	9,18
0%	0%-5-6	0,4	4540,48	8,30	1%	2%-5-6	0,4	3500,97	7,82
0%	0%-15-16	0,4	4726,81	9,34	1%	2%-15-16	0,4	4412,99	13,28
0%	0%-25-26	0,4	ERRO*	ERRO*	1%	2%-25-26	0,4	4059,95	9,72
Máx	-	0,4	4726,81	9,34	Máx	-	0,4	4412,99	13,28
0%	0%-7-8	0,5	4864,10	10,86	1%	2%-7-8	0,5	4079,57	7,44
0%	0%-17-18	0,5	6227,22	15,02	1%	2%-17-18	0,5	4648,35	9,76
0%	0%-27-28	0,5	6080,12	17,98	1%	2%-27-28	0,5	3736,33	9,56
Máx	-	0,5	6227,22	17,98	Máx	-	0,5	4648,35	9,76
0%	0%-9-10	0,6	ERRO*	ERRO*	1%	2%-9-10	0,6	4422,80	7,90
0%	0%-19-20	0,6	9061,34	20,62	1%	2%-19-20	0,6	5334,82	19,26
0%	0%-29-30	0,6	8149,33	18,18	1%	2%-29-30	0,6	4864,10	19,66
Máx	-	0,6	9061,34	20,62	Máx	-	0,6	5334,82	19,66

Legenda:

ERRO*: os resultados do ensaio foram perdidos.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de cisalhamento para amostras com 5 e 6% de carga

%A	Am.	TS (s)	Fmax (N)	Along (%)	%A	Am.	TS (s)	Fmax (N)	Along (%)
5%	5%-1-2	0,2	519,75	3,92	6%	7%-1-2	0,2	1853,46	14,14
5%	5%-11-12	0,2	1196,41	2,80	6%	7%-11-12	0,2	990,47	5,70
5%	5%-21-22	0,2	686,47	3,66	6%	7%-21-22	0,2	1510,22	3,98
Máx.	-	0,2	1196,41	3,92	Máx.	-	0,2	1853,46	14,14
5%	5%-3-4	0,3	2451,66	5,52	6%	7%-3-4	0,3	3932,47	5,62
5%	5%-13-14	0,3	2196,69	6,70	6%	7%-13-14	0,3	4020,73	7,18
5%	5%-23-24	0,3	1863,26	3,60	6%	7%-23-24	0,3	3804,98	6,48
Máx.	-	0,3	2451,66	6,70	Máx.	-	0,3	4020,73	7,18
5%	5%-5-6	0,4	ERRO*	ERRO*	6%	7%-5-6	0,4	5334,82	15,74
5%	5%-15-16	0,4	3961,89	6,52	6%	7%-15-16	0,4	4883,71	11,26
5%	5%-25-26	0,4	3226,39	6,90	6%	7%-25-26	0,4	5579,98	12,70
Máx.	-	0,4	3961,89	6,90	Máx.	-	0,4	5579,98	15,74
5%	5%-7-8	0,5	4393,38	8,50	6%	7%-7-8	0,5	7364,79	22,34
5%	5%-17-18	0,5	5050,42	9,36	6%	7%-17-18	0,5	7305,95	19,16
5%	5%-27-28	0,5	4108,99	8,22	6%	7%-27-28	0,5	5874,18	18,64
Máx.	-	0,5	5050,42	9,36	Máx.	-	0,5	7364,79	22,34
5%	5%-9-10	0,6	5226,94	10,24	6%	7%-9-10	0,6	7315,76	21,76
5%	5%-19-20	0,6	5893,80	12,40	6%	7%-19-20	0,6	7286,34	17,92
5%	5%-29-30	0,6	4736,61	9,72	6%	7%-29-30	0,6	7629,57	22,38
Máx.	-	0,6	5893,80	12,40	Máx.	-	0,6	7629,57	22,38

Legenda:

ERRO*: os resultados do ensaio foram perdidos.

Com os maiores valores de força máxima apresentados na Tabela 14 e Tabela 15, e as áreas soldadas médias apresentadas da Tabela 21 até a Tabela 24 é possível construir as curvas que apresentam a evolução dos limites de resistência máximos, em função do tempo de soldagem. Estas curvas estão expostas na Figura 49 a seguir.

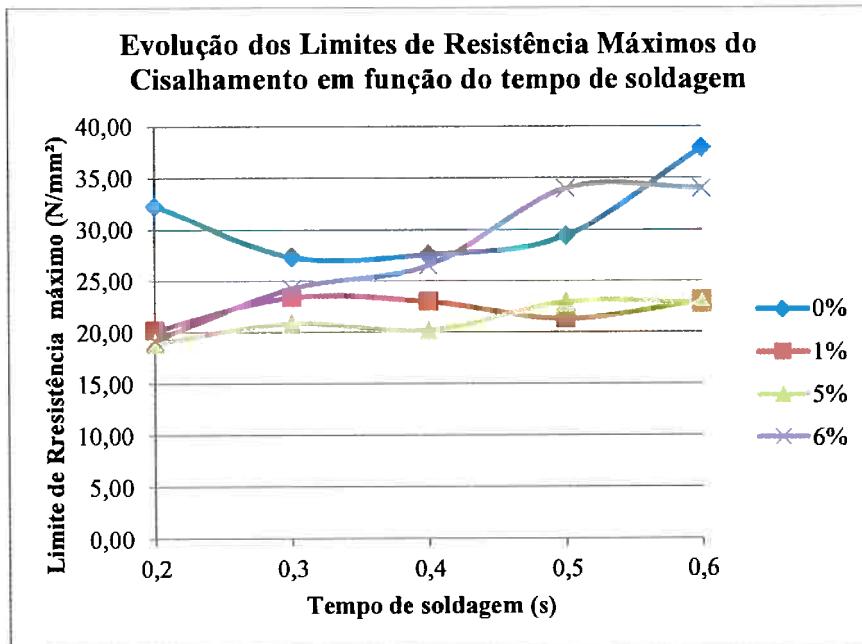


Figura 49 - Evolução dos limites de resistência máximos de cisalhamento em função do tempo de soldagem para os grupos de carga de nanosílica de 0%, 1%, 5% e 6%.

5.4. Soldagem por ultrassom

5.4.1. Soldagens para obtenção dos parâmetros

Os ensaios realizados estão dispostos da Tabela 16 até a Tabela 19, a seguir, onde o “CPI” é o corpo de prova ímpar; “CPP” é o corpo de prova par; “PS” é a pressão de soldagem (psi); “TS” é o tempo de soldagem (s).

Tabela 16 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs sem carga

CPi	CPp	PS (psi)	TS (s)	Observações
R0%-1	R0%-2	25	0,2	Soldou
R0%-3	R0%-4	25	0,4	Soldou mas houve um leve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R0%-5	R0%-6	25	0,1	Soldou muito pouco
R0%-7	R0%-8	25	0,3	Soldou mas houve um leve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R0%-9	R0%-10	25	1	Soldou mas houve muito escoamento de material nas bordas e afundamento do sonotrodo.
R0%-11	R0%-12	15	0,2	muito pouco, pouco afundamento do sonotrodo
R0%-13	R0%-14	15	0,3	soldou pouco. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R0%-15	R0%-16	15	0,4	soldou médio. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R0%-17	R0%-18	15	0,5	soldou médio. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R0%-19	R0%-20	15	0,6	escoamento nas bordas, afundamento do sonotrodo
R0%-21	R0%-22	10	0,2	Soldou, mas aparentemente muito pouco.
R0%-23	R0%-24	10	0,4	Soldou
R0%-25	R0%-26	10	0,6	Soldou. Pouco escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R0%-27	R0%-28	10	0,8	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R0%-29	R0%-30	10	1	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.

Tabela 17 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 1% de carga

CPi	CPp	PS (psi)	TS (s)	Observações
R1%-1	R1%-2	25	0,15	Soldou médio
R1%-3	R1%-4	25	0,6	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R1%-5	R1%-6	25	0,4	Soldou. Leve afundamento do sonotrodo. Leve escoamento nas bordas.
R1%-7	R1%-8	25	0,3	Soldou
R1%-9	R1%-10	25	0,2	Soldou médio
R1%-11	R1%-12	15	0,2	soldou pouco. Levíssimo afundamento do sonotrodo.
R1%-13	R1%-14	15	0,3	soldou pouco. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R1%-15	R1%-16	15	0,4	Soldou. Leve afundamento do sonotrodo. Leve escoamento nas bordas.
R1%-17	R1%-18	15	0,5	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R1%-19	R1%-20	15	0,6	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R1%-21	R1%-22	10	0,2	Soldou, mas aparentemente muito pouco.
R1%-23	R1%-24	10	0,4	Soldou
R1%-25	R1%-26	10	0,6	Soldou. Pouco escoamento nas bordas. Afundamento do sonotrodo.
R1%-27	R1%-28	10	0,8	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R1%-29	R1%-30	10	1	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.

Tabela 18 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 5% de carga

CPi	CPp	PS (psi)	TS (s)	Observações
R5%-1	R5%-2	25	0,1	Soldou muito pouco
R5%-3	R5%-4	25	0,2	Soldou médio
R5%-5	R5%-6	25	0,3	Soldou
R5%-7	R5%-8	25	0,4	Soldou. Leve afundamento do sonotrodo. Leve escoamento nas bordas.
R5%-9	R5%-10	25	0,5	Soldou. Médio afundamento do sonotrodo. Médio escoamento nas bordas.
R5%-11	R5%-12	15	0,2	soldou pouco. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R5%-13	R5%-14	15	0,3	soldou pouco. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R5%-15	R5%-16	15	0,4	Soldou
R5%-17	R5%-18	15	0,5	Soldou. Pouco escoamento nas bordas. Afundamento do sonotrodo. Leve deslizamento das amostras.
R5%-19	R5%-20	15	0,6	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R5%-21	R5%-22	10	0,2	Soldou aparentemente muito pouco.
R5%-23	R5%-24	10	0,4	Soldou
R5%-25	R5%-26	10	0,6	Soldou. Pouco escoamento nas bordas. Afundamento do sonotrodo. Leve deslizamento das amostras.
R5%-27	R5%-28	10	0,8	Soldou. Escoou levemente. Afundou levemente no sonotrodo.
R5%-29	R5%-30	10	1	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.

Tabela 19 - Ensaio de varredura de parâmetros ótimos para ensaios de soldagem por ultrassom para os CPs com 6% de carga

CPi	CPp	PS (psi)	TS (s)	Observações
R6%-1	R6%-2	25	0,2	Soldou. Porém houve deslizamento das amostras.
R6%-3	R6%-4	25	0,4	Soldou. Escoou pelas laterais. Afundou levemente no ponto do sonotrodo. Houve deslizamento das amostras.
R6%-5	R6%-6	25	0,3	Soldou. Deslizou levemente.
R6%-7	R6%-8	25	0,5	Soldou. Deslizou. Escoou pelas bordas. Afundou levemente no sonotrodo.
R6%-9	R6%-10	25	1	Soldou. Houve muito escoamento nas bordas e profundo afundamento na região do sonotrodo.
R6%-11	R6%-12	15	0,2	soldou pouco. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R6%-13	R6%-14	15	0,3	soldou. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R6%-15	R6%-16	15	0,4	soldou. Leve escoamento nas bordas. Leve afundamento do sonotrodo.
R6%-17	R6%-18	15	0,5	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R6%-19	R6%-20	15	0,6	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.
R6%-21	R6%-22	10	0,2	Soldou aparentemente muito pouco.
R6%-23	R6%-24	10	0,4	Soldou
R6%-25	R6%-26	10	0,6	Soldou. Pouco escoamento nas bordas. Afundamento do sonotrodo. Leve deslizamento das amostras.
R6%-27	R6%-28	10	0,8	Soldou. Escoou levemente. Afundou levemente no sonotrodo.
R6%-29	R6%-30	10	1	Soldou mas houve escoamento nas bordas e afundamento na posição do sonotrodo.

5.4.2. Defeitos

Os defeitos encontrados durante as soldagens estão apresentados da Figura 50 até a Figura 58. A descrição de cada defeito está presente na legenda de cada figura.



Figura 50 - Sem escoamento nas bordas



Figura 55 - Deslocamento das amostras



Figura 51 - Pequeno escoamento nas bordas



Figura 56 - Alto escoamento nas bordas



Figura 52 - Médio escoamento nas bordas



Figura 57 - Leve afundamento do sonotrodo



Figura 53 - Sem afundamento do sonotrodo



Figura 58 - Alto afundamento do sonotrodo



Figura 54 - Médio afundamento do sonotrodo

5.4.3. Soldagens com parâmetros definidos

Da Figura 59 até a Figura 62 estão dispostas as janelas operacionais obtidas a partir da observação de defeitos das soldagens para obtenção de parâmetros.

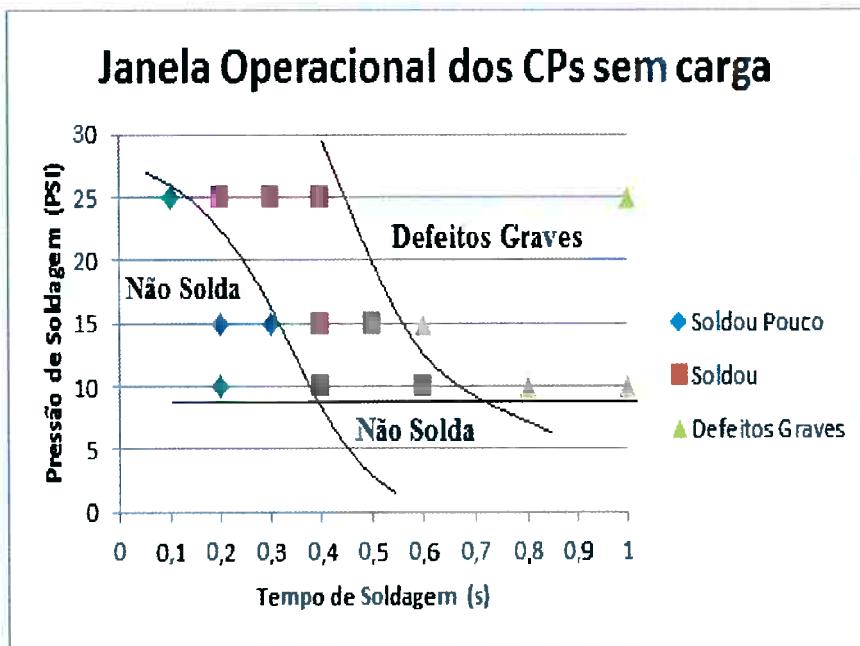


Figura 59 - Janela operacional dos CPs sem carga.

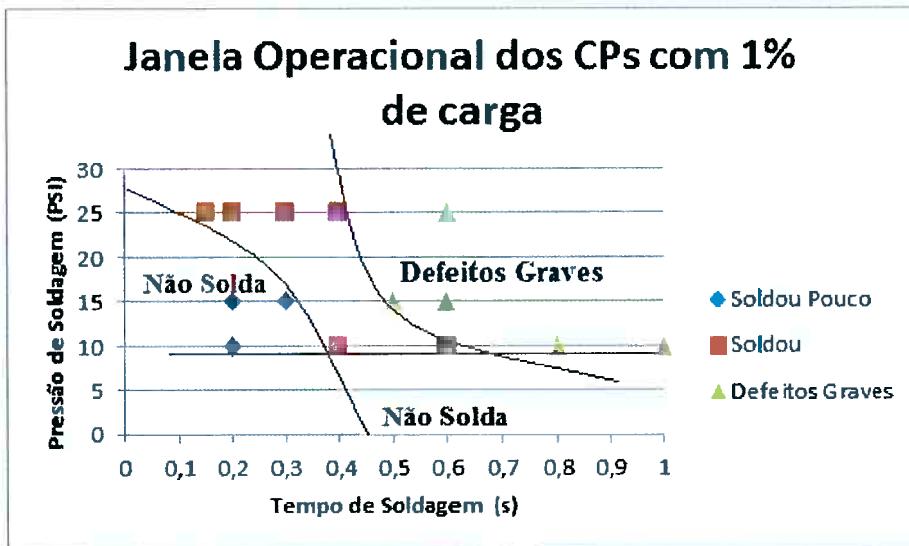


Figura 60 - Janela operacional dos CPs com 1% de carga.

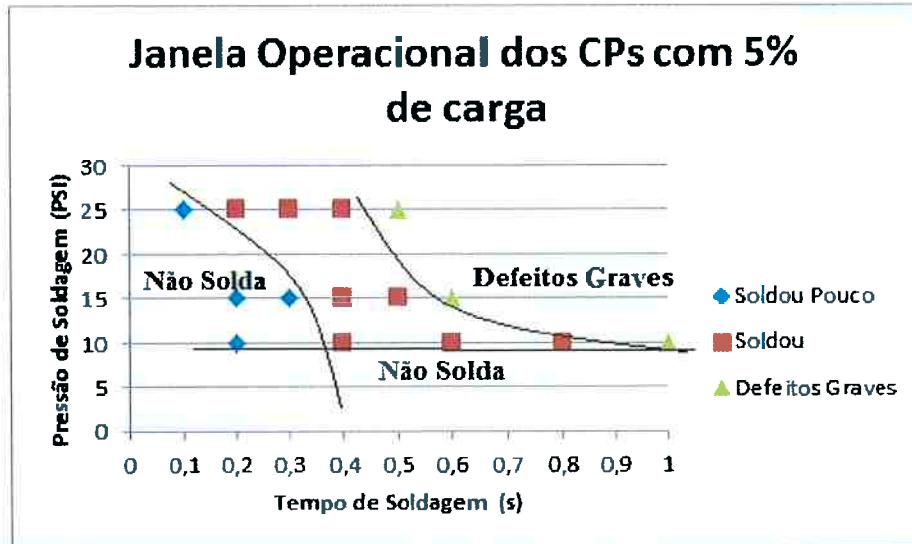


Figura 61 - Janela operacional dos CPs com 5% de carga.

