

2 Revisão Bibliográfica

Serão abordados os principais conceitos sobre as características gerais dos materiais poliméricos, com ênfase na Poliamida 12 e os processos de soldagem desses materiais, detalhando o processo por fusão térmica. É importante observar que o volume de publicações científicas sobre este tema de tese é limitado.

2.1. Características gerais dos polímeros

O desenvolvimento de diversos tipos de polímeros ocorreu através da sintetização de pequenas moléculas orgânicas. A maioria dos polímeros é de origem orgânica, e diversos materiais orgânicos são hidrocarbonetos, isto é, apresentam carbono e hidrogênio em sua estrutura molecular.

Os materiais poliméricos são constituídos de macromoléculas e apresentam grande maleabilidade, podendo ser moldados em diversas formas. A classificação dos materiais poliméricos é feita de acordo com a sua resposta mecânica a temperaturas elevadas, sendo divididos em dois grandes grupos: os termofixos e os termoplásticos [4].

Os termoplásticos amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados. Esta característica permite que sejam utilizados em processos que utilizam aquecimento e resfriamento porque eles não sofrem modificações permanentes ao serem aquecidos. Esses materiais são utilizados em processos de fabricação onde se utiliza a aplicação simultânea de calor e pressão [4].

Os termofixos são materiais que apresentam uma estrutura macromolecular linear, adquirindo ligações cruzadas permanentes entre as cadeias lineares, quando submetidos à aplicação de calor e pressão, criam uma estrutura rígida, impedindo o movimento das moléculas e, conseqüentemente não amolecem com novos aquecimentos. Devido a essa característica não são deformáveis quando reaquecidos.

Os polímeros termofixos são geralmente mais rígidos e mais frágeis do que os polímeros termoplásticos. A soldagem de polímeros por aplicação de calor é realizada apenas em termoplásticos [4].

2.1.1 Cristalização dos polímeros semicristalinos

A primeira microestrutura que se forma na matriz polimérica durante o resfriamento consiste em redes alinhadas que dão origem à estrutura cristalina lamelar, à partir do empacotamento regular, através de forças intermoleculares, flexibilidade e mobilidade das cadeias.

A temperatura de cristalização (T_c) se encontra em uma faixa superior à temperatura de transição vítrea e inferior à temperatura de fusão. A cristalização se inicia a partir de núcleos individuais e vai se desenvolvendo radialmente, formando estruturas chamadas esferulitos (com diferentes tamanhos). Os esferulitos podem ser considerados elementos análogos aos cristais em materiais policristalinos.

Os esferulitos são considerados agregados cristalinos, estruturas de maior organização e de grande escala. Essas estruturas podem ser observadas através de um microscópio de luz polarizada Figura 2-1, onde aparecem em forma de cruz de malta. O fenômeno de orientação das estruturas esferulíticas é associado às orientações moleculares características da morfologia das lamelas [5].

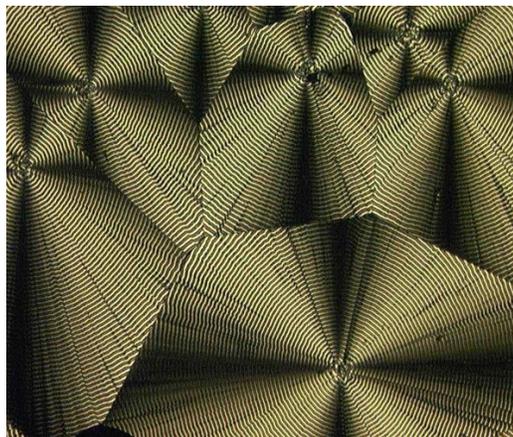


Figura 2-1- Esferulitos observados através de microscópio óptico de luz polarizada [6].

Os esferulitos são compostos por diversos monocristais chamados de cristalitos, que contém feixes (lamelas), os quais correspondem às regiões cristalinas e se interligam através de regiões amorfas, como pode-se observar na Figura 2-2.

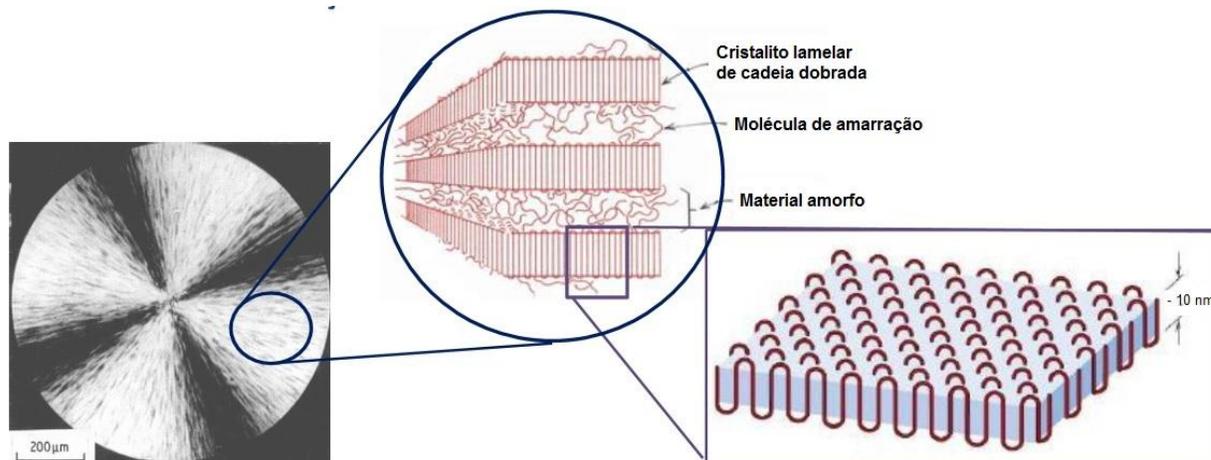


Figura 2-2– Estrutura esferulítica de materiais poliméricos [4].

Nos polímeros, enquanto a fusão é uma transição na qual a fase cristalina perde sua estrutura repetitiva, a transição vítrea (T_g) pode ser entendida como um ganho de mobilidade da fase desordenada. Algumas propriedades físicas acompanham a transição vítrea, como por exemplo, a rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica [4].