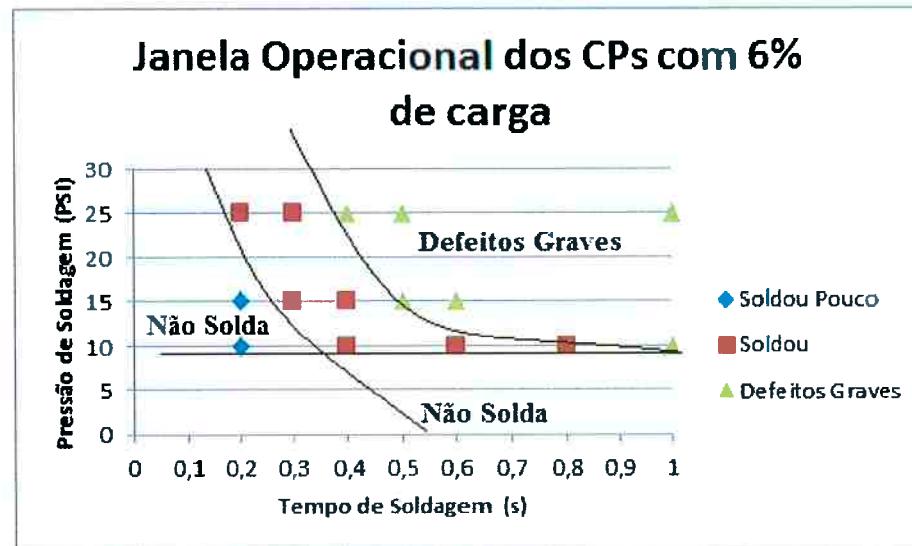


Figura 62 - Janela operacional dos CPs com 6% de carga.

Portanto, foi definido que todas as amostras seriam soldadas com pressão de soldagem de 15 psi, variando-se apenas o tempo de soldagem, de 0,2 a 0,6 segundos, com intervalo de 0,1 segundo.

5.4.4. Análise acústica das soldagens

Após análise do som e do aspecto geral dos espectrogramas das gravações efetuadas (3 gravações por amostra), foi escolhido um espectrograma para cada amostra como representativo. Estes espectrogramas serão apresentados da Figura 63 até a Figura 72 e serão descritos a seguir. Como as soldagens foram feitas com tempos de 1 segundo, as regiões de interesse são estas de 0 a 1 segundo, como mostram os espectrogramas a seguir.

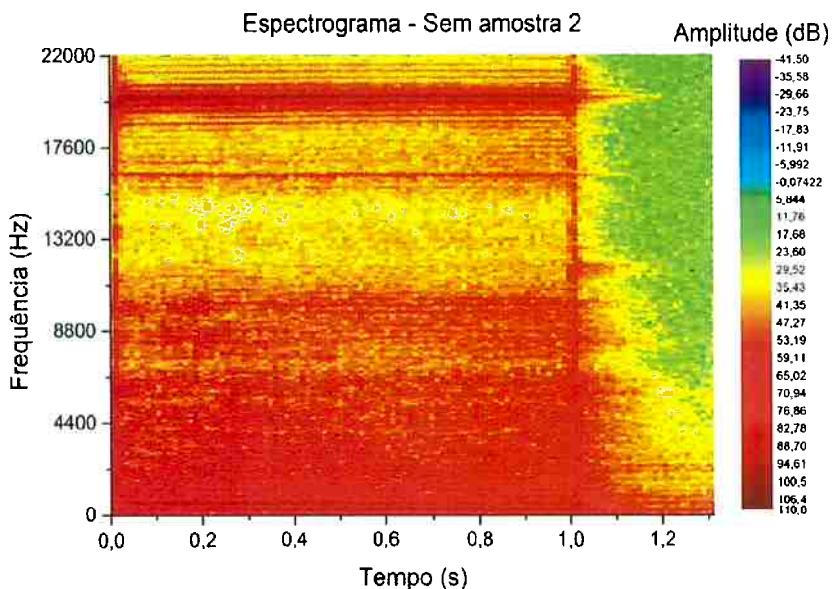


Figura 63 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom sem amostra. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.

O espectrograma da Figura 63, referente a soldagem por ultrassom sem amostra, apresenta linhas vermelhas aparentemente contínuas que representam os harmônicos espalhados durante a soldagem sem amostra. Observa-se um espectro bem uniforme e cheio de frequências espalhadas.

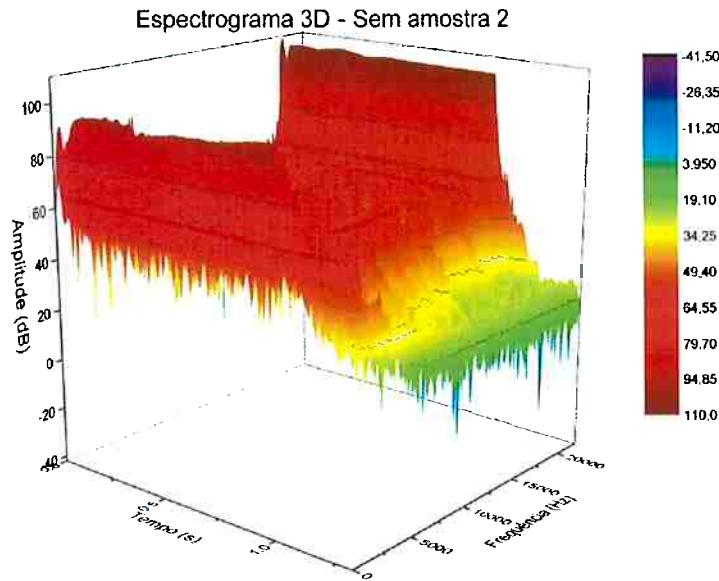


Figura 64 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom sem amostra. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.

A partir da Figura 64, acima, e da Figura 63 é possível perceber a presença de batimentos com periodicidade uniforme na região próxima de 4 a 8 kHz.

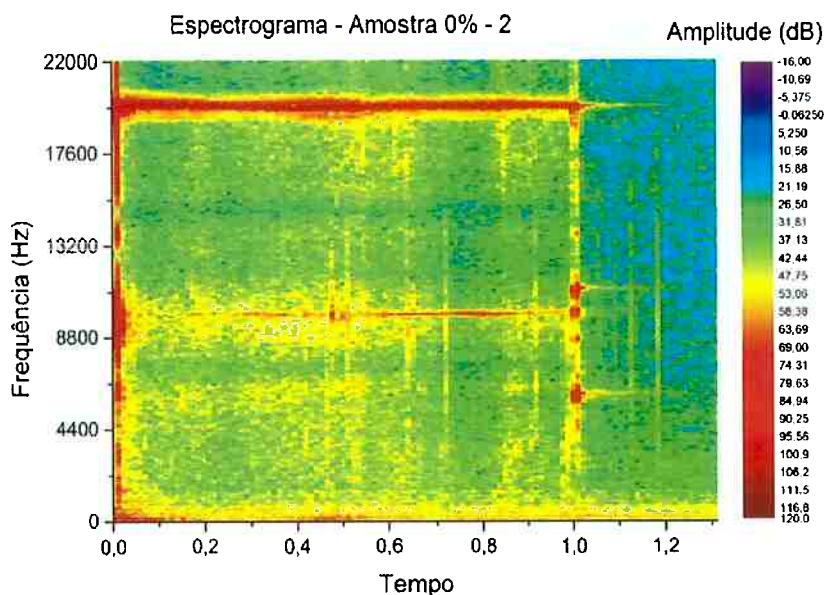


Figura 65 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra sem carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.

O espectrograma da Figura 65, referente a soldagem por ultrassom da amostra sem carga, apresenta uma linha vermelha aparentemente contínua, na faixa de frequência de 20 kHz. Apresenta também um harmônico, que surge por volta do tempo de 0,2 segundos de soldagem, mas só se intensifica em 0,35 segundos. A frequência deste harmônico é de aproximadamente 10 kHz, ou seja, é de primeira ordem em relação a frequência de 20 kHz. É o harmônico mais comum pois a frequência mais intensa é justamente a de 20 kHz, inserida pelo sonotrodo, e ambas estão presentes em todas as gravações. Observa-se também que a frequência de 10 kHz possui uma leve oscilação, ou seja, batimento. Neste espectrograma estão presentes também linhas azuladas com pequena oscilação e uma região azulada vertical que inicia-se no tempo de 0,7 segundos. Estas regiões azuladas são frequências com menores amplitudes, ou seja, ou são absorvidas pelo material ou inexistentes, porém, de fato não foram espalhadas (ou refletidas) como as outras.

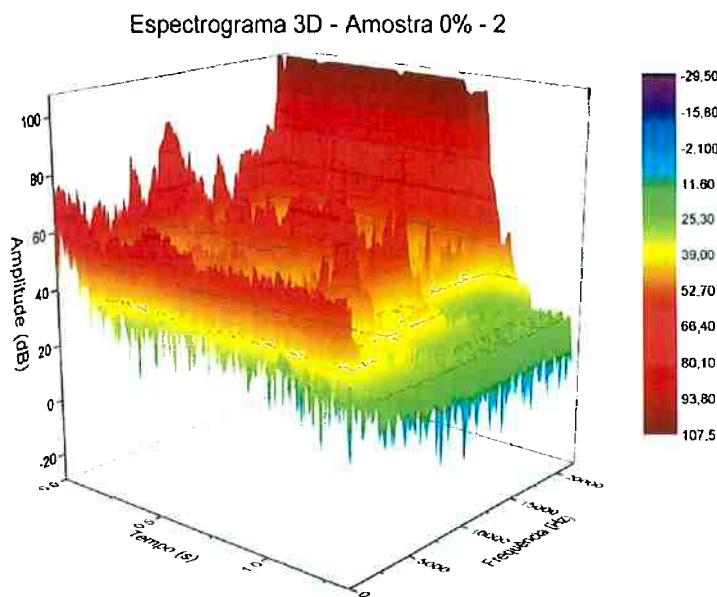


Figura 66 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra sem carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.

A Figura 66 evidencia o batimento da frequência de 10 kHz presente na Figura 65.

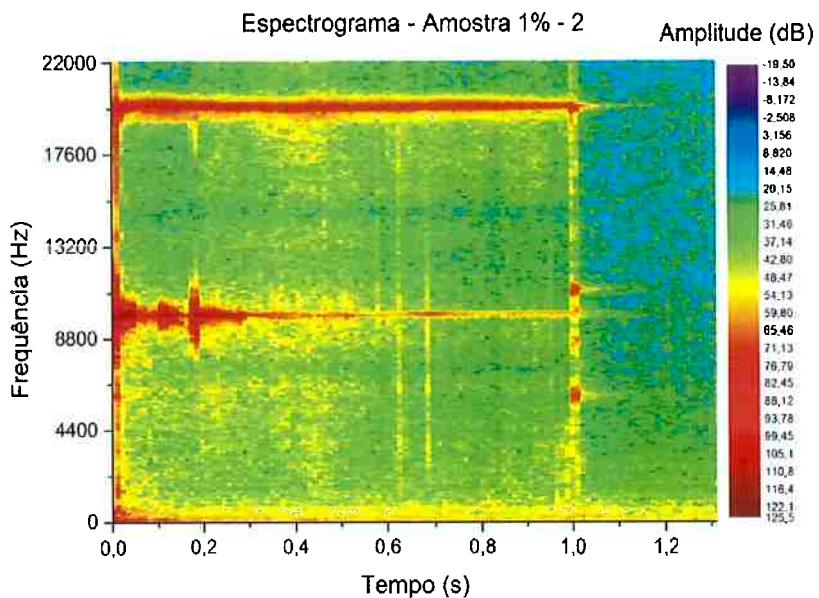


Figura 67 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 1% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.

O espectrograma da Figura 67, referente a amostra com 1% de carga, possui um aspecto levemente mais azulado que o da Figura 65. Possui uma linha azul horizontal de frequência próxima de 14 kHz e uma faixa azul vertical na região do tempo de 0,8 segundos, parecido com a Figura 65. Porém, possui dois pulsos, com faixas de frequência em torno de 8,8 a 11 kHz, entre os tempos de 0,1 a 0,2 segundos.

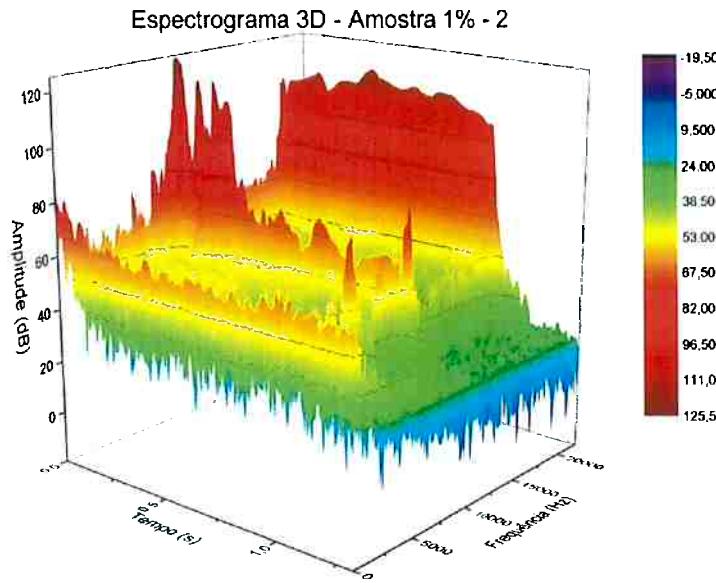


Figura 68 - Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 1% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.

Na Figura 68, é possível perceber a região de alta amplitude entre 0,1 e 0,2 segundos. Após o segundo 0,2 a frequência de 10 kHz oscila tendendo a diminuir a amplitude. Ao comparar esta figura com a Figura 66, nota-se que esta possui picos de frequências mais bem definidos, enquanto a outra possui mais frequências espalhadas.

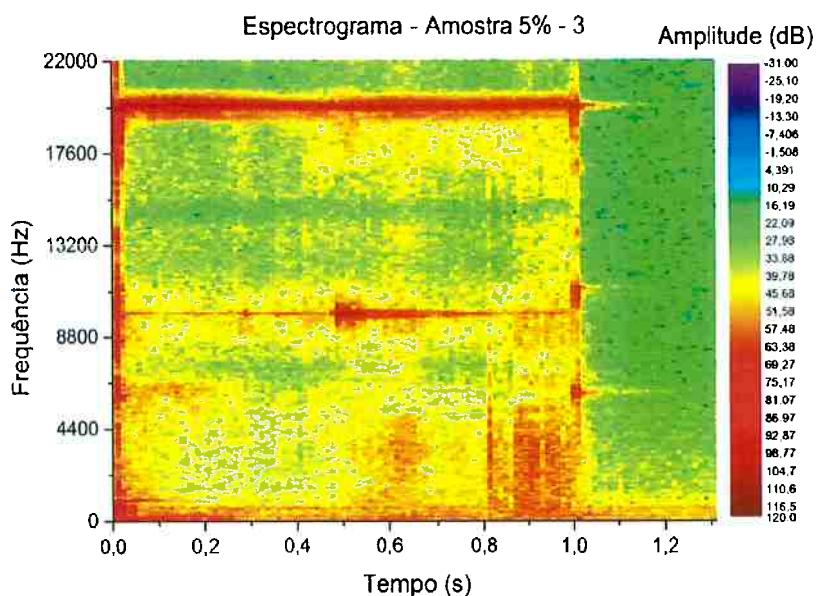


Figura 69 - Espectrograma da terceira gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 5% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.

O espectrograma da Figura 69, referente a amostra com 5% de carga, apresenta-se mais repleto de frequências espalhadas, em relação a Figura 67. Observa-se um pico intenso de amplitude na frequência próxima de 10 kHz em torno do tempo de 0,5 segundos. Após este evento, aparecem frequências mais graves oscilantes. Apesar deste espectrograma possuir amplitude geral maior do que os espectrogramas referentes as amostras com 0 e 1% de carga, este também possui uma faixa de menor amplitude na frequência próxima de 14 kHz.

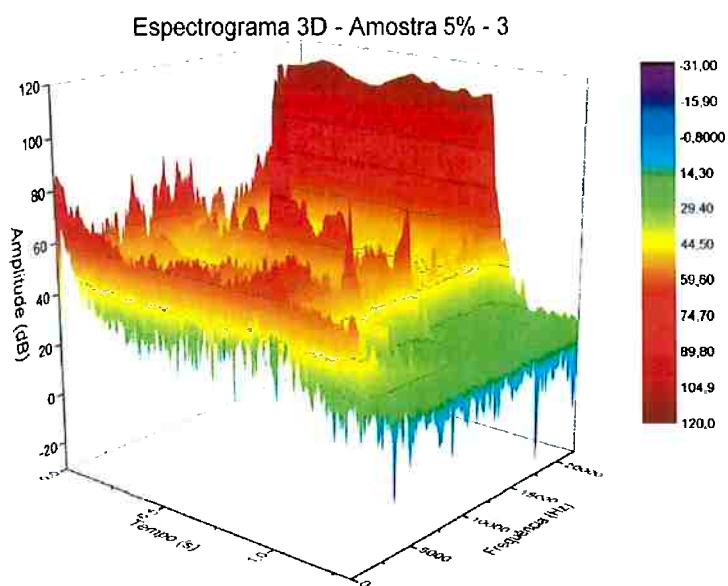


Figura 70 - Espectrograma 3D da terceira gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 5% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.

O espectrograma 3D da Figura 70 evidencia o pico de frequência (10 kHz) no tempo de 0,5 segundos. Mostra claramente o aparecimento de frequências graves, e que elas são oscilantes, assim como a de 10 kHz, após este evento.

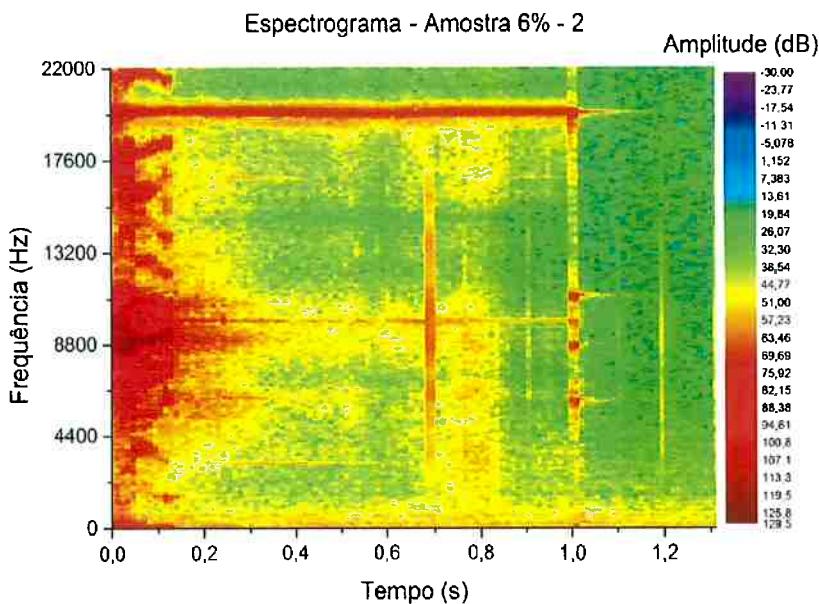


Figura 71 - Espectrograma da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 6% de carga. Apresenta as frequências perceptíveis durante o ensaio, em função do tempo.

O espectrograma da Figura 71, referente a amostra com 6% de carga, destaca-se em relação aos outros espectrogramas das amostras com carga. Durante os ensaios foi percebido que estas amostras vibravam muito mais, emitiam mais som, e as vezes saiam da posição fixada na mesa. Coerentemente com esta maior emissão de som, observa-se neste espectrograma que o inicio da soldagem (de 0 a 0,15 segundos) é repleto de frequências de alta amplitude. Estas frequências, que aparentemente são oscilantes, cessam logo após o tempo de 0,15 segundos, apesar de que o espectro continua com a presença de muitos harmônicos até aproximadamente o segundo 0,4.

Este espectrograma tem amplitude geral maior que todos os outros espectrogramas, exceto o do ensaio sem amostra. Porém, apesar disto, também apresenta uma linha horizontal, próxima de 14 kHz, com menor amplitude.

Outro evento diferenciado ocorre próximo ao segundo 0,7, onde aparentemente ocorre um leve reaparecimento das frequências do início do experimento (oscilação com período de aproximadamente 0,55 segundos) e no segundo 0,8 onde apenas os graves reaparecem.

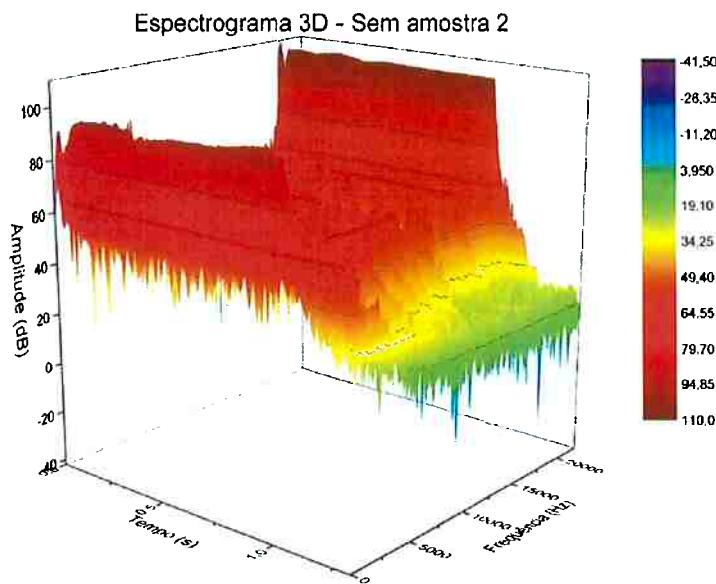


Figura 72 – Espectrograma 3D da segunda gravação, de três, da soldagem por ultrassom da amostra com 6% de carga. Apresenta com mais clareza a relação de amplitudes.

A Figura 72 apresenta o espectrograma 3D da amostra com 6% de carga. Evidencia com clareza a amplitude geral alta e a oscilação da frequência de 10 kHz. Evidencia também, uma região densa de amplitudes altas e frequências baixas no final do experimento.

5.4.5. Análise por ultrassom

5.4.5.1. Atenuação acústica

A espessura da amostra é 3,3 mm. Logo a distância percorrida pelo segundo eco é de 6,6mm. A Tabela 20 mostra os resultados medidos para atenuação acústica e coeficientes de absorção, usando-se transdutores de 5 e 10MHz.

Tabela 20 - Medição da atenuação acústica e coeficientes de absorção.

Amostra	Transdutor de 5 MHz				Transdutor de 10 MHz			
	V ₁ (V)	V ₂ (V)	Aa	Cf (dB/mm)	V ₁ (V)	V ₂ (V)	Aa	Cf (dB/mm)
0%	1,8	0,262	0,15	0,0221	0,65	0,075	0,12	0,0175
1%	2,1	0,275	0,13	0,0198	1,24	0,181	0,15	0,0221
5%	1,86	0,212	0,11	0,0173	0,825	0,093	0,11	0,0171
6%	2,23	0,325	0,15	0,0221	1,24	0,168	0,14	0,0205

Legenda:

V₁ (V) – Primeiro eco, medido em V.

V₂ (V) – Segundo eco, medido em V.

Aa – Atenuação Acústica.

Cf – Coeficiente de absorção em dB/mm.

5.4.6. Áreas soldadas

As áreas soldadas obtidas através do programa ImageJ estão apresentadas da Tabela 21 até a Tabela 24 a seguir, Onde “TS” é o tempo de soldagem (s); “Am” é a área média calculada; “SD” é o desvio padrão.

Tabela 21 - Áreas soldadas dos CPs sem carga e suas morfologias.

TS (s)	Am (mm ²)	SD (mm ²)	Imagen
0,2	72,95	3,80	
0,3	125,51	4,23	
0,4	175,57	12,86	
0,5	213,06	6,87	
0,6	239,31	0,62	

Tabela 22 - Áreas soldadas dos CPs com 1% de carga e suas morfologias.

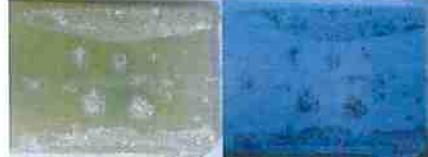
TS (s)	Am (mm ²)	SD (mm ²)	Imagen
0,2	55,93	5,12	
0,3	114,41	7,62	
0,4	189,37	11,12	
0,5	215,32	1,85	
0,6	230,90	2,93	

Tabela 23 - Áreas soldadas dos CPs com 5% de carga e suas morfologias.

TS (s)	Am (mm ²)	SD (mm ²)	Imagen
0,2	53,72	6,27	
0,3	111,47	4,12	
0,4	182,93	8,89	
0,5	210,93	6,12	
0,6	248,80	8,53	

Tabela 24 - Áreas soldadas dos CPs com 6% de carga e suas morfologias.

TS (s)	Am (mm ²)	SD (mm ²)	Imagen
0,2	79,06	13,02	
0,3	159,23	10,49	
0,4	214,87	13,16	
0,5	216,85	6,23	
0,6	246,77	14,98	

A Figura 73, a seguir, apresenta a evolução das áreas soldadas médias em função do tempo de soldagem.

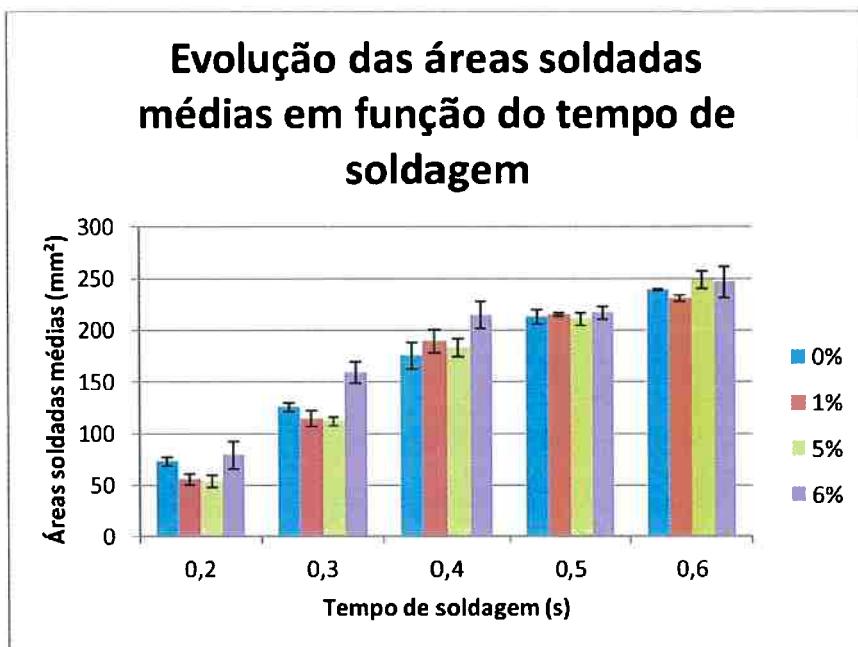


Figura 73 - Evolução das áreas soldadas médias em função do tempo de soldagem.

É possível observar na Figura 73, acima, que as amostras com carga de 6% obtiveram maior soldabilidade do que o restante. As amostras com cargas 1 e 5% obtiveram melhor desempenho a partir do tempo de soldagem de 0,4 segundos, em relação a amostra sem carga, porém este desempenho foi normalizado a partir de 0,5 segundos, onde todas as amostras obtiveram áreas de soldagem aproximadas. Já no tempo de 0,6 segundos as amostras com mais carga, 5% e 6%, voltaram a apresentar maior área soldada.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

5.5.1. Caracterização da nanosílica

Observa-se na Figura 74 que a nanosílica encontra-se aglomerada. Com auxílio do programa ImageJ é possível estimar uma área de superfície média equivalente a $220 \mu\text{m}^2$. As Figura 75 e Figura 76 apresentam, respectivamente, o funcionamento do recurso “threshold” do programa ImageJ e a visualização do aglomerado de nanosílica com resolução de $5 \mu\text{m}$.



Figura 74 – Imagem obtida por MEV (SE) com resolução em 200 μm . Observação e medição do tamanho dos aglomerados de nanosílica higroscópica.

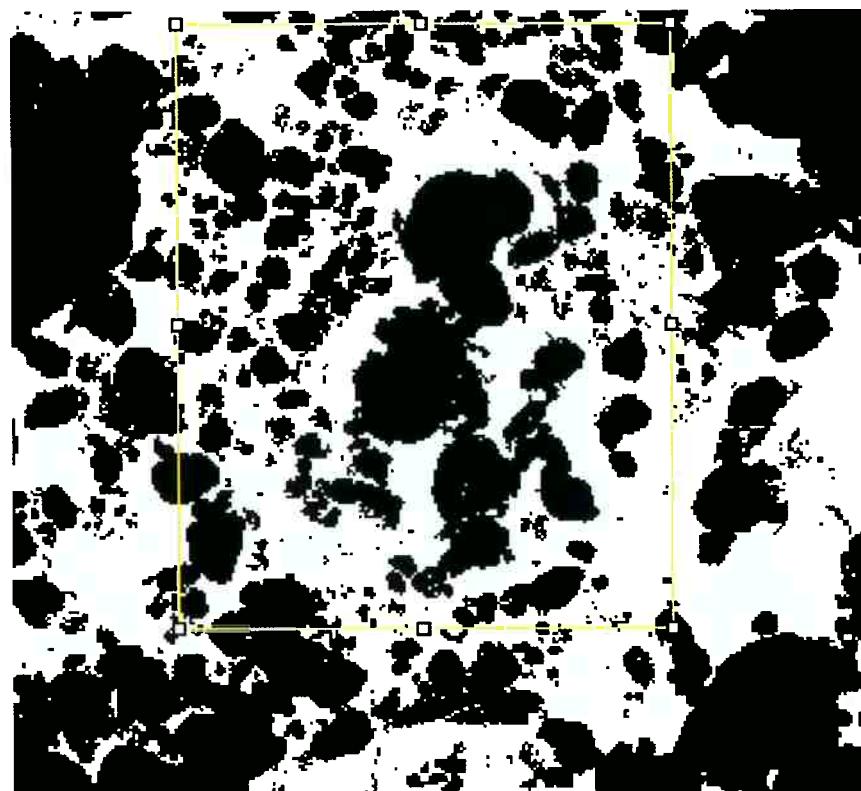


Figura 75 – Imagem de MEV (SE) com resolução em 200 μm . Estimativa da área média de superfície pelo programa ImageJ, utilizando os recursos “threshold” e “analyse particles”.

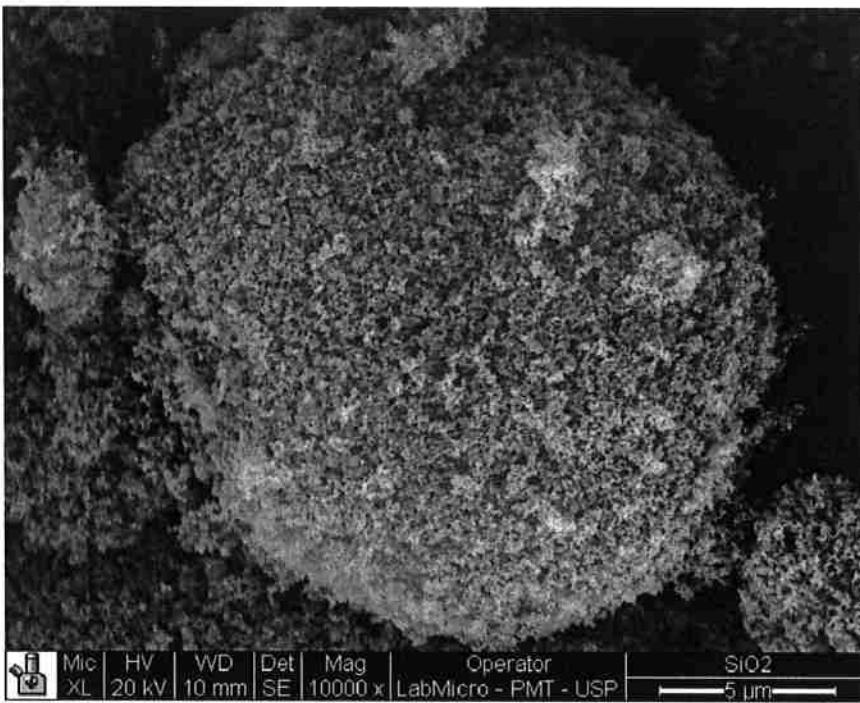


Figura 76 - Imagem de MEV (SE) com resolução em 5 μ m. Observação e medição do tamanho dos aglomerados de nanosílica higroscópica.

5.5.2. Caracterização da fratura criogênica

As imagens das fraturas criogênicas e composições dos particulados presentes, obtidas por MEV (BSE, SE e Raios X), estão dispostas da Figura 77 até a Figura 85.

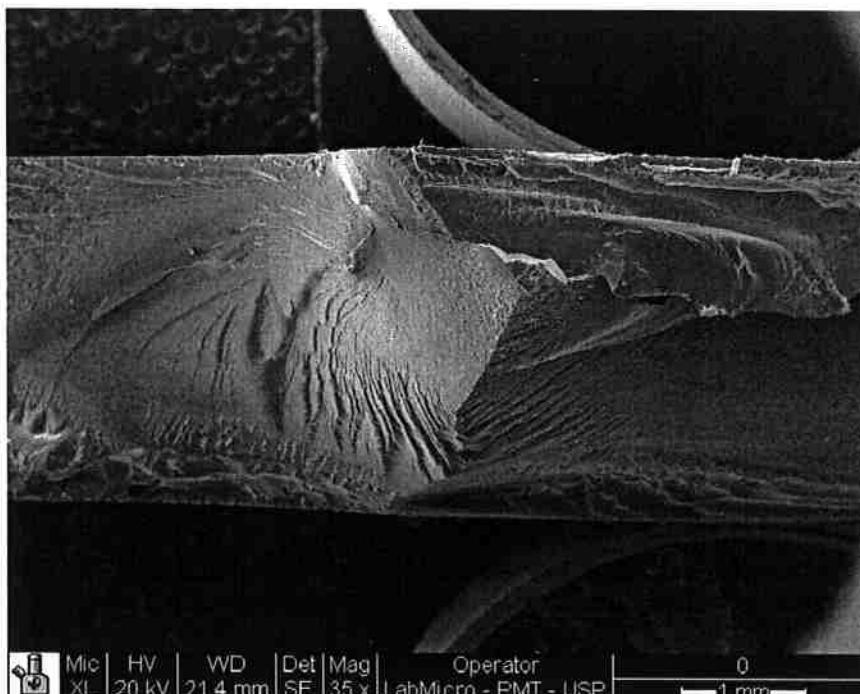


Figura 77 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 1mm. Fratura criogênica da amostra 0%-40, com 0% de carga.