2.1.2 Cristalinidade

A cristalinidade pode ser explicada como um arranjo ordenado de átomos ou moléculas, apresentando repetição regular no espaço. No caso dos polímeros, a cristalização depende da natureza do material, da massa molecular e do processamento realizado. Por exemplo, a presença de grupos laterais grandes pode prejudicar ou até mesmo impossibilitar a cristalização. A cristalinidade é geralmente medida em porcentagem e não tem valor absoluto, pois é dependente da técnica utilizada para determiná-la [5].

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões

cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de utilização, entre outros. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto [7].

Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias ou fracas, entre os segmentos de cadeias adjacentes (intermoleculares). Essas ligações secundárias estão muito menos presentes nas regiões amorfas, em virtude do desalinhamento das cadeias.

Como consequência, o módulo de elasticidade para os polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade, ou seja o material é mais rígido (mais resistente) e também mais frágil, com uma capacidade de se deformar menor. Quanto mais cristalino for o material, maior é a densidade (devido ao maior empacotamento das moléculas), maior será a resistência mecânica, a resistência à dissolução e ao amolecimento pelo calor, uma vez que são necessários esforços maiores para que as ligações entre as moléculas sejam rompidas.

Qualquer desordem ou falta de alinhamento nas cadeias atômicas irá resultar em uma região amorfa. Os materiais poliméricos podem desenvolver estruturas semicristalinas (possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no material amorfo) de modo relativamente fácil devido à disposição de suas longas cadeias moleculares (emaranhadas), à torção, à contorção e ao espiralamento das cadeias. Todo arranjo atômico que contribua para uma agregação frouxa de cadeias moleculares favorecerá também a formação de estruturas não cristalinas [4].

2.1.3 Micélio com borda

A Figura 2-3 mostra um dos modelos que foram propostos para descrever o arranjo espacial das cadeias moleculares em cristais de polímeros, sendo esse um dos mais antigos, descrito como modelo do micélio com borda. Esse modelo propõe que um polímero semicristalino é composto por pequenas regiões cristalinas (cristalitos, ou micélios), que têm um alinhamento preciso, e são envolvidas por uma matriz amorfa composta por moléculas aleatoriamente orientadas.

Dessa forma, uma única molécula da cadeia poderia passar através de vários cristalitos, e pelas regiões amorfas intermediárias [4].

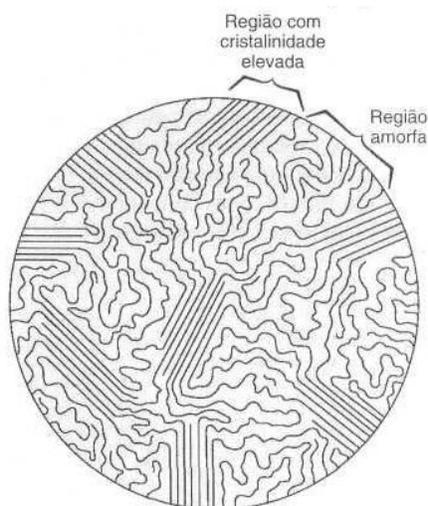


Figura 2-3– Modelo do micélio com borda para um polímero semicristalino, indicando as regiões cristalinas e amorfas [4].

2.1.4 Densidade

Muitas propriedades de polímeros podem ser estimadas através do valor de sua densidade, isso é possível devido à natureza semicristalina dos polímeros [8].

Já que regiões cristalinas são regiões de maior empacotamento atômico, quanto maior a proporção de fase cristalina maior é a densidade. A relação entre região cristalina e amorfa controla as propriedades do polímero, sendo assim, o conhecimento da densidade de uma amostra revela um pouco de sua morfologia e propriedades. Os fatores que afetam a densidade são os mesmos que afetam a cristalinidade. Dessa maneira, constata-se que os polímeros que apresentam mais ramificações e maior taxa de resfriamento vão apresentar menor densidade. Quanto às propriedades mecânicas, os polímeros que apresentarem maior densidade, apresentarão maiores valores de módulo elástico, tensão limite de escoamento e alongamento no escoamento.

Entre os materiais poliméricos para fabricação de tubos destinados ao transporte de gás, a Poliamida 12 se destaca pois apresenta densidade superior, variando de 1 a 1,04 g/cm³ [9].

2.2. Comportamento térmico dos polímeros

2.2.1 Temperatura de transição vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea é considerada uma transição termodinâmica de 2ª ordem e está associada à fase amorfa do material. Sendo de 2ª ordem, afeta variáveis termodinâmicas secundárias como o coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, além de variáveis mecânicas, como módulo de elasticidade e capacidade de deformação plástica.

Um polímero está no estado vítreo, quando se encontra abaixo de T_g , não havendo energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra, este se torna duro, rígido e quebradiço. A temperatura de transição vítrea consiste no valor médio de uma faixa de temperaturas, passando de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permitindo que cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade [5].

2.2.2 Temperatura de fusão (T_m)

A temperatura de fusão é atribuída ao valor médio da faixa de temperatura na qual, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos [7].

Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando de um estado macio para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. É uma transição termodinâmica de primeira ordem e afeta variáveis como volume específico e entalpia.

Para se determinar experimentalmente a temperatura T_g e T_m , é conveniente acompanhar a variação do volume específico, pois ele é uma propriedade que mede o volume total ocupado pelas cadeias poliméricas.

Em uma amostra de polímero altamente cristalino, a temperatura de fusão é relativamente alta, quando comparada à temperatura de fusão do polímero amorfo. Em

geral, a temperatura máxima de fusão dos termoplásticos é inferior a 300°C, sendo que os termofixos não apresentam fusão, são degradados antes de fundir [5].

2.2.3 Temperatura de cristalização (TC)

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de uma temperatura acima da T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que um número grande de cadeias poliméricas se organize, espacialmente de forma regular, quando a estrutura permitir. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica promovendo a cristalização. A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor T_c , estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra. Ou de forma dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante), com cristalização que ocorre dentro de uma faixa de temperatura. Como a cristalização acontece em uma faixa de temperatura é comum definir um valor único chamado de temperatura de cristalização T_c , a temperatura onde a taxa de cristalização é máxima [5].

2.2.4 Temperatura de degradação

Quando o material polimérico atinge uma temperatura acima da temperatura de fusão, ocorre a degradação das cadeias poliméricas. As cadeias serão quebradas em cadeias menores o que irá influenciar negativamente nas propriedades mecânicas do material. Isto ocorre pois, as altas temperaturas fornecem energia para a quebra das ligações covalentes entre os átomos de carbono que formam a cadeia principal. Como existem diferentes magnitudes de forças de interação nos materiais poliméricos, para cada faixa de temperatura existirão diferentes respostas mecânicas [5].