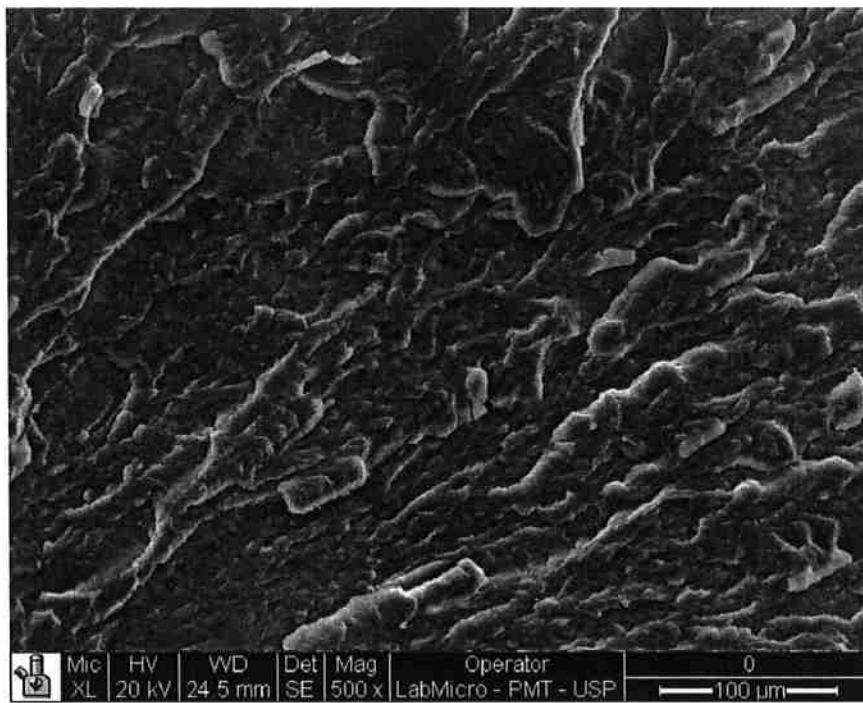


Figura 78 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 100 μm . Fratura criogênica da amostra 0%-40, com 0% de carga.

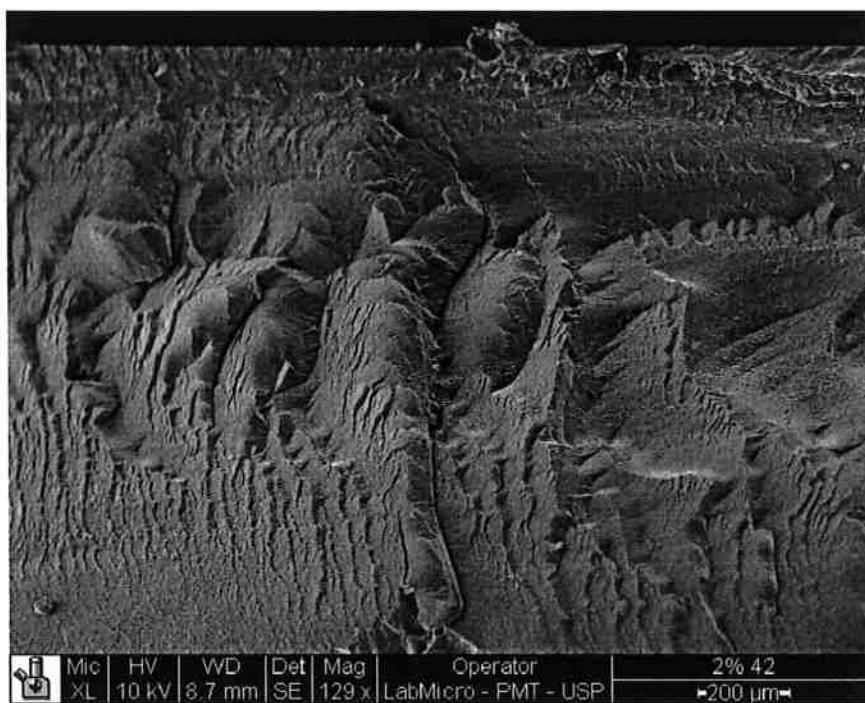


Figura 79 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 μm . Fratura criogênica da amostra 2%-42, com 1% de carga.

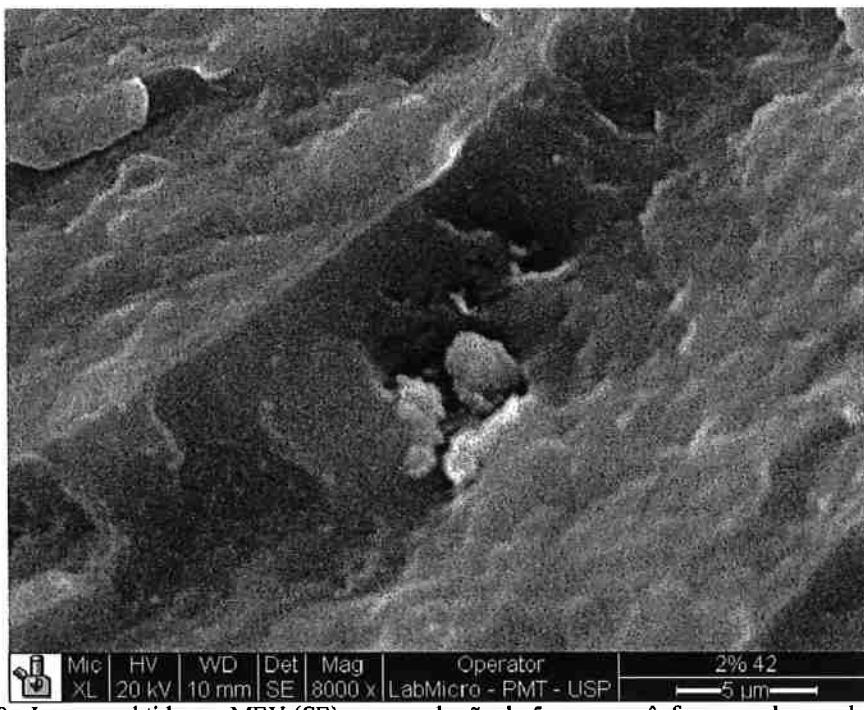


Figura 80 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 5 μm , com ênfase no aglomerado de Si, Ca, Al e Na. Fratura criogênica da amostra 2%42, com 1% de carga.

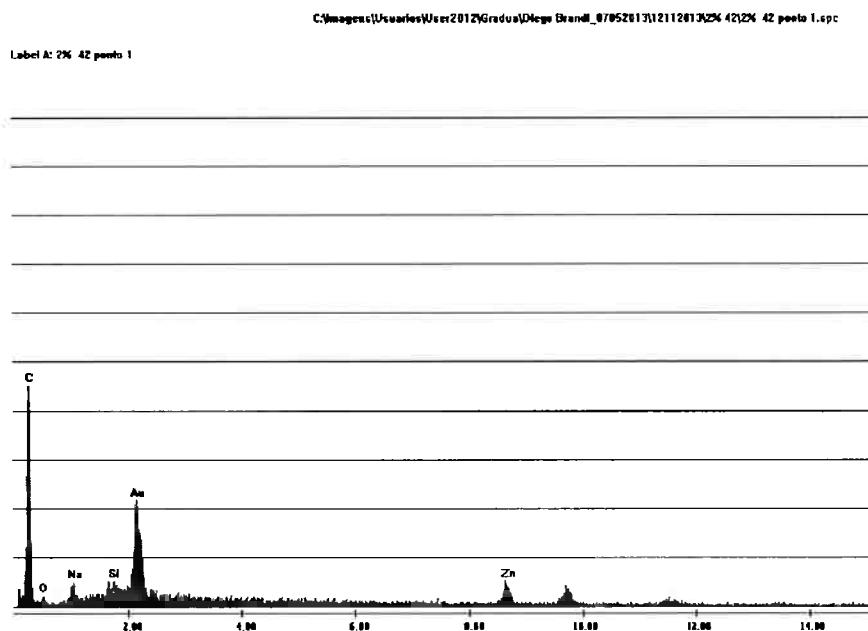


Figura 81 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de Si, Ca, Al e Na da Figura 80.



Figura 82 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm . Fratura criogênica. Amostra 5%-38, com 5% de carga. Os pontos circulados são aglomerados de nanosílica.

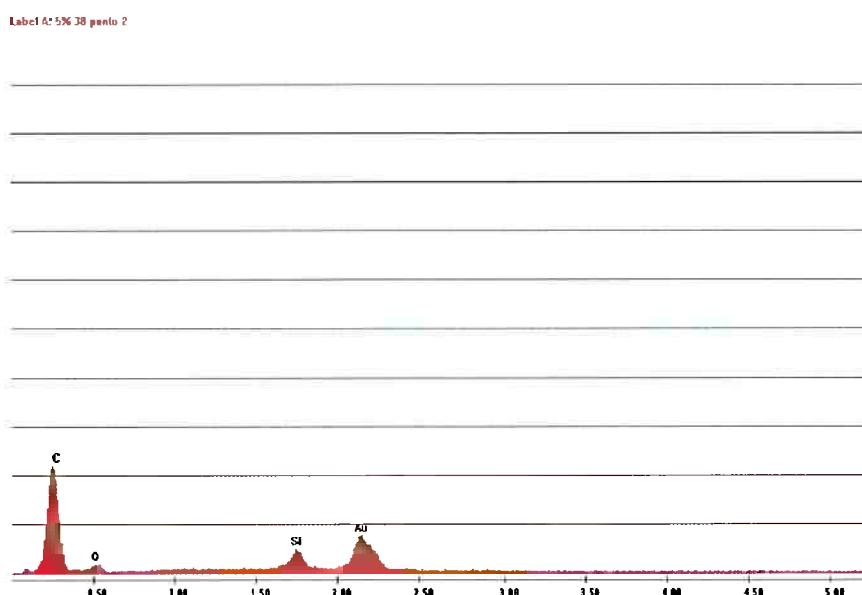


Figura 83 - Espectroscopia de raios X dos aglomerados de Si marcados Figura 82.

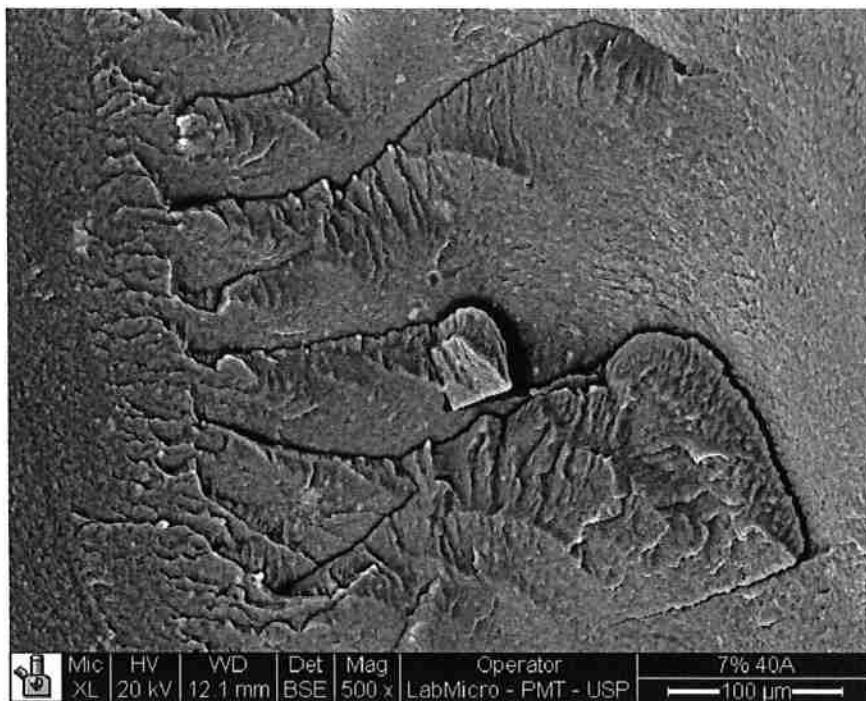


Figura 84 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 100 μm , com ênfase no aglomerado de Si.
Fratura criogênica da amostra 7%-40, com 6% de carga.

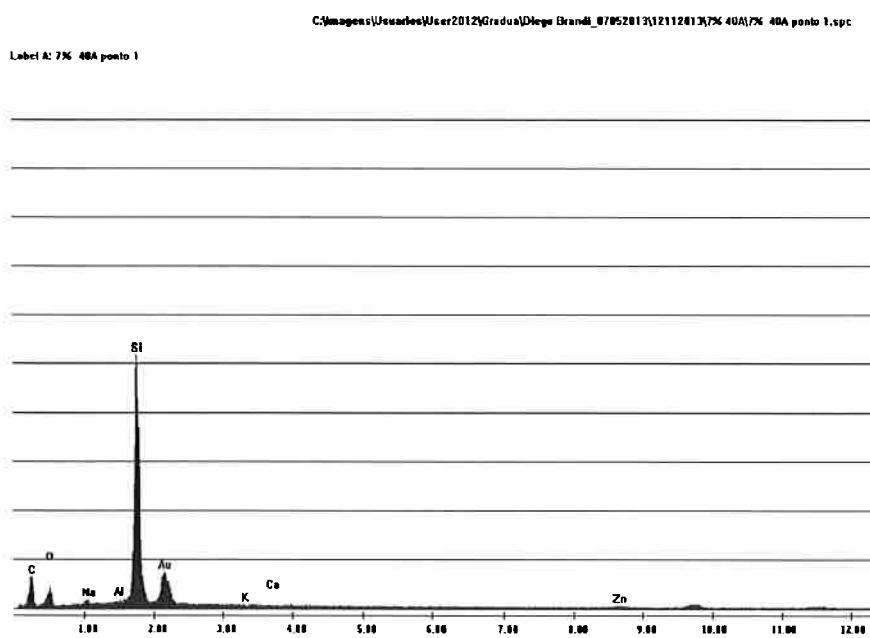


Figura 85 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de Si da Figura 84.

5.5.3. Caracterização da fratura por tração

As imagens das fraturas por tração e composições dos particulados estão apresentados da Figura 86 até a Figura 101.

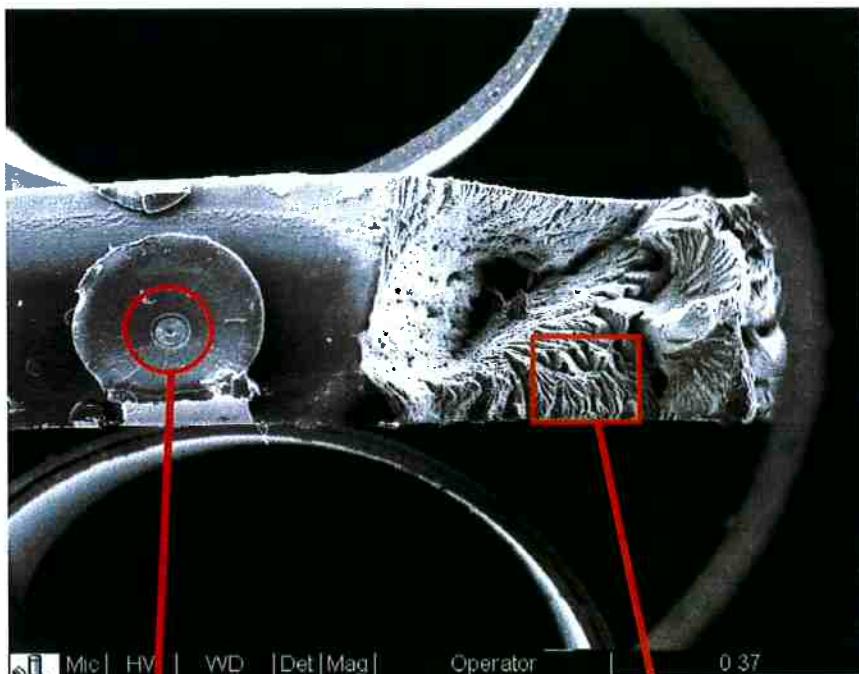


Figura 86 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 1 mm. Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se fratura frágil do lado direito e um ponto de alongamento do lado esquerdo.



Figura 87 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 100 μm. Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se a simetria da parte que foi alongada na fratura.

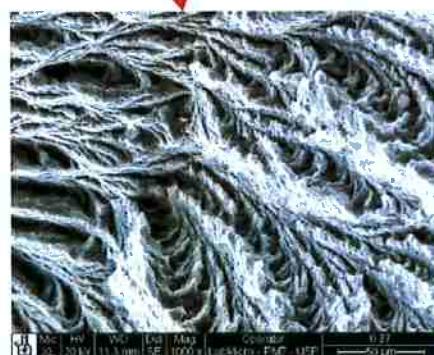


Figura 88 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 50 μm. Fratura por ensaio de tração da amostra 0%-37, com 0% de carga de nanosílica. Observa-se a superfície da parte que sofreu fratura frágil.

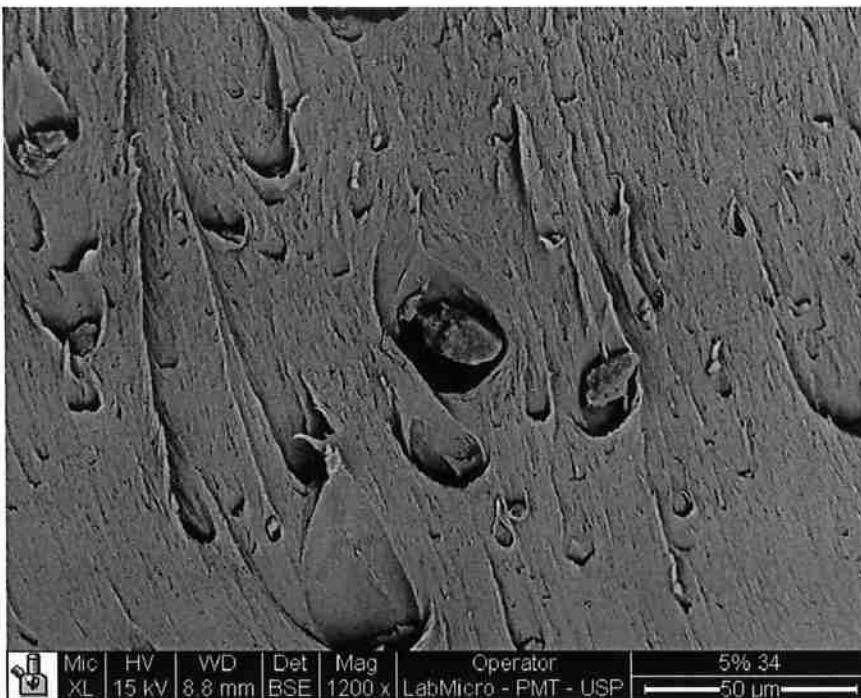


Figura 93 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 50 μm . Fratura por ensaio de tração da amostra 5%-34, com 5% de carga de nanosílica. Observa-se que os aglomerados de nanosílica encontram-se espalhados pela amostra, iniciando trincas curtas.