A principal desvantagem dos polímeros é sua baixa estabilidade térmica. Enquanto muitos materiais resistem à temperaturas acima de 2000 °C, os polímeros têm sua temperatura de processamento na faixa de 100 a 200 °C e temperaturas de uso

ainda mais baixas. Isso ocorre por que seus átomos são unidos por ligações covalentes cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 a 850 kJ mol⁻¹ e podem ser quebradas com o aquecimento [10].

2.3. Propriedades mecânicas dos polímeros

A maioria dos materiais de construção seguem a lei de Hooke quanto se trata de resistência mecânica, pois eles são elásticos ou quase elásticos. Entretanto isto não se verifica para os materiais plásticos. Nestes materiais, a deformação não é proporcional ao esforço, nem independente do tempo de duração da carga aplicada. Quando o polímero é submetido a esforços ocorre fluência (*creep*) no material. A consequência da fluência é o colapso do material, depois de determinado tempo, independente da magnitude da tensão aplicada. As tensões de projeto de materiais plásticos de construção dependem, da vida útil desejada na aplicação, como por exemplo a aplicação de tubos de transporte de água sob pressão, com vida útil determinada para 50 anos, conforme as normas ISO [3].

A Figura 2-4 mostra a relação entre deformação e tempo para uma amostra polimérica sujeita a esforços, onde a deformação elástica corresponde a ξ_1 , a deformação elástica retardada (ξ_2) e a deformação viscosa ou permanente (ξ_3).

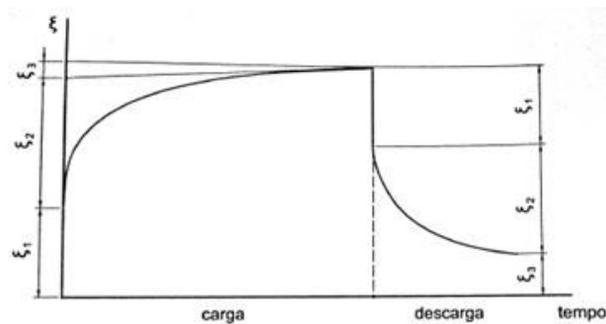


Figura 2-4– Diagrama deformação X tempo [22].

A deformação elástica (ξ_1) ocorre imediatamente com o início do esforço, seguindo a lei de Hooke. Na deformação elástica retardada ou fluência (*creep*) primária (ξ_2), o material se deforma lentamente e com a retirada do esforço ele recupera seu estado original gradativamente, com o passar do tempo. Já na deformação viscosa (ξ_3)

3), ou permanente, ocorre a fluência (*creep*) secundária, onde o material não recupera seu estado original mesmo após o descarregamento.

Os materiais que apresentam a relação entre deformação e tempo são chamados viscoelásticos, onde para cada valor de tensão ocorre uma nova relação entre deformação e tempo [3].

Um material viscoelástico pode ser entendido através de um modelo clássico que descreve uma combinação de mola e amortecedor. Uma vez que possui uma fração de deformação elástica (representada por uma mola: com comportamento hookeano) e deformação plástica (representada por um amortecedor: segue comportamento Newtoniano).

A mola representa bem a parte elástica da deformação ξ 1, onde esta é proporcional à força aplicada. A relação entre deformação e tensão não depende do tempo de duração da carga, seguindo a lei de Hooke, identificada na equação 1. Nos polímeros, esta parte da deformação pode ser entendida como uma deformação elástica das cadeias de moléculas [3].

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (1)$$

Onde: σ = Tensão de tração (em Pascal)

ε = Deformação específica, (adimensional)

E = Módulo de elasticidade ou Módulo de Young.

A deformação elástica retardada ξ 2 pode ser interpretada de maneira análoga à deformação da mola, onde o alongamento da mesma é lento devido à dificuldade imposta pelo pistão do amortecedor. Quando a carga é retirada a mola tende a voltar à sua posição original mas novamente é dificultada pelo pistão. Teoricamente a recuperação da deformação só ocorre depois de um tempo infinitamente longo. Esta fase elástica retardada pode assim ser interpretada: ocorre no material uma deformação elástica das moléculas e, uma resistência viscosa, surgida pelo fato de que as forças de ligação das moléculas devem ser simultaneamente vencidas [3].

A fase de deformação viscosa ou permanente é interpretada como o funcionamento de um amortecedor, onde seu êmbolo se desloca lentamente a uma velocidade proporcional à força aplicada ao mesmo. O deslocamento do êmbolo é análogo ao deslizamento entre as cadeias de moléculas do material plástico [3].

2.4. Influência dos parâmetros de processo na poliamida 12

Existem fatores estruturais e de processamento que influenciam o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. As propriedades mecânicas, dependem da densidade, do peso molecular, e da distribuição do peso molecular.

Dependem ainda da temperatura, do esforço aplicado e da duração do mesmo. Estas propriedades podem variar em função do processamento do material: resfriamento, estiramento, temperaturas, etc. Portanto, para avaliar as respostas desses materiais devemos estudar as propriedades em função de parâmetros como temperatura, esforços externos e tempo.

2.4.1 Efeito da temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes quando se estuda a deformação sofrida por todos os tipos de materiais. Porém nos polímeros ela tem influência muito maior devido à menor força de suas ligações intermoleculares. À medida que a temperatura aumenta, as ligações de *Van der Waals* se reduzem facilitando o deslizamento entre cadeias adjacentes, promovendo uma alta ductilidade do material. Se as forças aplicadas ao material ultrapassarem a tensão limite de escoamento ocorrerão deformações permanentes ou até mesmo a sua ruptura, porém se as forças não forem necessárias para que isto ocorra, a deformação será somente elástica.

A figura 2-5 mostra a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de um polímero. Por exemplo, a poliamida 12 ensaiada a -40°C é rígida, característica determinada pelo elevado valor do módulo elástico e baixa deformação plástica, enquanto que ensaiada a 140°C apresenta baixo valor do módulo elástico, porém alta deformação plástica [11].