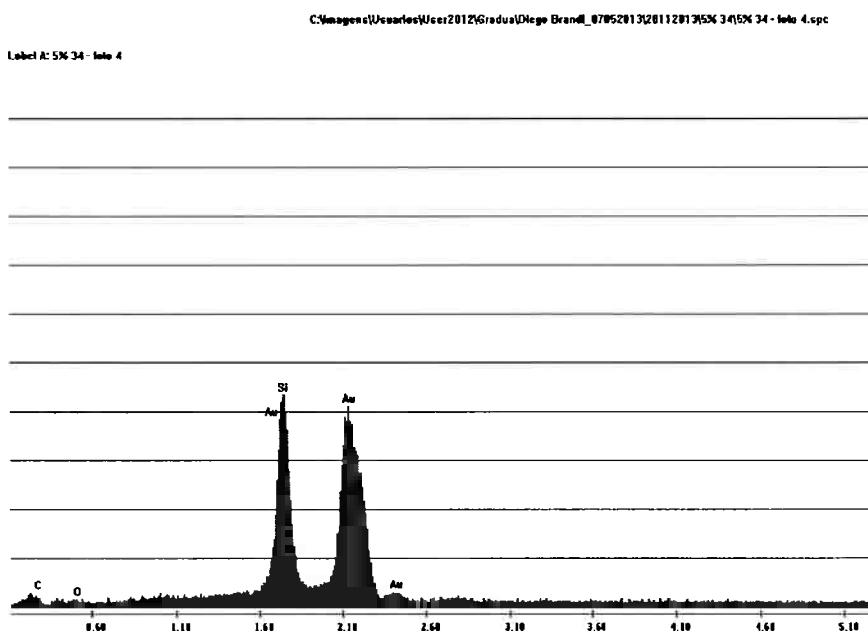


Figura 94 – Espectroscopia de Raios X das partículas da Figura 93, amostra 5%-34, com 5% de carga de nanosílica.

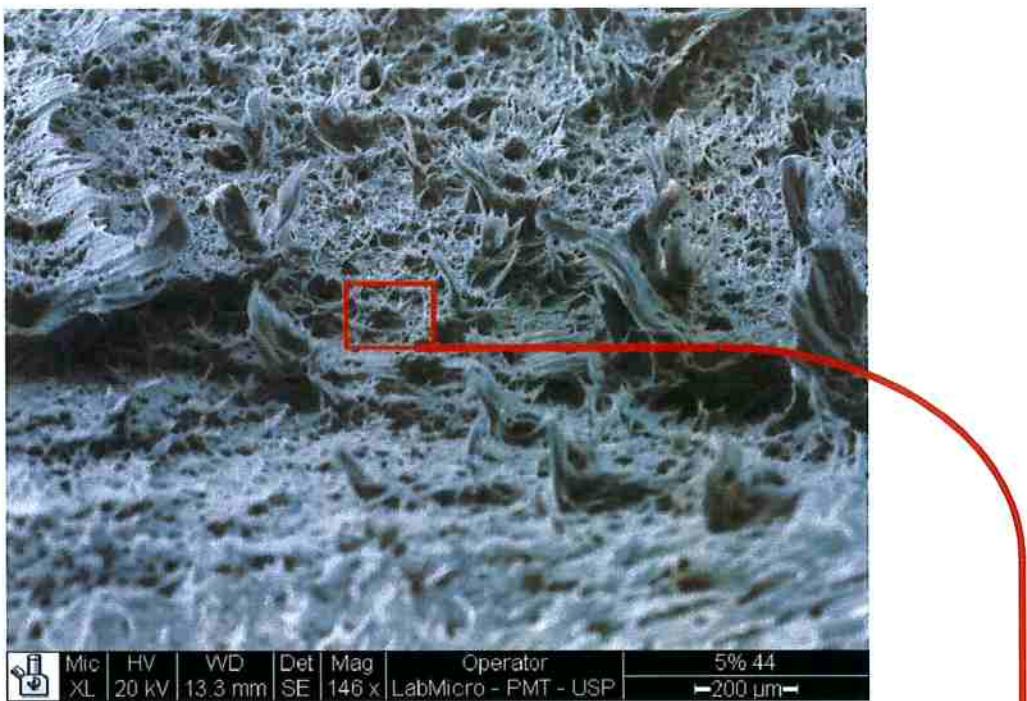


Figura 95 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 µm, da amostra 5%-44, com 5% de nanosílica. Esta amostra apresentou alongamento alto e boa homogeneidade de distribuição de carga.

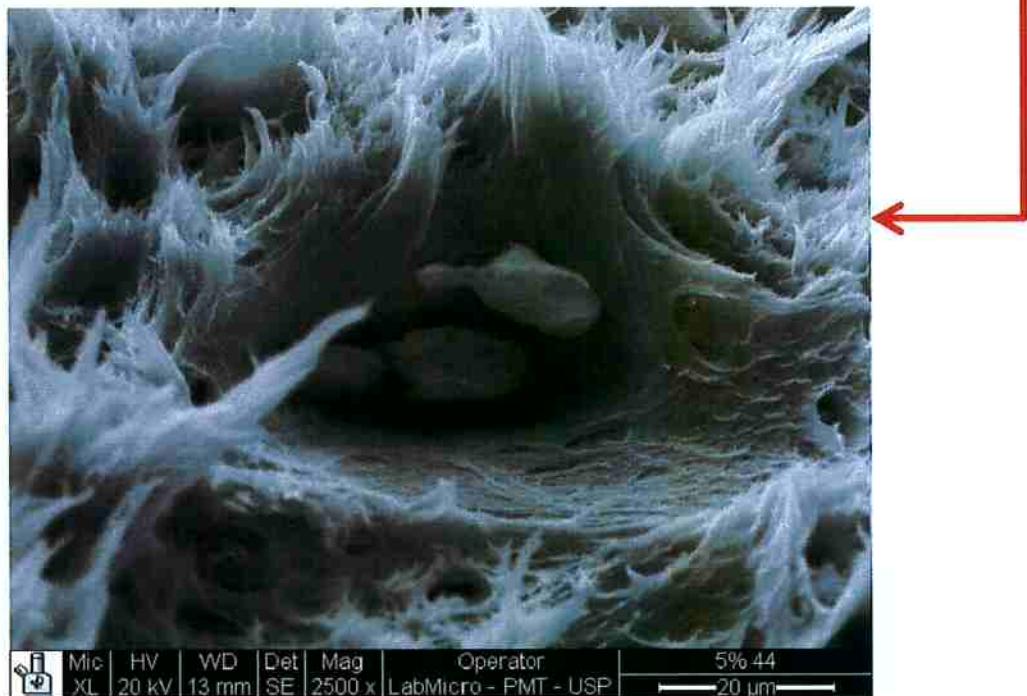


Figura 96 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 200 µm, da amostra 5%-44, com 5% de nanosílica. Apresenta a partícula aglomerada de nanosílica.

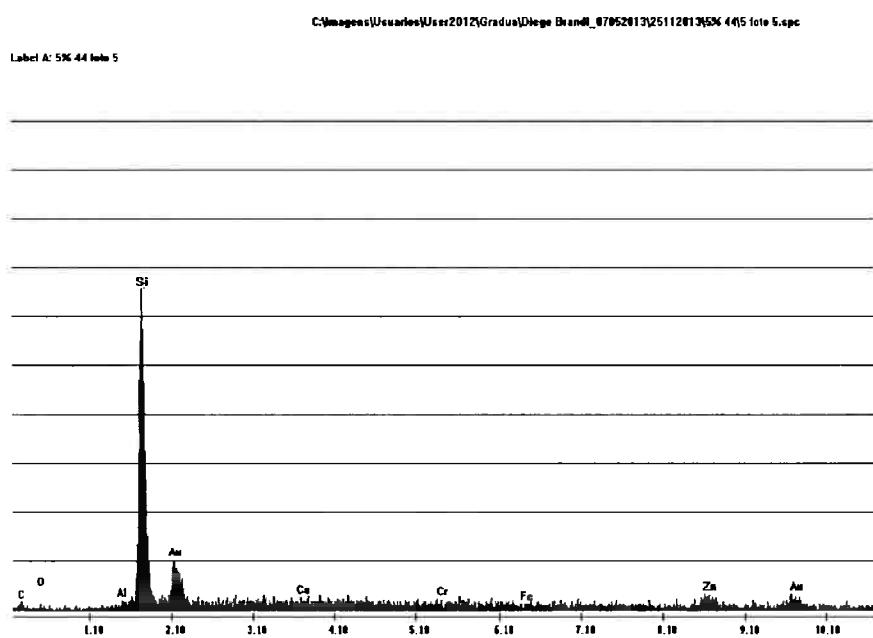


Figura 97 – Espectroscopia da partícula presente na Figura 96, amostra 5%-44, com 5% de nanosflica.

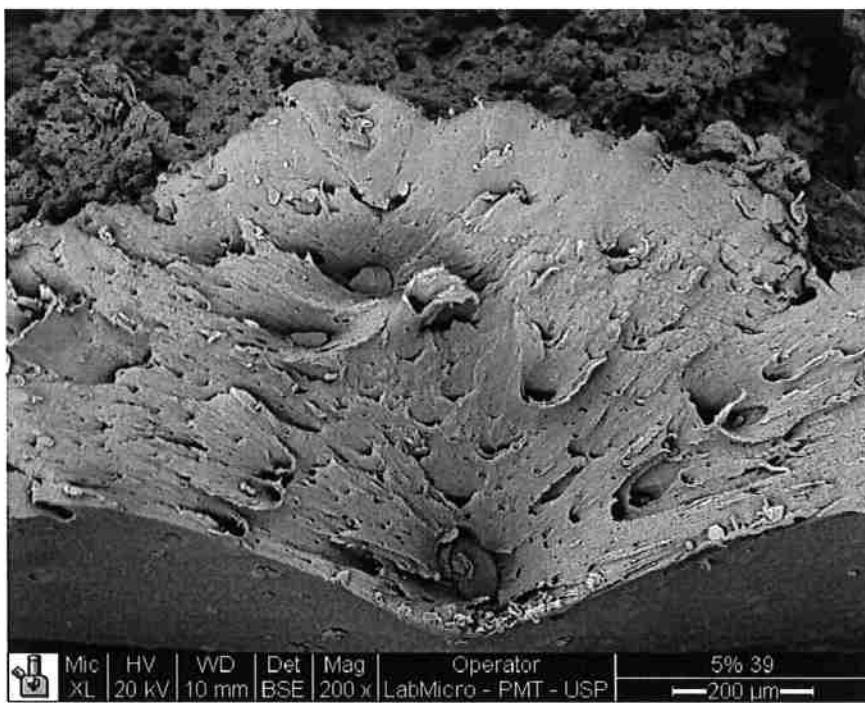


Figura 98 – Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μ m, da amostra 5%-39, com 5% de nanosflica. Esta amostra obteve baixo alongamento. Estes particulados são aglomerados de nanosflica.

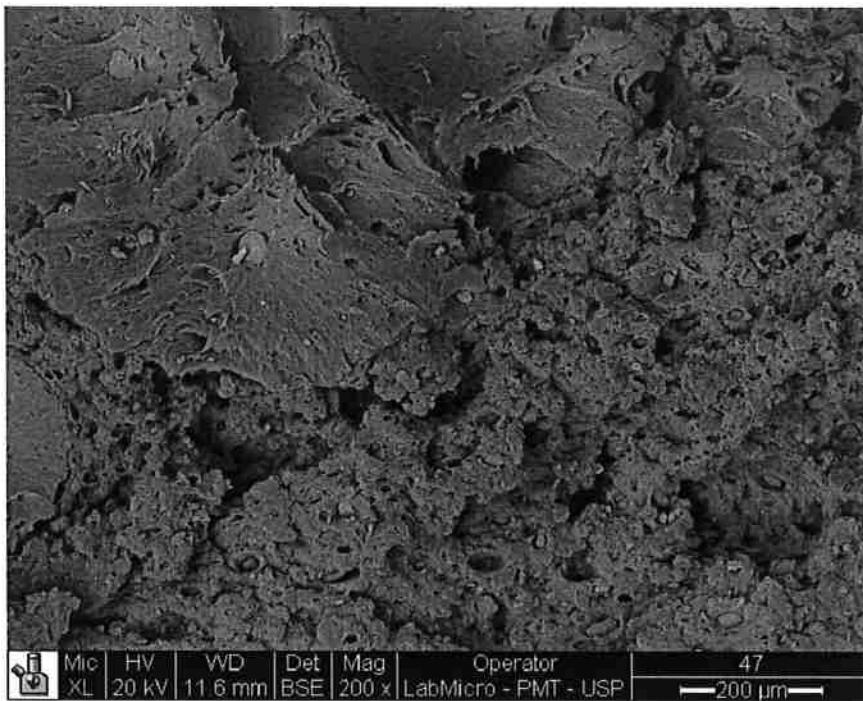


Figura 99 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm. Fratura por ensaio de tração da amostra 7%-47, com 6% de carga de nanosílica. Observa-se que os aglomerados de nanosílica encontram-se espalhados pela amostra, iniciando trincas curtas.

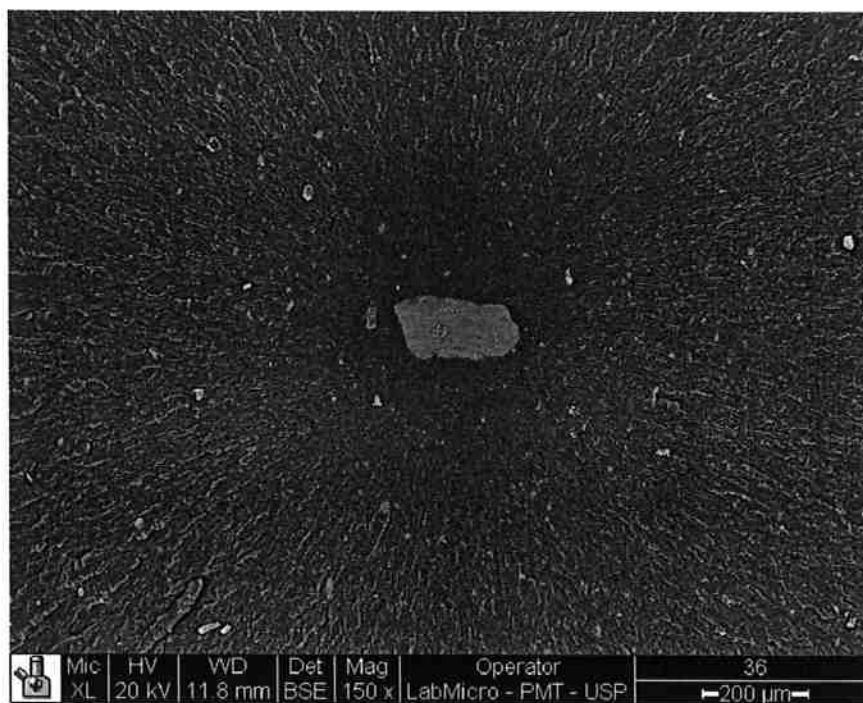


Figura 100 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm. Fratura por ensaio de tração da amostra 7%-36, com 6% de carga de nanosílica. Observa-se que todas as trincas foram influenciadas pelo aglomerado de nanosílica centralizado.

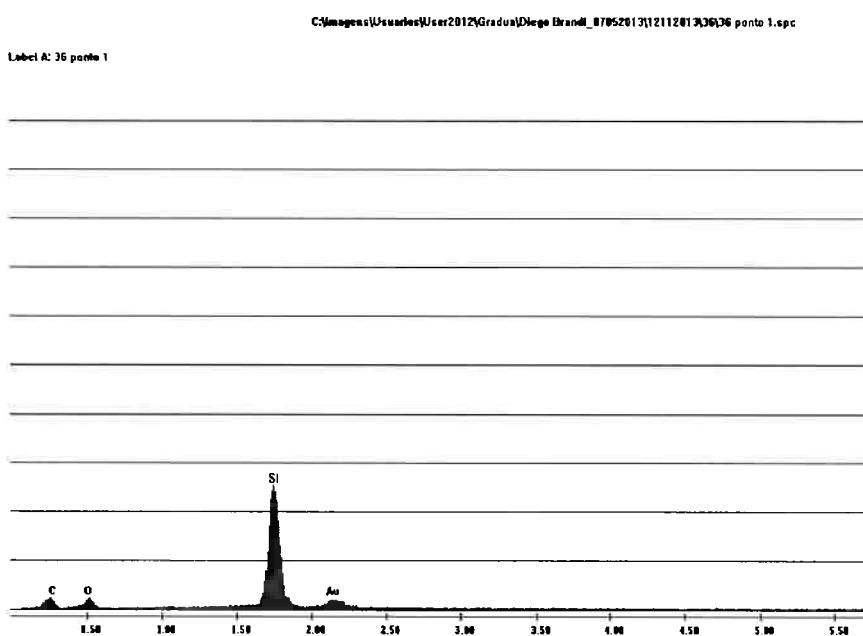


Figura 101 - Espectroscopia de raios X do aglomerado de nanosílica presente na Figura 100.

5.5.4. Caracterização da área cisalhada

As amostras soldadas, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos, foram analisadas por MEV.

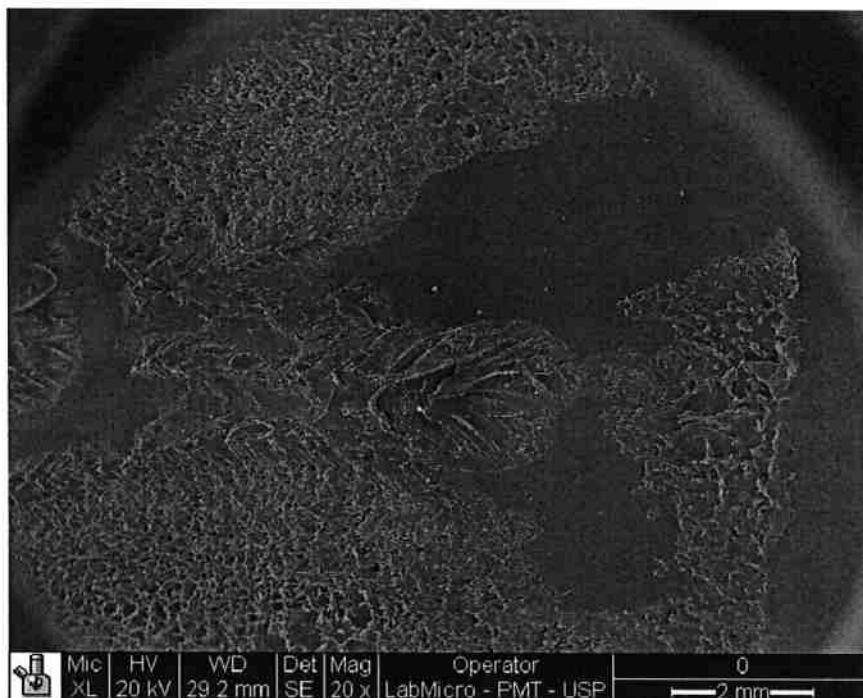


Figura 102 – Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 2 mm. Observa-se o aspecto geral da amostra 0%-16 com 0% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 0%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos. Observa-se que as poças de fusão laterais estão se juntando.

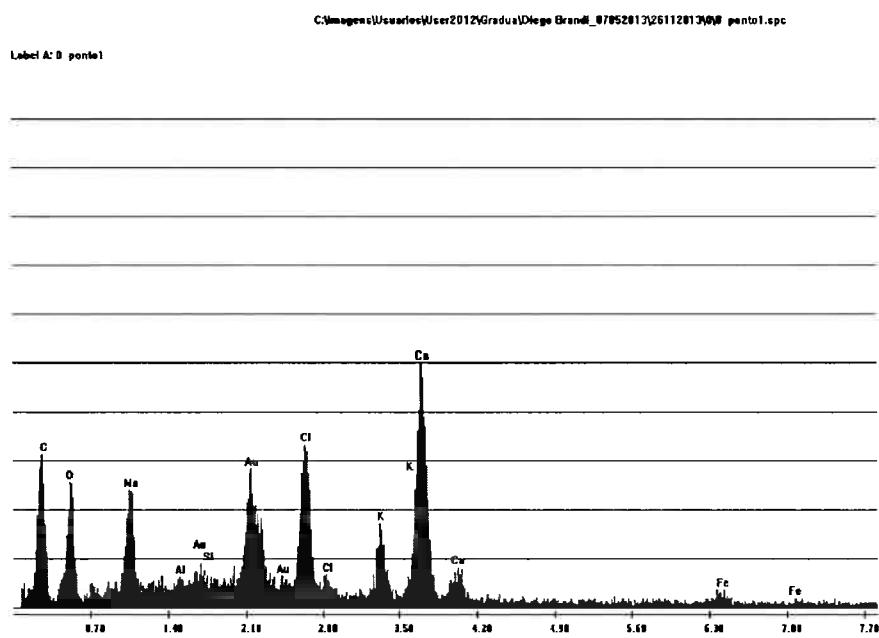


Figura 103 - Espectroscopia de Raios X de alguns particulados, contaminantes, encontrados na amostra 0%-16 com 0% de carga, da Figura 102.

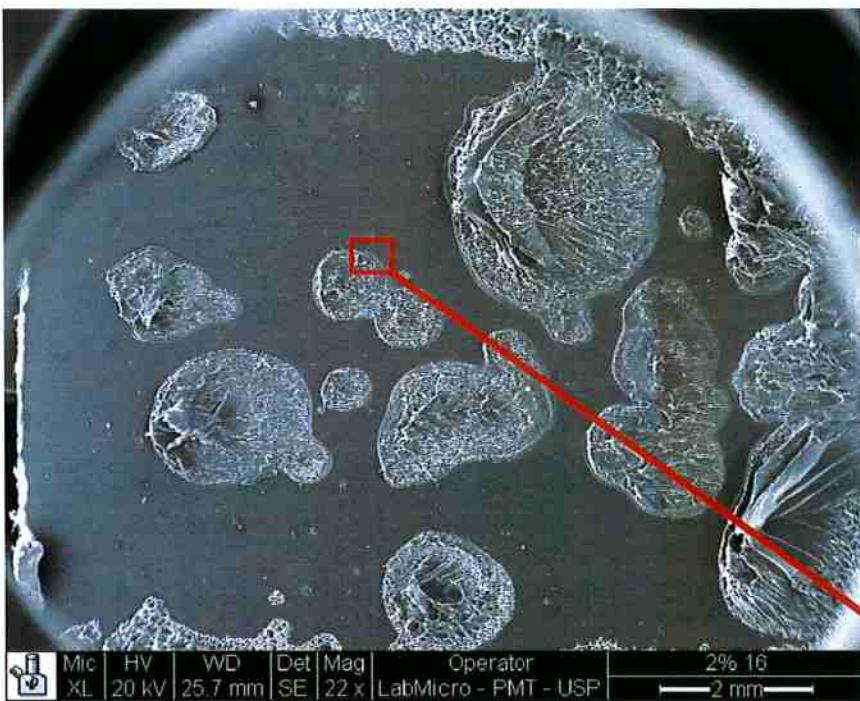


Figura 104 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 2 mm. Observa-se o aspecto geral da amostra 2%-16, com 1% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 2%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos. Observa-se a formação de pequenas poças de fusão no interior da peça.



Figura 105 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 20 μm. Observa-se a borda de uma das poças de fusão internas da Figura 104, amostra 2%-16, com 1% de carga. Amostra cisalhada, par de soldagem com a amostra 2%-15, com tempo de soldagem igual a 0,4 segundos.

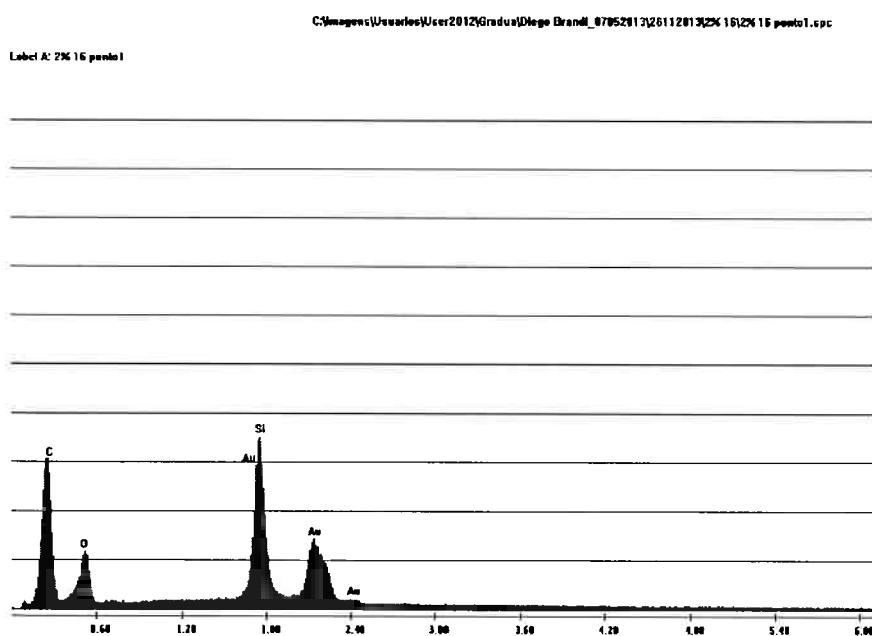


Figura 106 - Espectroscopia de Raios X dos particulados presentes na Figura 105, amostra 2%-16, com 1% de carga.

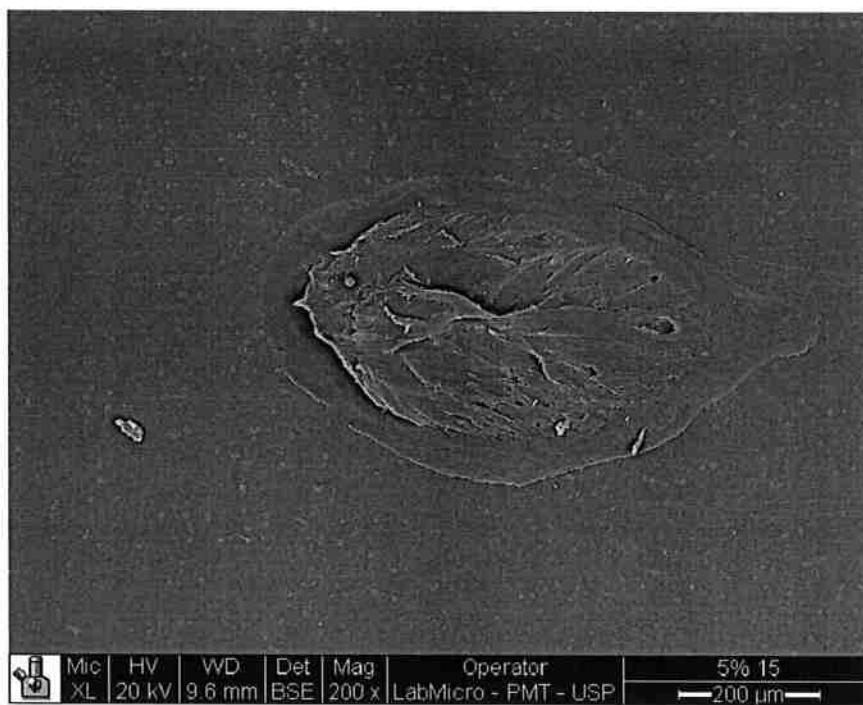


Figura 107 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 200 μm. Amostra 5%-15, com 5% de carga, par de soldagem com a amostra 5%-16, cisalhada. Observação de uma micropoça de fusão no interior da área soldada. Contém nanosílica nas bordas (ver Figura 108) e nas partículas homogeneamente espalhadas (ver Figura 109).

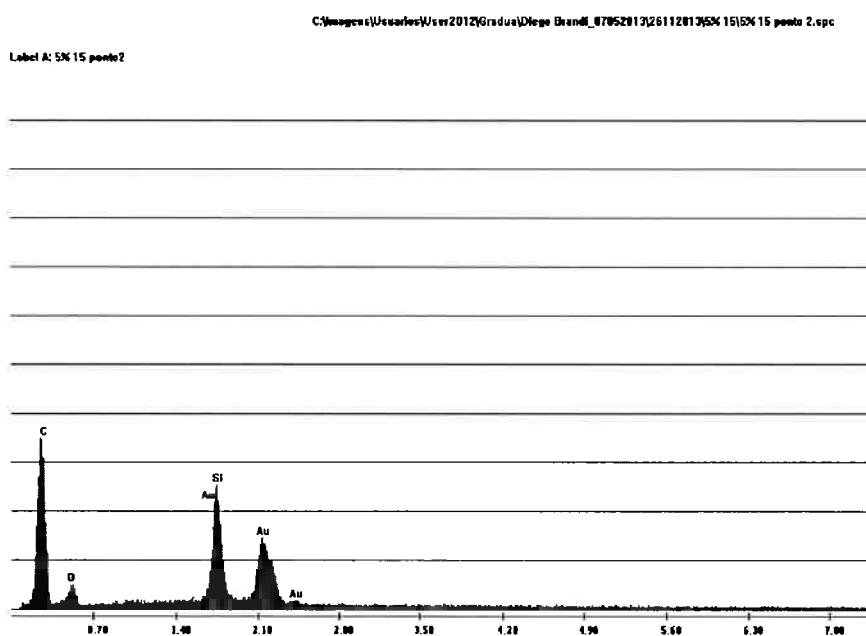


Figura 108 - Espectroscopia de Raios X da borda da micropoça de fusão da Figura 107.

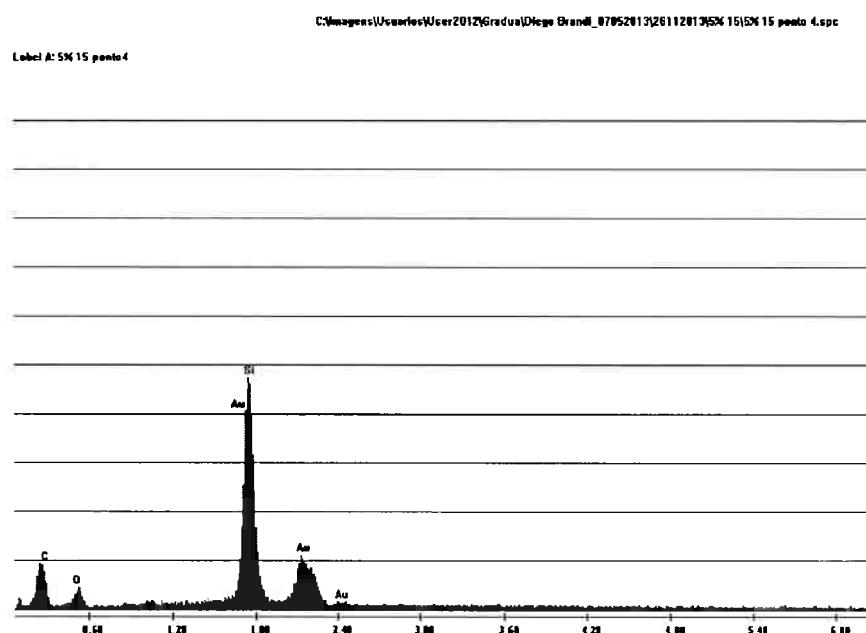


Figura 109 – Espectroscopia de Raios X das partículas presentes na Figura 107.

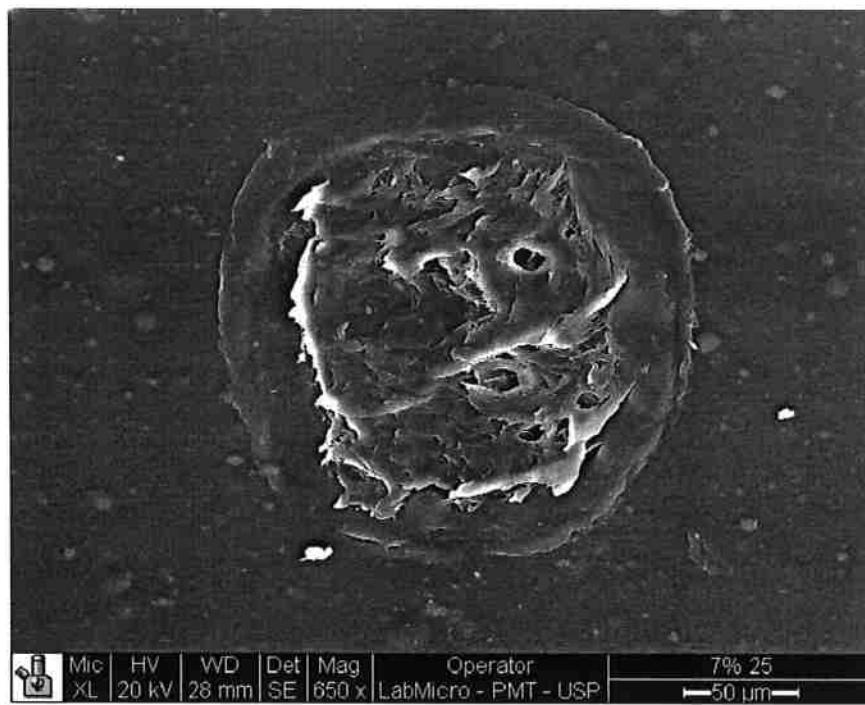


Figura 110 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 50 μm . Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Observação de uma micropoça de fusão no interior da área soldada.

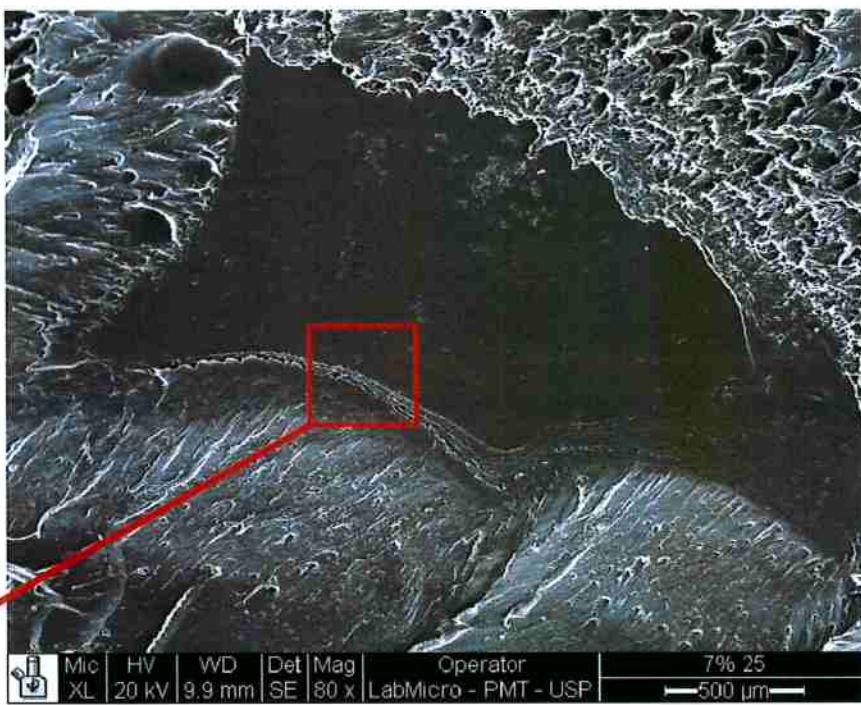


Figura 111 - Imagem obtida por MEV (SE) com resolução de 500 µm. Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Observação das bordas da poça de fusão.