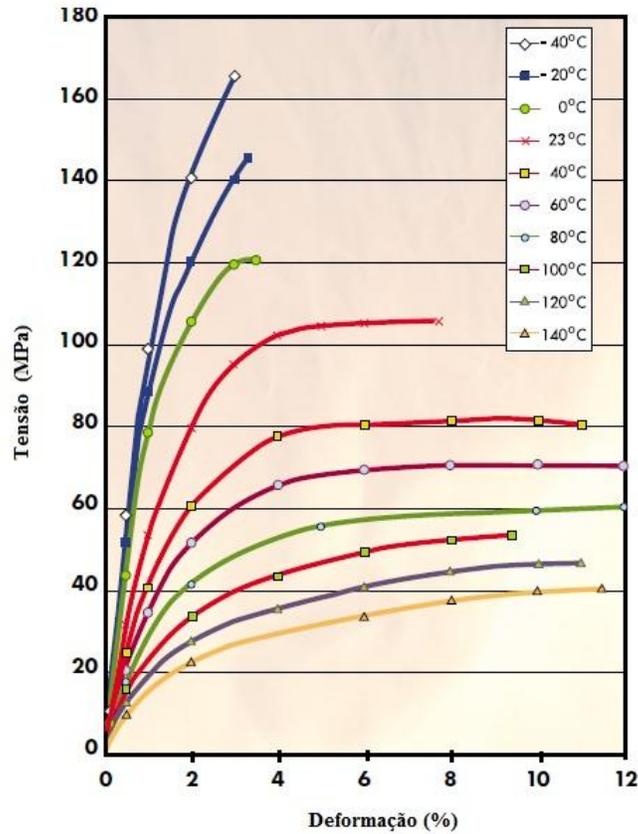


Figura 2-5- Gráfico de tensão versus deformação da Poliamida 12, sob diferentes temperaturas [11].

A ruptura do material por degradação é uma consequência da quebra molecular por oxidação, temperatura elevada, mau processamento, baixo nível de aditivos/estabilizadores, ou envelhecimento. Em alguns casos a degradação do polímero pode ocorrer devido às altas temperaturas ou fotoxidação pelos raios ultravioleta. Daí a importância da utilização dos aditivos estabilizadores na produção do composto. Um material que não tenha sido corretamente estabilizado ou que esteja degradado (por armazenamento inadequado ou mau processamento durante sua extrusão, ou processo de soldagem) irá se romper [3].

2.5. Características gerais da poliamida 12

As poliamidas foram criadas nos laboratórios em meados da década de 1930 [12], estão entre as famílias de polímeros mais utilizadas dentro da classe dos polímeros de engenharia devido ao seu excelente balanço entre custo e desempenho. No cenário corrente a PA 12 vem sendo aplicada no Brasil, e ganhando muita atenção e interesse na aplicação de tubulações, em especial para tubos de gás combustível na substituição de tubos de aço carbono em pressões de até 18bar.

A poliamida 12 apresenta alta resistência a hidrocarbonetos pesados, possui alta resistência à ruptura, resistência à abrasão, resistência ao envelhecimento a temperaturas elevadas e longos períodos de tempo, viabilizando assim o uso de pressões de gás elevadas e podendo ser empregada em instalações em leitos pedregosos para transporte de sólidos. Possui maior dureza e menor flexibilidade, quando comparada ao PE 100.

2.5.1 Estrutura molecular da poliamida 12

As estruturas das cadeias moleculares dos polímeros, assim como seu peso molecular e sua forma, são elementos importantes para determinar suas características físicas. As técnicas modernas de síntese de polímeros permitem um controle sobre essas configurações com várias possibilidades de cadeias estruturais.

As poliamidas em geral, conhecidas popularmente como nylon, não são polimerizadas a partir das mesmas substâncias, porém todas elas possuem o grupo funcional amida (N-H-C=O), que influenciam nas propriedades mecânicas e térmicas. Quanto mais curta a distância entre esses grupos, melhores são suas propriedades, porém a resistência à absorção de água diminui devido ao maior número de pontes de hidrogênio. Um exemplo desse caso consiste nos altos valores de absorção de água das poliamidas 6 e 6.6 quando comparadas às poliamidas 11 e 12 [13].

A produção da poliamida é feita a partir de polimerização por condensação, e engloba um dos 3 tipos de monômeros: diaminas e diácidos, lactamas ou de aminoácidos. Essa reação tem como subproduto água ou ácido clorídrico.

As PA 12 $[(C_{12}H_{22}NO)_n]$ advém do petróleo e são feitas a partir de laurólactama. O numeral 12 corresponde à quantidade de carbono na molécula do monômero, conforme visto na Figura 2-6.

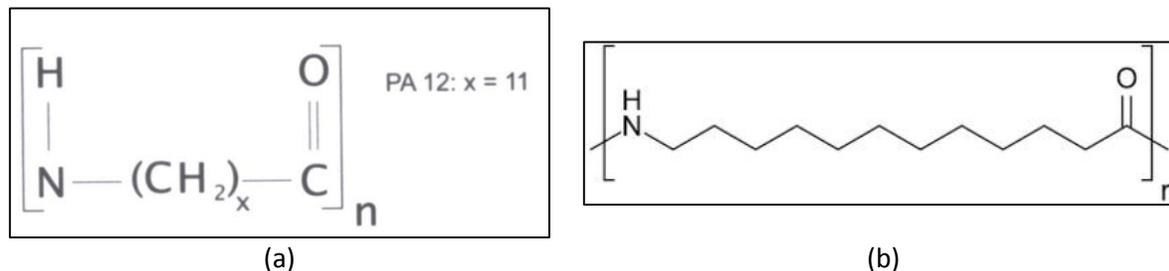


Figura 2-6- Fórmula estrutural completa (a) e condensada linear (b) para a Poliamida 12 [3].

2.6. Soldagem em materiais poliméricos

Quando duas superfícies de um mesmo polímero são fundidas, as interfaces podem ser unidas, através da difusão intermolecular e envolvimento das cadeias.

A soldagem é embasada em muitos parâmetros, incluindo características específicas do material, temperatura, pressão interfacial e tempo [8].

Existem vários fundamentos que justificam o movimento das moléculas poliméricas e consequente união do material (supondo que as interfaces estão em contato completo, sob temperatura relativamente constante).

No entanto, na maioria das aplicações, essa suposição de contato não é válida. Isto advém do fato que mesmo superfícies relativamente lisas, a rugosidade superficial evita o contato íntimo completo. Um contato íntimo pode ser alcançado, sob temperatura constante e quando a taxa de fluxo do escoamento das moléculas nas superfícies rugosas é alcançada [8].