Figura 112 - Imagem obtida por MEV (BSE) com resolução de 50 µm. Amostra 7%-25, com 6% de carga, par de soldagem com a amostra 7%-26, cisalhada. Bordas da Figura 111. Observa-se que existe concentração de nanosílica no Ponto 2 (ver espectroscopia de Raios X na Figura 113), porém não é possível observar aglomerados. As partículas devem estar bem homogeneizadas nestas ondas de ataque - bordas.

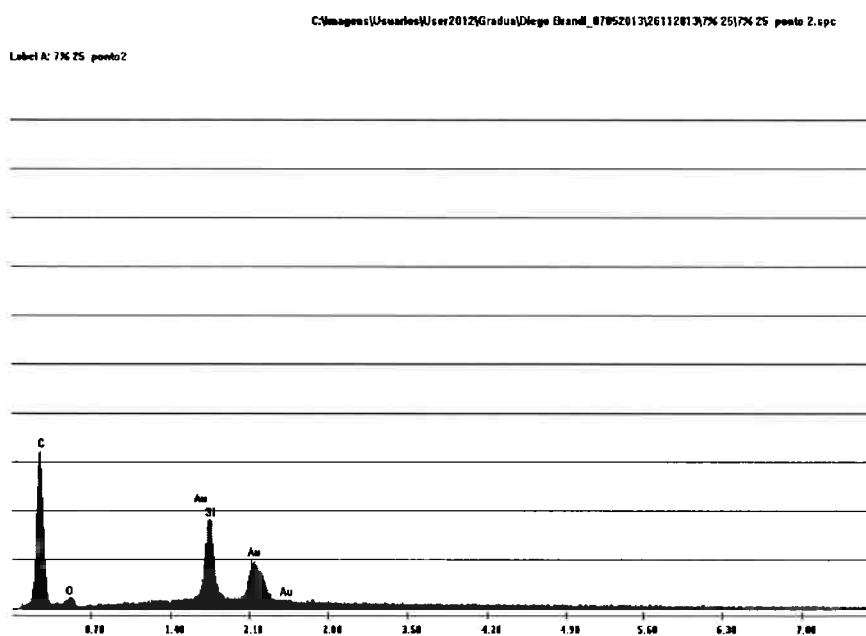


Figura 113 – Espectroscopia de Raios X referente ao detalhe da Figura 112.

6. Discussão e conclusões

6.1. Caracterização dos materiais

6.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As técnicas utilizadas neste ensaio (BSE – elétrons retroespalhados; SE – elétrons secundários) nos fornece resolução máxima de $5\mu\text{m}$, com definição. Isto não é o ideal para se observar nanopartículas (que neste caso, são de 5000 a 50 vezes menores), porém é possível verificar a existência de aglomerados.

As análises por MEV das fraturas criogênicas dos compósitos com 5 e 6% de carga apresentaram mais ocorrências de aglomerados de nanosílica. Enquanto os compósitos com 0% não apresentaram ocorrência destes aglomerados e os de 1% apresentaram ocorrências muito raras. Isto nos indica que a dispersão dos aglomerados de nanopartículas foi melhor no compósito com 1% de carga do que nos com 5 e 6%, porém o resultado estimado era obter uma dispersão homogênea de nanopartículas, e não de aglomerados de nanopartículas.

As análises por MEV das fraturas por tração evidenciam que os aglomerados maiores de nanosílica foram responsáveis pela nucleação de trincas que iniciaram a fratura, enquanto alguns menores iniciaram trincas menores que não evoluíram para a fratura e até, em alguns casos, serviram como barreiras que impediram a continuidade de trincas que se desenvolveram em sua direção, como pode ser observado na Figura 100. Portanto, a presença de aglomerados grandes foi prejudicial para a resistência e alongamento do material enquanto a presença de pequenas partículas foi benéfica. Isto sugere que a adição de cargas nanométricas, homogeneamente dispersas, melhora o desempenho mecânico do material.

6.1.2. Termogravimetria

Observa-se a partir da Tabela 6 que as temperaturas de degradação (T_d) foram levemente alteradas em função da carga de nanosílica, tal que $T_{d,0\%} < T_{d,5\%} < T_{d,6\%} < T_{d,1\%}$.

Em função das observações feitas por MEV (6.1.1), percebeu-se que a maior temperatura de degradação foi do compósito que obteve melhor dispersão de nanosílica. Enquanto o que não possui carga foi o que obteve a menor temperatura de degradação, e a temperatura de degradação dos outros dois (5 e 6%) ficou em ordem crescente de carga. Logo, pode-se observar que, quanto maior a dispersão da carga, maior a temperatura de degradação. E quanto maior a carga maior a temperatura de degradação do compósito.

6.1.3. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Observa-se, a partir da Tabela 7, que quanto maior a porcentagem de nano sílica, menor é a higroscopicidade do material.

A partir dos resultados da Tabela 8 percebe-se que as T_c e T_m não foram alteradas em função do aumento de carga do compósito (de 0 a 6% de carga), porém a T_g sofreu uma leve variação. Quanto maior a carga de nanosílica menor foi a T_g . Em um polímero sem adição de carga isto significaria que quanto menor a T_g maior o regime dúctil do material, porém os resultados dos ensaios de tração (5.3.1) não foram favoráveis a confirmação desta teoria pois, como se verifica nas imagens obtidas por MEV, houve formações de aglomerados de nanopartículas, que causaram o mesmo efeito de micropartículas, e fragilizaram o material. Porém, se houvesse ocorrido melhor dispersão das nanopartículas, de forma homogênea, tudo indica que a resistência do material teria sido aumentada, com o aumento de carga, bem como o alongamento.

6.1.4. Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram feitos sem medir a redução da secção transversal a direção de deformação. Quanto maior o alongamento do material, maior é a redução desta área, e portanto, como tensão é a força dividida pela área, maior é a tensão. Portanto os valores de tensão encontrados serão menores que os da literatura (Tabela 3), considerando-se a área transversal inicial de 43,89 mm² (13,3 x 3,3 mm).

A Tabela 25 apresenta as médias dos 5 resultados mais próximos obtidos na tabela 9. Nesta Tabela 25 foram descartadas as amostras CP00-34, CP01-56, CP01-58, CP05-44, CP05-46, CP06-36 e CP06-39.

Tabela 25 - Média dos resultados obtidos da Tabela 9 até a Tabela 12.

	Força máxima (N)	Limite de resistência (N/mm ²)	Limite de escoamento (N/mm ²)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (N/mm ²)
0%	2599,15	59,21	29,44	424,62	189,07
1%	2604,65	59,35	22,38	72,12	573,53
5%	2068,42	47,15	20,69	84,30	255,21
6%	2565,42	58,45	23,75	36,44	629,78

Observa-se que a força máxima e o limite de resistência foram muito próximos para as amostras com 0, 1 e 6% de carga, porém foram mais baixos para as amostras com 5% de carga. Os limites de resistência foram mais baixos que o da literatura (75 N/mm² para o PA6 sem carga), como foi discutido acima. Como a literatura considera a redução de área transversal, seu valor é mais alto, logo, os resultados encontrados devem estar coerentes.

O alongamento da amostra sem carga foi aproximadamente 5 vezes maior que o da amostra com 5% de carga, que é a segunda em ordem decrescente nos valores de alongamento. O alongamento das amostras com 5% e 1% foram próximos, porém o da

amostra com 6% foi muito menor. Estes valores mais baixos de alongamento se devem ao fato de que a dispersão de carga de nanosílica não foi homogênea, como foi discutido no ítem 6.1.1.

Ao comparar os resultados dos ensaios de tração com a literatura (Tabela 3 - alongamento >120% para o PA6 (úmido) sem carga e alongamento de 50% para o material seco), acredita-se que as amostras possam ter sofrido influência da umidade, mesmo estando na condição de secagem discutida no ítem 4.3.3 (48h a 60°C, sem vácuo).

Os resultados do módulo de elasticidade foram muito diferentes da literatura. Enquanto a literatura aponta um valor de 2,9 GPa para o PA6 (seco) sem carga e 1,3 GPa para o polímero úmido, o valor obtido foi aproximadamente 0,2 GPa. Provavelmente a temperatura de secagem (60°C) afetou este resultado pelo aumento do volume livre entre as macromoléculas [37]. Apesar do resultado obtido ser tão diferente, ele serve como comparativo entre os grupos de compósitos. Pode-se observar que em ordem crescente de módulo de elasticidade estão 6%>1%>5%>0% e que o resultado para o compósito com 6% está próximo do compósito com 1% e o com 5% próximo do sem carga.

A Tabela 13 mostra os resultados dos ensaios de tração feitos com os compósitos condicionados ao ambiente. Estes possuem umidade superficial que facilita a deformação, porém seus resultados de módulo de elasticidade também ficaram abaixo dos valores da literatura. Apesar disso, a característica de proximidade entre os módulos de elasticidade dos compósitos com 6 e 1%, e os compósitos com 5 e 0% de carga se manteve.

O que mudou bastante da condição seca para a úmida foi o alongamento. Na condição úmida o polímero sem carga alongou 473,76%, em seguida o compósito com 5% alongou 383,98%. O alongamento do compósito com 1% se manteve próximo do alongamento na condição seca e o do compósito com 6% foi muito menor, 7,48%. A umidade presente no material funcionou como um lubrificante durante a deformação. Quanto menor a porcentagem de carga maior foi a umidade absorvida e quanto maior a umidade absorvida maior o alongamento.

Os compósitos com 1, 5 e 6% de carga tiveram os maiores limites de resistência na condição úmida, com valores próximos da condição seca. Enquanto o polímero sem carga obteve limites de resistência bem menores.

6.2. Ensaios de cisalhamento

A partir dos ensaios de tração (Tabela 9 até a Tabela 12), percebe-se que os compósitos possuem resistências diferentes, logo, se não houvesse influência das nanopartículas no ensaio de soldagem, seria de se esperar que as curvas de limite de resistência por tempo de soldagem (Figura 49) mantivessem a mesma característica para todos os compósitos. Porém não foi o que aconteceu.

A Figura 49 mostra a influência da carga de nanosílica na eficiência da soldagem por ultrassom. Observa-se que com o aumento do tempo de soldagem, mais precisamente entre 0,2 e 0,5 segundos, as amostras com carga obtiveram um aumento na resistência ao cisalhamento maior que a amostra sem carga, ou seja, a inclinação das curvas aumentou. Para tempos de soldagem longos, de 0,6 segundos em diante, este efeito tende a diminuir. Comparando-se este resultado com a quantificação das áreas soldadas é possível inferir que as nanopartículas melhoraram a soldabilidade. Ver ítem 6.3.1.

6.3. Soldagens por ultrassom

6.3.1. Comparação das áreas soldadas em função dos parâmetros de soldagem e ensaios de cisalhamento

Estão presentes na Tabela 21 e Figura 73 os resultados obtidos pelo cálculo das áreas médias de soldagem, tempos de soldagem e morfologia da área soldada. Observa-se que a morfologia da poça de fusão entre o PA6 e os compósitos foi bem diferente, mas em apenas um aspecto. Observe a Figura 114 (que está presente na Tabela 21), que apresenta a morfologia da poça de fusão para o compósito com 6% de nanosílica para um tempo de soldagem de 0,3 segundos. A morfologia da poça de fusão para o PA6, no

mesmo tempo de soldagem, se parece com esta, porém não possui estas pequenas poças circulares no interior da amostra. A soldagem por ultrassom do PA6, sem carga, inicia-se pelas laterais, assim como ocorreu nesta imagem referente ao compósito com 6%, mas não há formações de poças internas.

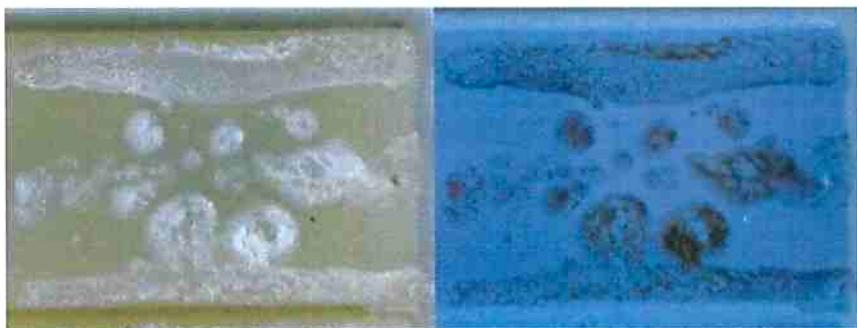


Figura 114 - Morfologia da poça de fusão da amostra com 6% de nanosílica para um tempo de soldagem de 0,3s.

A partir desta imagem (Figura 114), e das outras que estão presentes na Tabela 21, dos resultados dos ensaios de cisalhamento, dos cálculos das áreas feitos pelo programa ImageJ, das medições feitas por MEV e comparando-se esta imagem com os modos vibracionais de Chladni (Figura 13), evidencia-se que estas poças de fusão internas foram causadas por causa da presença da nanosílica, e interação com o ultrassom, por isto houve um aumento na área de soldagem (para tempos mais curtos) e a soldabilidade foi melhor.

Os resultados indicam também que as nanopartículas de sílica ressoaram mais com a vibração do ultrassom do que o polímero, ou seja, vibraram mais e antes do polímero. Pois, observa-se que a morfologia das micropoças de fusão (Figura 111 e Figura 112) se assemelham muito com os modos vibracionais de Chladni para frequências maiores (Figura 13. Observe nesta figura o último modo vibracional, localizado no canto direito inferior).

Pode ser verificado que as micropoças internas soldaram com tempos de soldagem menores, e deste modo, melhoraram a soldabilidade das amostras com carga.

Com base nas imagens relativas às morfologias de soldagem e comparações com os modos vibracionais de Chladni é possível concluir que com a aplicação do ultrassom, a vibração do material iniciou-se microscopicamente dentro de cada aglomerado de

nanosílica (onde as partículas de nanosílica foram forçadas a se rearranjarem em um modo vibracional de alta frequência, em que as partículas devem se localizar nos picos de vibração) e após isto vibrou macroscopicamente (onde cada aglomerado foi rearranjado dentro de um modo vibracional e localizado nos picos de vibração).

6.3.2. Avaliação sobre os coeficientes de absorção e resultados acústicos

A atenuação acústica é a soma do espalhamento e da absorção das ondas. É função da frequência, portanto, para reproduzir os efeitos da soldagem por ultrassom, é preciso simular o seu espectro em um laboratório adequado para medir ultrassom, e som audível.

A atenuação é um dado relativamente fácil de ser medido, pois é simplesmente a relação do sinal de saída do transdutor, e de captação do mesmo. Já a absorção e espalhamento não são tão simples. Todo espalhamento, ondas que não foram absorvidas, tem que resultar em alguma forma de energia. O ultrassom emitido pelo processo faz com que a amostra entre em ressonância na frequência ultrassônica, porém, como tudo que está em contato físico, e até o próprio ar presente, serve como meio de propagação das ondas, o sistema vibratório é composto por tudo que está em volta.

Quando o sonotrodo força a amostra, e o sistema, a vibrar em ressonância com sua frequência de emissão (neste caso 20 kHz), a amostra absorve uma parte da vibração e espalha a outra, em um modo vibracional, com a presença de harmônicos de ordem natural e outras frequências, relativos a sua composição, geometria e microestrutura/macroestrutura. Considerando que nenhuma mudança física ocorra no sistema, este modo vibracional se apresentará de modo contínuo com o tempo, como pode ser observado nas Figura 63 e Figura 64, onde foi feito um ensaio de soldagem sem amostra, com o sonotrodo em contato com a mesa. Como nenhuma mudança física ocorreu na mesa, verifica-se o que foi dito. Porém como a amostra passa por mudanças físicas com a absorção da vibração e atrito das superfícies, seu modo vibracional também muda, com o tempo. Assim verifica-se o aparecimento e desaparecimento de frequências durante o ensaio de soldagem, da Figura 65 até a Figura 72. E como além da mudança física que as amostras sofreram existe a diferença de cargas entre elas, e também microestrutura e macroestrutura, seus modos vibracionais evoluem com o

tempo de forma única para cada grupo de amostras. Portanto, merecem ser avaliados individualmente, para que depois sejam comparados entre si. Esta avaliação será discutida no ítem 6.3.3.

A gravação das ondas audíveis, resultantes dos ensaios de soldagem por ultrassom, é um registro de parte das ondas espalhadas, pois o equipamento utilizado para a captação do som, apesar de ser de boa qualidade para fins musicais, não era o ideal, e além disto não havia preparação do ambiente (como numa câmara anecóica) para poder captar exatamente todas as ondas espalhadas no ensaio. Porém, apesar de não ser possível confiar nos resultados deste ensaio de forma quantitativa, com exatidão, é possível compará-los entre si de forma qualitativa.

Além disto, como no cálculo utilizado no ítem 5.4.5.1, para obtenção da absorção acústica, foi desprezado o espalhamento de ondas, seu resultado também não é exato, mas também tem valor qualitativo.