As pressões aplicadas durante a soldagem geram as forças de cisalhamento presentes no fluxo de material fundido, as quais por sua vez promovem a orientação das moléculas poliméricas.

As etapas do mecanismo de união ao longo do tempo estão apresentadas de forma esquemática na Figura 2-7. Sob condições ideais de cura completa (último estágio do processo), cadeias poliméricas de cada lado da interface migram através da mesma, sendo assim, as camadas se tornam indistinguíveis na estrutura do material [8].

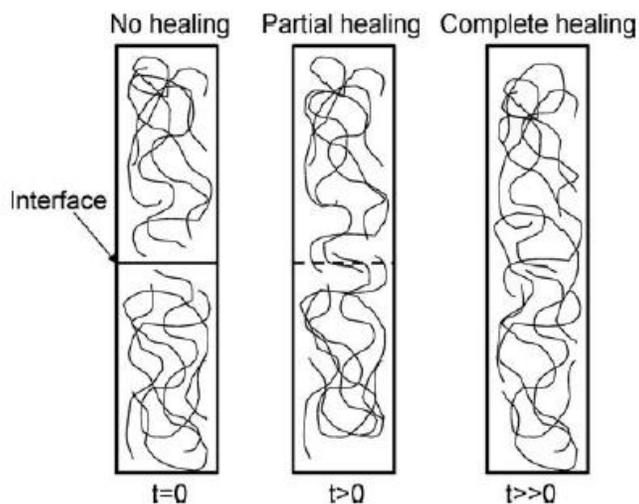


Figura 2-7– União de interfaces poliméricas a partir da difusão das cadeias moleculares [8].

2.6.1 Soldagem de poliamida 12

As poliamidas têm uma tendência à absorção de água devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio, que se transformam em hidroxilas. A água absorvida da umidade do ar age como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo sua cristalinidade e temperatura de transição vítrea (T_g).

Quanto ao processo de soldagem, as poliamidas 11 e 12 absorvem menos umidade em relação à poliamida 6 e poliamida 6.6. A absorção da água não prejudica a solda, porém resulta numa aparência diferente da apresentada pelo polietileno (material comumente soldado pelo mesmo processo). O cordão de solda em tubos de poliamida é único (não possui divisão central como nos cordões de Polietileno), com superfície de rebarba áspera e com aspecto de microbolhas [3].

A maior parte das máquinas presentes no mercado são fabricadas para a soldagem do Polietileno, porém os métodos de instalação e soldagem da poliamida 12 são os mesmos para os tubos de polietileno, o que facilita seu emprego sem muitas alterações.

2.6.2 Principais parâmetros do processo de soldagem por termofusão

Considerando que vários parâmetros podem influenciar o processo de soldagem por fusão, neste item serão abordados os principais parâmetros que podem influenciar a qualidade da junta soldada.

2.6.2.1 Influência das tensões residuais e alinhamento molecular

Após a finalização do processo de cura, a fonte de calor que promove a soldagem é removida e as interfaces são unidas. Uma vez que as partes são curadas, as tensões residuais (resultantes da expansão térmica do material polimérico, contração e fluxo de escoamento molecular) permanecem nas peças [8].

Se a taxa de fluxo de escoamento (do material fundido e pressionado) é alta, o alinhamento molecular vai ser em paralelo com a direção do fluxo, ou seja as moléculas irão obedecer e se orientar na direção do fluxo, ocorrendo pseudoplasticidade.

Essa propriedade é exibida por alguns materiais nos quais a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (equação 3), originada da equação 2, facilitando a união das superfícies [14]. O alinhamento paralelo das moléculas permite que estas escorreguem umas sobre as outras de forma mais fácil, reduzindo assim a viscosidade e promovendo uma melhor organização do meio. As taxas de cisalhamento que justificam as taxas de fluxos de escoamento do material são esquematizadas na equação 2.

$$\text{TaxadeCisalhamento} = \frac{\text{Velocidade}}{\text{Altura}} \quad (2)$$

$$\text{Viscosidade} = \frac{\text{TensãodeCisalhamento}}{\text{TaxadeCisalhamento}} \quad (3)$$

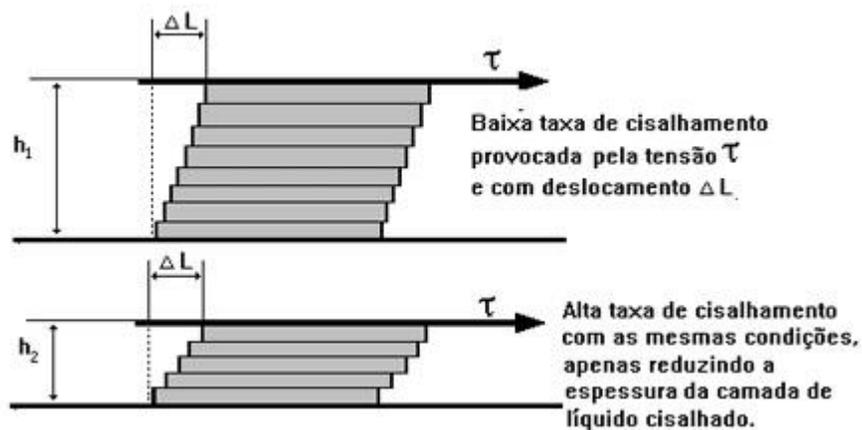


Figura 2-8– Variação da taxa de cisalhamento com variação apenas da espessura do líquido cisalhado [14].

A orientação molecular paralela pode resultar em soldas fracas, devido a presença de tensões residuais. Isto ocorre porque as moléculas são forçadas a permanecerem num estado esticado (oposto ao estado normal da molécula polimérica), podendo ser imobilizadas durante a solidificação, dependendo da taxa de cura [15].

A presença de tensões residuais elevadas, atuam como concentradores de tensões promovendo a formação de fissuras ou trincas. Foi demonstrado através de estudos que, as tensões residuais que se desenvolvem na direção paralela ao cordão de solda são muito maiores do que aquelas na direção perpendicular [8].

A presença de superposição de tensões devido à carga aplicada externamente (pressão de união aplicada às peças soldadas) e às tensões residuais geradas (devido à tendência das moléculas voltarem ao seu estado normal) dá origem a tensão total na junta soldada [8].

2.6.3. Influência da largura da zona termicamente afetada

A largura da zona afetada pelo calor é uma boa indicação quanto à integridade e qualidade de juntas de topo. Se a zona afetada pelo calor é estreita, isso indica que pode ter ocorrido a movimentação excessiva de material fundido e que a maior parte do volume desse material foi "empurrado" para fora da junta (acima da interface), resultando em um elevado grau de orientação molecular nessa região, gerando soldas

com baixa ductilidade [16]. A causa mais provável desse efeito é a pressão excessiva nas extremidades dos tubos, no momento da união das peças.

A aplicação excessiva de pressão na união de superfícies super aquecidas, pode torná-las mais frágeis aos ataques químicos, como por exemplo por solventes. A ação mecânica sob o material polimérico pode gerar tensões, as quais são capazes de quebrar as ligações entre as moléculas, pois neste caso, a energia mecânica é transformada em energia química.

Além disso, a energia térmica proveniente de altas temperaturas de soldagem, adicionada ao sistema, pode ser superior à energia das ligações intramoleculares, sendo suficiente para quebrá-las [17].

Inversamente, uma zona afetada pelo calor de largura maior indica que a pressão na interface dos tubo teria sido pequena, e dessa forma a maior parte do volume de material fundido não é expelida. Isto permite que a linha de fusão permaneça com vazios entre as superfícies. Tanto o excesso como a falta de fusão/pressão aplicadas às superfícies podem dar origem à soldas frágeis [16].

2.7. Processo de soldagem por termofusão ou chapa quente (*hot plate welding*)

O processo de soldagem por chapa quente (*hot plate welding*) é também conhecido como *fusion welding* ou *hot die welding*. É considerado uma das técnicas mais simples para a união de materiais poliméricos, e vem se tornando muito popular para as indústrias desde meados da década de 30, quando era usado para a união de produtos semi-acabados feitos de PVC [18].

O processo basicamente consiste em aproximar as superfícies à uma chapa aquecida, localizada entre ou sob as mesmas (Figura 2-9).

Este procedimento é definido em diversas normas técnicas, tais como DVS 2207, NBR 14464, BGC ERS C 131, ISO 21307, ASTM D2657, etc. A norma DVS 2207 tem sido muito utilizada e aceita nas indústrias [3].

A ferramenta de aquecimento neste processo de soldagem, é em muitos casos revestida com um material antiaderente (frequentemente PTFE), para evitar que existam perdas do material polimérico soldado através de “colagem” na chapa, à medida que esse se amolece quando entra em contato com a peça quente [3], [8], [19].

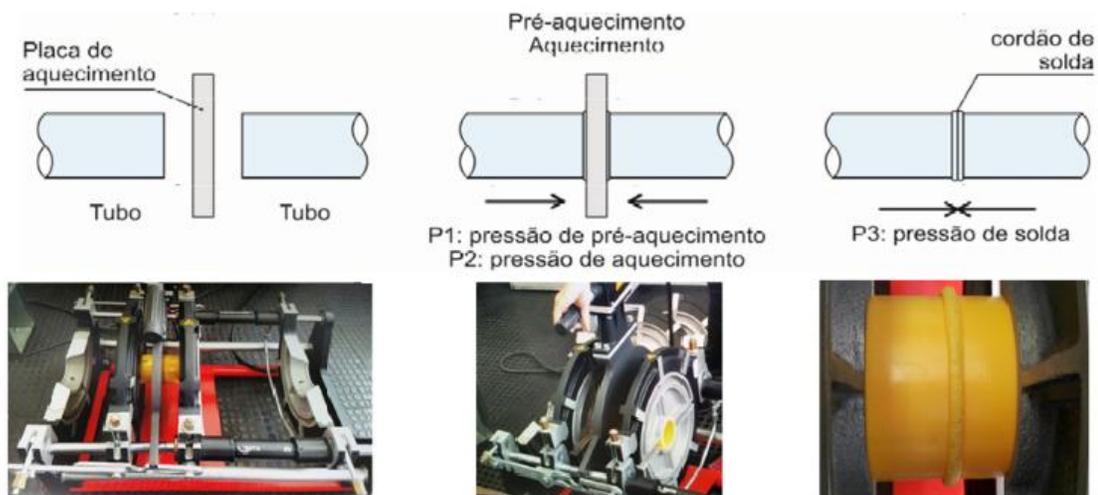


Figura 2-9– Resumo do processo de soldagem por termofusão [20] [21].

2.7.1 . Tipos de soldagem por chapa quente

Existem três tipos de soldagem provenientes do processo por chapa quente, sendo eles: soldagem por contato: de baixa ou alta temperatura, e soldagem sem contato.

2.7.2. Soldagem por contato

Na soldagem por chapa quente por contato, o fluxo de calor, a eficiência térmica, as propriedades térmicas do polímero e temperatura de trabalho devem ser consideradas [19].

2.7.2.1 Chapas adequadas à soldagem por contato

As chapas utilizadas nesse tipo de soldagem devem ser submetidas a uma temperatura de trabalho de pelo menos 210 °C. O tipo de material utilizado na

fabricação destas placas devem ter alta condutividade térmica e possuir resistência à corrosão, como por exemplo ligas de alumínio. O tipo preciso de revestimento, irá variar de acordo com a aplicação, podendo ser filme de PTFE, ou o revestimento de níquel químico (mais duradouro) impregnado de PTFE [19].

2.7.2.2 Soldagem por contato através de baixas temperaturas

A soldagem realizada a baixas temperaturas (até 260°C) têm a vantagem de proporcionar uma solda mais resistente do que aquelas realizadas a alta temperatura. Outra vantagem consiste em uma degradação menor do material, e uma gama de utilização mais vasta tratando-se de soldagem de polímeros [18].

Materiais como polietileno, poliestireno, policarbonato e poliamida podem ser soldados à temperaturas inferiores a 287,78°C. Esses polímeros podem aderir-se à superfície aquecida, dando origem a um resíduo fibroso. Em consequência desse fato, um revestimento de Teflon pode ser aplicado às chapas aquecidas até uma temperatura de cerca de 271,11°C, uma vez que o mesmo possui ponto de fusão correspondente a 327 °C.

2.7.2.3 Soldagem por contato através de altas temperaturas

Em processos realizados a altas temperaturas, o ciclo de soldagem e os custos das ferramentas são reduzidos. O tempo de contato necessário pode cair de 20 segundos (típicos do processo de baixa temperatura) para uma faixa de 4 a 6 segundos.