Não é possível comparar os resultados do cálculo das atenuações e absorções acústicas feitos com transdutores de 10MHz e 5MHz com os resultados das gravações das ondas audíveis, pois a atenuação e absorção são funções dependentes da frequência. Além disso, os resultados da análise por ultrassom na Tabela 20 mostram uma variação muito pequena, para cada transdutor.

6.3.3. Avaliação dos espectrogramas das soldagens e comparação com os resultados das tensões máximas de cisalhamento e com as áreas soldadas.

Como a absorção da vibração é o mecanismo responsável pela soldagem, pois a energia de vibração absorvida é transformada em calor (pelo atrito das moléculas e das superfícies de contato dos CPs), o espalhamento das ondas pode ser considerado como o resultado obtido na gravação do som. Portanto as frequências observadas nos espectrogramas são provenientes de ondas que foram espalhadas. Isto não significa que as frequências presentes nos espectrogramas não foram capazes de ser absorvidas, parcialmente, pelo material. Mas certamente não foram absorvidas totalmente. Por outro lado, as frequências que não foram apresentadas nos espectrogramas, ou não foram excitadas pelos modos vibracionais (que variam em função do tempo), ou foram

totalmente absorvidas pelo material. Além disto, as frequências observadas nos espectrogramas evidenciam o modo vibracional, e quanto mais vibração maior é o atrito das superfícies, portanto mais calor é gerado.

Observando-se os resultados dos espectrogramas da Figura 65 até a Figura 72, das soldagens com amostras, percebe-se que a frequência de aproximadamente 14 kHz possui menor amplitude em todos os casos. Existiria a possibilidade de ser um defeito de captação do equipamento, porém, a Figura 71, da amostra com 6% de carga, exclui esta possibilidade, pois existe um pulso nesta frequência. Isto indica que pode ser que o material seja eficaz em absorver esta frequência.

Seguindo o mesmo raciocínio em que frequências que possuem amplitudes baixas podem significar boa absorção do material, é possível comparar os espectrogramas de cada amostra com o desempenho obtido dos limites de resistência máximos em função do tempo de soldagem, pelo ensaio de cisalhamento, apresentado na Figura 49. Por outro lado, os picos de frequência observados nos espectrogramas apontam o tempo em que o material vibrou mais, ou seja, ocorreu maior atrito e por sua vez mais geração de calor.

No espectrograma da gravação da soldagem da amostra sem carga, na Figura 65 existe uma faixa vertical de menor amplitude no tempo de aproximadamente 0,8 segundos. Comparando-se com o desempenho desta amostra na Figura 49, observa-se que houve um aumento na inclinação de sua curva (tensão máxima versus tempo de soldagem) no tempo de 0,6 segundos.

O espectrograma da amostra com 6% de carga, Figura 71, apresenta uma diminuição das amplitudes por volta do tempo de 0,3 segundos e comparando-se com os resultados das áreas soldadas, Figura 73, percebe-se que entre 0,2 e 0,3 segundos a amostra com 6% de carga obteve um aumento na sua área soldada. Logo, pode ser concluído que estas regiões de baixa amplitude, presentes nos espectrogramas, referem-se a uma maior absorção de vibração. E também que o tempo no qual estas regiões ocorrem representam tempos ótimos de soldabilidade.

Outra conclusão pode ser feita a respeito das frequências não apresentadas nos espectrogramas, pois, se estas são frequências de maior absorvividade do material, e estas não são múltiplas naturais da frequência de vibração do sonotrodo, a interação

destas duas frequências resulta em uma interação não construtiva, ou seja, serão gerados batimentos e estes são prejudiciais a ressonância. Uma solução para isto seria modificar a frequência de vibração do sonotrodo, para esta frequência de maior absorvividade ou uma frequência naturalmente múltipla (naturalmente harmônica) desta. Por exemplo, como, aparentemente, a frequência observada de maior absorção neste estudo é próxima de 14 kHz, se o sonotrodo vibrasse em 14 ou 28 kHz, a eficiência da soldagem seria melhor.

Quanto aos picos de amplitudes apresentados nos espectrogramas, estes indicam que no tempo em que eles ocorrem existe maior resposta a vibração do sonotrodo, ou seja, existe maior vibração das amostras. Logo existe mais atrito entre as superfícies dos CPs. Pode ser observado nos espectrogramas que quanto maior for a porcentagem de nanosílica no material, maiores serão os picos de amplitudes e mais repletos de frequências. Também pode ser observado que quanto maior a porcentagem de carga de nanosílica as regiões de diminuição de amplitudes ocorrem com menor tempo. Isto comprova que quanto maior a porcentagem de nanosílica melhor a soldabilidade do material.

7. Conclusões

Com base nos materiais, equipamentos e técnicas utilizadas pode-se concluir que:

- 1) A presença de aglomerados de partículas compromete a resistência mecânica e o alongamento das amostras, pois grandes aglomerados são responsáveis pela nucleação de trincas. Porém a presença de pequenas partículas é benéfica, pois servem como barreiras à evolução de trincas. Isto sugere que a adição de cargas nanométricas, homogeneamente dispersas, melhora o desempenho mecânico do material.
- 2) A presença da nanosílica na matriz polimérica, exerce forte influência no processo de soldagem por ultrassom, pois de acordo com os espectrogramas apresentados quanto maior a presença de carga maior o espectro de ressonância do material. Os espectrogramas também apresentam uma alta densidade de picos de frequência no início da soldagem das amostras com carga, onde quanto maior a porcentagem de carga, maior a densidade de picos de frequência. Isto mostra que a presença da nanocarga, seja homogeamente distribuída ou aglomerada, possui resposta mais rápida à vibração imposta pelo sonotrodo, ou seja, entram em ressonância antes do polímero puro, devido a sua natureza. O movimento oscilatório destas partículas produz atrito entre elas e a matriz, gerando calor e iniciando-se a fusão em sua volta.
- 3) A forma em que a amostra vibra é variável em relação à composição da amostra, temperatura, estado físico e micro/macroestrutura. A primeira resposta à vibração do sonotrodo que as amostras apresentam é a vibração dos aglomerados e partículas de nanosílica, formando modos vibracionais microscópicos que foram verificados. Em seguida o material vibra em um modo vibracional macroscópico, englobando toda a sua área. Com o aumento da temperatura e as mudanças no estado físico da matriz o modo vibracional evolui de forma que uma menor densidade de frequências é espalhada ao ar, ou seja, menor é a densidade de frequências apresentadas nos espectrogramas (referentes às gravações no campo audível).

O polímero, sem adição de carga, necessita de um tempo mais prolongado para entrar em ressonância para que o atrito entre suas superfícies produza calor no contato e a soldagem ocorra neste local. Isto indica que o polímero possui maior absorção acústica e menor reflexão que as partículas de nanosílica.

- 4) Foi observado um tempo de soldagem longo a partir de 0,55 segundos, e um tempo mínimo de soldagem a partir de 0,25 segundos para uma pressão de 15 psi. Dentro deste intervalo de tempo a soldabilidade para as amostras com carga é boa e acima deste tempo as amostras apresentam defeitos. Porém as amostras sem carga possuem tempo mínimo de soldagem de 0,35 segundos e tempo máximo de 0,6. Logo, a adição de nanosílica à matriz de poliamida 6 é benéfica à soldabilidade do material, pois diminui o tempo necessário à soldagem e aumenta a área soldada. Porém, para tempos longos não exerce influência, pois o modo vibracional macroscópico é o dominante nestes tempos.
- 5) A absorção de ondas é o principal mecanismo de geração de calor, porém é nas superfícies de contato (sendo mais significativo entre as amostras, e em menor escala entre amostra e mesa de suporte e entre a amostra e o sonotrodo) que ocorre a maior parte da absorção, pois nestas regiões ocorrem reflexões de onda nas quais, parte da onda volta em sentido oposto ao de início (o sonotrodo), parte da onda percorre em outra direção (diferente da direção inicial) porém por dentro das amostras e o restante dissipa pelo ar. A cada vez que a onda se propaga no interior das amostras, o material absorve um pouco. Portanto, é nas regiões de contato que o percurso da onda é maior e, consequentemente, absorve mais energia, elevando-se a temperatura local desta região e onde a fusão das amostras ocorre em primeiro lugar. O atrito gerado entre as superfícies de contato das amostras é causado pela reflexão de ondas e é o responsável pelo retorno das mesmas para as amostras, através dos impactos gerados pelo movimento de ressonância das amostras e choques entre elas.

- 6) Com os resultados dos ensaios de termogravimetria pode ser verificado que quanto melhor a dispersão de nanosílica na amostra maior a temperatura de degradação. Pois, como foi discutido, as amostras com melhor dispersão possuíram temperaturas de degradação mais altas.
- 7) Com os resultados das análises por calorimetria exploratória diferencial pode ser verificado que quanto maior a porcentagem de nanosílica menor é a higroscopicidade do material. Pois, de acordo com o que foi discutido, as amostras com maior carga ne nanosílica perderam menos massa (água) durante a secagem que antecede o experimento.

8. Sugestões para próximos trabalhos

8.1. Estudo da influência dos modos vibracionais na morfologia da soldagem por ultrassom em função do tempo de soldagem.

Como pode ser observado na Figura 112, pode-se perceber a formação de algumas ondas semelhantes aos anéis de vibração dos modos vibracionais de Chladni em placas planas.

As regiões que vibram mais provavelmente devem soldar, pois haverá atrito no par de soldagem. As regiões dos nós, dos modos vibracionais, provavelmente serão as últimas a serem unidas, pois estas não se movimentam, e portanto não há atrito como há na outra região. Baseando-se nesta idéia, quanto maior for a frequência de vibração mais nós haverão nos modos vibracionais, e consequentemente, mais anéis de vibrações maiores haverão, haverá menor espaçamento entre os anéis soldados, e portanto melhor será a junção.

Para realizar este estudo é preciso variar a frequência de vibração do equipamento de soldagem e utilizar um material onde seja possível observar a área soldada sem que seja preciso cisalhá-lo. Pois o cisalhamento compromete a morfologia dos anéis investigados.

9. Referências Bibliográficas

1. RASHLI R., B. E. E. A review of ultrasonic welding of thermoplastic composites. [S.l.]: Caspian Journal of Applied Sciences Research, University Science Malaysia, Feb 2013. p. 01 -16.
2. WATSON, M. N. Joining Plastics in Production. In: WATSON, M. N. **Joining Plastics in Production**. Cambridge: British Welding Research Association, 1988. p. 62.
3. MANNS, R. L. Plastics Historical Society, 2011. Disponível em: <<http://www.plastiquarian.com/index.php?id=92>>. Acesso em: 2 setembro 2013.
4. NPG-6. Nylon 6 - A mighty material. The material of choice, 2012. Disponível em: <<http://www.npg-6.com/index.php?id=3&command=bekijk&config=downloads&rec=3&downloadnu=true>>. Acesso em: 2 outubro 2013.
5. CHARLES E. CARREHER'S, J. Polymer Chemistry. Sétima Edição. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 88.
6. JOSEF RITZ, H. F. H. K. W. C. M. Caprolactam. In: KGAA, W.-V. V. G. & C. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002.
7. INCOMPLAST. NYLON 6.0 & NYLON 6.6. Disponível em: <<http://www.incomplast.com.br/materiais/nylon.htm>>. Acesso em: 24 Novembro 2013.
8. FIBRAS, M. I. E. C. D. P. E. **Polímeros de Engenharia**. Disponível em: <<http://www.mazzaferro.com.br/produtos.asp?config=1&action=detalhe&linha=polimeros%20de%20engenharia&conteudo=produtos&criterio=Where%20id=12>>. Acesso em: 10 Outubro 2013.
9. CALLISTER, W. D. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. 4a. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. p. 467.
10. A WILLEY-INTERSCIENCE PUBLICATION. Polymer Handbook. 4a. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. IV/65.
11. VICK. NYLON 6.0 Datasheet, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.vick.com.br/vick/novo/datasheets/datasheet-nylon60.pdf>>. Acesso em: 2 setembro 2013.
12. TAYLOR & FRANCIS GROUP. **Polymer: A Property Database**, 2011.

- Disponível em:
<<http://www.polymersdatabase.com/entry.do?id=1760&exno=1760&method=view&si=POLY>>. Acesso em: 2 Setembro 2013.
13. MARK, J. E. Polymer Data Handbook. Oxford: Oxford University Press, 1999. p. 180-185.
 14. C. L. STEVENS, M. G. S. D. **Nylon-12 Nanocomposite thin films as protective barriers.** Polymers in Defense and Aerospace. Toulouse: Smithers Rapra Technology Ltd. 2007. p. 1 - Paper 4.
 15. ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. Paraná: Universidade Federal do Paraná, 2007. p. 1472 - 1474.
 16. SARBANDI, M. R. Study of the influence of nanoparticles on the performance and the properties of polyamide 6. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2011. p. 2-3.
 17. LEAL, M. L. C. M. Cartilha sobre nanotecnologia, 2010. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>>. Acesso em: 25 Novembro 2013.
 18. KINLOCH, A. J. Adhesion and Adhesives: Science and Technology. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1987. Cap. 3, p. 56-58.
 19. PIKE, R. Adhesive. **Encyclopaedia Britannica Online**, 2013. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/5823/adhesive>>. Acesso em: 9 abril 2013.
 20. MAZZA, P. et al. A new palaeolithic discovery: tar-hafted stone tools in a European mid-pleistocene bone-bearing bed. **Journal of archaeological science, Internacional**, v. 33, n. 9, p. 1310–1318, Setembro 2006. ISSN doi:10.1016/j.jas.2006.01.006.
 21. CRAIG FREUDENRICH, P. D. How Stuff Works. **How Stuff Works**, 2011. Disponível em: <<http://science.howstuffworks.com/ultrasonic-welding1.htm>>. Acesso em: 30 setembro 2013.
 22. BRANSON ULTRASONICS CORPORATION. Ultrasonic Horns, 41 Eagle Road, Danbury, USA. Disponível em: <http://www.emersonindustrial.com/en-US/documentcenter/BransonUltrasonics/Plastic%20Joining/Ultrasonics/Products/Branson_Horn_Catalog.pdf>. Acesso em: 30 Setembro 2013.
 23. BRANSON ULTRASONICS CORPORATION. Branson Ultrasonics Technical Information. Disponível em: <<http://www.emersonindustrial.com/en-US/documentcenter/BransonUltrasonics/Plastic%20Joining/Ultrasonics/Technical>>

- %20Info/PW-02_Boosters.pdf>. Acesso em: 24 nov. 2013.
24. BRANSON ULTRASONICS CORPORATION. Amplitude Reference Guide. Disponível em: <www.bransonultrasonics.com>. Acesso em: 11 novembro 2013.
25. BRACARENSE, A. Q. Processos de soldagem por ultra-som (USW), Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <ftp://ftp.demec.ufmg.br/lrss/ProcessosSoldagem_Pos/TEXTOS/04TextoUSW.PDF>. Acesso em: 25 Novembro 2013.
26. BRANSON ULTRASONICS CORPORATION. Polymers: Characteristics and Compatibility for Ultrasonic Assembly. Disponível em: <<http://www.emersonindustrial.com/en-US/branson/Products/plastic-joining/Pages/PlasticJoiningLiterature.aspx>>. Acesso em: 25 Novembro 2013.
27. REES, T. Whipple Museum of the History of Science. Disponível em: <<http://www.hps.cam.ac.uk/whipple/explore/acoustics/ernstchladni/>>. Acesso em: 10 Janeiro 2014.
28. UCLA PHYSICS & ASTRONOMY. Demoweb. Disponível em: <http://www.physics.ucla.edu/demoweb/demomanual/acoustics/effects_of_sound/chladni_plate.html>. Acesso em: 10 Janeiro 2014.
29. BLACKSTOCK, D. Fundamentals of Physical Acoustics. New York: John Wiley & Sons, 2000. Cap. 3, p. 108.
30. NDT RESOURCE CENTER. Attenuation of Sound Waves. Disponível em: <<http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/Physics/attenuation.htm>>. Acesso em: 25 nov. 2013.
31. EVONIK INDUSTRIES. Aerosil® 200. Disponível em: <<https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1855>>. Acesso em: 25 novembro 2013.
32. EVONIK INDUSTRIES AG. Product information AEROSIL® 200. Disponível em: <<http://www.silmid.com/getattachment/e807b3bf-24eb-448d-a812-e87cda6d0bd8/Aerosil-200.aspx>>. Acesso em: 25 novembro 2013.
33. VALERA, T. S. Notas de aula da disciplina PMT2424 - Aula de Análise Térmica. São Paulo: Valera, Ticiane Sanches, 2012. p. 4.
34. TURRI, W. F. **Otimização do processo de soldagem por ultra-som em polímeros similares.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001.
35. ASSEF, A. A. et al. Sistema para geração, aquisição e processamento de sinais de ultra-som, 2007. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-17592009000200003. Acesso em: Novembro 25 2013.
 36. IMAGEJ. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>. Acesso em: 01 dez. 2013.
 37. OLIVEIRA, M. F. L. D. Tenacificação em Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010. p. 50.
 38. PLASTICS TECHNOLOGY. NO. 8 – Ultrasonic Welding. **Plastics Technology**, Outubro 2005. Disponível em: www.ptonline.com/articles/no-8---ultrasonic-welding. Acesso em: 15 maio 2013.
 39. POLYMERPROCESSING.COM. Nylon-6. **Polymer Processing**. Disponível em: <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PA6.html>. Acesso em: 25 novembro 2013.
 40. ASTM. **ASTM D 3418**. [S.I.]: ASTM, 2012.
 41. GOODFELLOW. Polyamide - Nylon 6 (PA 6). Disponível em:
<http://www.goodfellow.com/E/Polyamide-Nylon-6.html>. Acesso em: 02 Dezembro 2013.
 42. PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. **Nano Today**, v. 36, p. 36-42, 2003.