No entanto, a aplicação de temperaturas mais elevadas não só limitam o número de materiais que podem ser utilizados como também podem não produzir soldas resistentes.

Existem duas faixas de temperatura para este tipo de soldagem: (287,78°C a 371,11°C) e (371,11°C a 426,67°C). O Prolipropileno, ABS, e polimetil metacrilato são exemplos de materiais que podem ser soldados pelo processo à alta temperatura, porque estes materiais fundem rapidamente sem produzir uma grande quantidade de resíduos [18].

2.7.3. Máquinas e equipamentos utilizados na soldagem por termofusão

As máquinas de soldagem utilizando chapa de aquecimento estão disponíveis em formatos horizontal (2-10) e vertical (2-11).

Na soldagem do tipo horizontal, as forças de união fazem com que as cadeias se movimentem na direção do fluxo de material fundido, dando lugar à outras e resultando em anisotropia do material. Como resultado, o nível de força, resistência ao impacto e resistência à tração sobre a linha de adesão tornam-se inferiores quando comparados com a soldagem vertical [22].



Figura 2-10 - Máquina de solda por termofusão - tipo horizontal [23].



Figura 2-11- Máquina de solda por termofusão – tipo vertical [23].

2.7.4. Descrição técnica do processo de soldagem por termofusão

Para facilitar o entendimento sobre o processo de soldagem analisado através deste trabalho, além de esclarecer alguns detalhes que são omitidos por muitos padrões de execução, todos os procedimentos que devem ser realizados seguem abaixo detalhadamente.

2.7.4.1 Sequência de operações de máquinas horizontais manuais

Inicialmente deve-se considerar que todas as unidades de trabalho, como as abraçadeiras e chapa quente estejam nas posições iniciais corretas. Somente quando as pressões de preaquecimento e pressão de arraste dos tubos forem configuradas, as etapas de movimentação da máquina podem ser realizadas, sendo elas demonstradas nas fases (figura 2-12).



Figura 2-12– Etapas do processo de soldagem de topo através de máquina manual do tipo horizontal [24].

Etapa 1 – Preparação da solda/Posicionamento dos tubos: O operador deve ajustar o equipamento de soldagem colocando os casquilhos (Figura 2-13) adequados ao diâmetro dos tubos. O faceador, os tubos e a placa de solda devem estar perfeitamente limpos. Logo após esses ajustes, os tubos devem ser encaixados na máquina e inspecionados para a verificação das posições e alinhamento correto. Deve-se assegurar que os segmentos tenham comprimento suficiente para serem faceados e soldados. A temperatura da placa de solda deve ser estabilizada para temperaturas da ordem de $230^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, no caso de soldagem de Poliamida 12 [3].



Figura 2-13 – Casquilhos de acordo com o diâmetro do tubo utilizado [25].

Etapa 2 – Faceamento das superfícies: Após as partes serem encaixadas nas abraçadeiras da máquina, as extremidades dos tubos são faceadas manualmente para estabelecer limpeza e paralelismo entre as superfícies que entrarão em contato. Para alcançar esses objetivos, é aplicada uma faceadora rotativa nas faces dos tubos, com pressão de faceamento suficiente para que cavacos finos e contínuos sejam retirados dos tubo [3]. Essa operação fornece uma perfeita superfície plana e perpendicular à linha de centro de cada extremidade dos tubos, garantindo assim uma ótima qualidade de preparação das superfícies a serem unidas.

Etapa 3 – Verificação do alinhamento: Após serem encaixados e faceados, os tubos são inspecionados para que seja feita a análise do alinhamento entre suas extremidades de acordo com os padrões.

Etapa 4 – Inserção da chapa: O operador posiciona a chapa quente para a posição de trabalho (localizada entre os tubos), logo em seguida as abraçadeiras deslocam os tubos para que ambos entrem em contato com a mesma. Nesse momento ocorre a fase “*matching*” (fase de contato) para promover o preaquecimento das superfícies com aplicação de pressão necessária para a formação do cordão de solda inicial. Após essa fase, ocorre a fase “*heating*” correspondente à fusão do material, porém sem que haja aplicação de pressão entre os tubos.

Etapa 5 – abertura da máquina e remoção da chapa

Após decorrido o tempo de aquecimento, ocorre a fase de transição, onde os dispositivos retornam às suas posições iniciais e a chapa quente é retirada do centro. Esta segunda fase, chamada transição “*change-over*”, deve ser realizada rapidamente para que o resfriamento seja minimizado, e conseqüentemente o material não se endureça antes das partes serem unidas.

Etapa 6 – Aplicação da pressão de união e tempo de resfriamento:

As superfícies dos tubos são deslocadas uma contra a outra, de maneira que a pressão para execução da junta seja aplicada enquanto as superfícies se resfriam. Após esta etapa, cargas e movimentações só podem ser aplicadas após a superfície da solda atingir a temperatura ambiente [26].

O tempo de resfriamento adequado é dependente do material, do diâmetro e espessura de parede do tubo. Na maior parte dos equipamentos automáticos, o tempo de resfriamento é programado para tipos específicos de tubo, e algumas máquinas são equipadas com dispositivos de segurança que travam as abraçadeiras, auxiliando os operadores na realização da atividade. O resfriamento deve ser natural, não podendo ser forçado com água ou ventiladores, pois pode gerar tensões adicionais de resfriamento [3].

Durante esta fase o material fundido é pressionado para fora da zona de fusão, formando o cordão de solda interior e exterior. Em algumas aplicações do sistema de tubos, o cordão formado pode ser indesejável e deve ser removido para promover bom acabamento interno e externo das superfícies, sendo que a superfície interior do cordão removido pode também ser inspecionada de forma a indicar a qualidade da solda.

2.7.5 Parâmetros de processo

Os parâmetros de soldagem que influenciam na qualidade da solda são [19]:

- Temperatura da chapa
- t_1 = Tempo para o contato entre as peças (*Matching*) - para formar o cordão inicial
- p_1 = Pressão de preaquecimento
- t_2 = Tempo de aquecimento (fusão)
- p_2 = Pressão de aquecimento (fusão)
- t_p = Tempo de retirada da placa de solda (*Change-over*)
- t_s = Tempo necessário para elevar a pressão até a pressão de união e aproximar dos tubos.
- t_3 = Tempo de união/resfriamento
- p_3 = Pressão de união/resfriamento

Os parâmetros mencionados podem ser demonstrados através das etapas do ciclo de soldagem (Figura 2-14), desde o primeiro contato das superfícies dos tubos com a chapa até o resfriamento completo da junta (Figura 2-15).

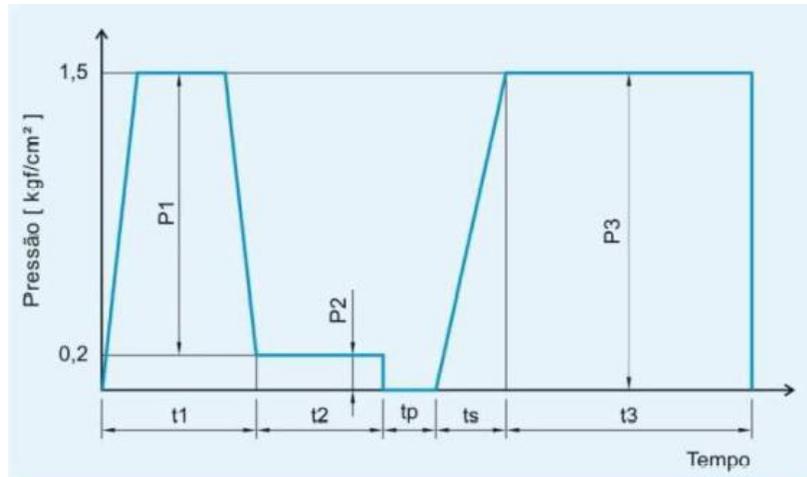


Figura 2-14 – Diagrama dos parâmetros de soldagem, sem dupla pressão e sem dupla união [20].

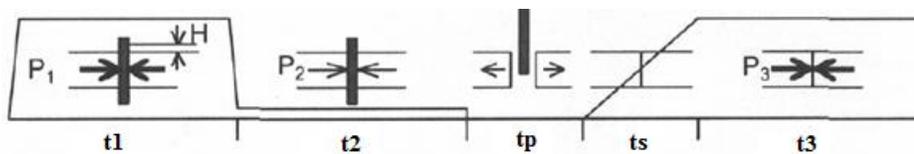


Figura 2-15– Esquema ilustrativo dos parâmetros de soldagem por termofusão [27].

2.7.5.1 Temperatura da chapa quente

A temperatura da chapa quente corresponde à temperatura de trabalho na superfície da chapa, a qual deve ser ajustada conforme o método e condições de aquecimento selecionados para o material a ser soldado, tais como temperatura de fusão, viscosidade do material fundido, e limites de tempo de aquecimento e temperatura de degradação do material. A escolha de uma temperatura acima da temperatura de fusão é determinada e dependente da temperatura de degradação e queima do material polimérico e do tempo de aquecimento associado à elas, (em geral a temperatura da placa de solda é da ordem de $230^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ para as poliamidas 11 e 12) [19].

Experimentos foram realizados em tubos de poliamida 12 (utilizados em transporte de gás natural) com temperatura de soldagem entre 257°C e 263°C , associada a um

tempo de aquecimento de aproximadamente 60 segundos e cordão inicial com 1,5mm de espessura [28].

2.7.5.2 Pressão de arraste

A pressão de arraste é a pressão lida no manômetro no fim da movimentação para o encontro dos tubos, decorrente do próprio atrito dos cilindros da máquina e da força para puxá-los/arrastá-los. Essa pressão deve ser aumentada gradativamente até que a máquina inicie o movimento e os tubos se encostem [3].

2.7.5.3 Pressão de preaquecimento (P1)

A pressão de preaquecimento é definida como a pressão de soldagem real, necessária para formar o cordão inicial (possui valor igual ao da pressão de resfriamento, P3, também conhecida como pressão de solda). É a soma do valor da pressão determinada na tabela de soldagem com a pressão de arraste. A maioria dos equipamentos de solda permite o pré-ajuste das pressões, para isto basta fechar a máquina comprimindo um tubo contra o outro e realizar o ajuste para a pressão de preaquecimento/resfriamento desejada.

2.7.5.4 Pressão de aquecimento /fusão (P2)

A pressão de preaquecimento necessária para manter os tubos em perfeito contato deve ser reduzida para a pressão de aquecimento (0 a 0,2 kgf/cm²). Uma vez que essa pressão está associada com a temperatura de fusão das superfícies dos tubos, ela exerce grande influência sobre a formação da espessura do cordão de solda final, não podendo atingir valores superiores ou inferiores ao indicado.

2.7.5.5 Pressão de união (P3)

A pressão de união, mais conhecida como pressão de soldagem é usada para promover a união das peças soldadas, mantendo-as próximas uma da outra, durante a fase de resfriamento. Alguns procedimentos, como o da norma DVS 2207-1 recomendam manter a pressão de solda durante a fase de resfriamento da soldagem,

outros recomendam zerá-la, mas sempre mantendo o conjunto imóvel até o fim do ciclo de cura do material.

A pressão de união deve ser definida de maneira a garantir que a quantidade de material fundido (resultante em rebarba) seja adequada. Se as camadas do material fundido estiverem abaixo do ponto de fusão, pode-se gerar soldas fracas, conhecidas como “*weak tack weld*”. Soldas fracas ou soldas “frias” podem ocorrer também se todo o material fundido for “expelido” para fora da linha de união entre as peças.

2.7.5.6 Tempo de resfriamento

O tempo de resfriamento é o tempo de união necessário entre a fusão e a solidificação do material, o momento no qual a temperatura de termoplásticos semi-cristalinos cai para um valor abaixo do ponto de fusão ou quando a temperatura de termoplásticos amorfos cai para valores abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g).

Após o tempo de resfriamento deve-se retornar a pressão a zero e remover os tubos da máquina.

O Tempo de resfriamento das soldas é avaliado como sendo o segundo parâmetro mais crítico durante a soldagem de tubos com paredes espessas [29].

A qualidade das soldas realizadas, é dependente de cada um dos parâmetros de soldagem acima descrito. Estes parâmetros não devem ser considerados individualmente, pois a influência mútua deve ser levada em consideração.

A temperatura da placa quente e, particularmente a pressão de solda, são os parâmetros de soldagem que têm maior influência sobre a resistência ao impacto e ductilidade da junta soldada. Temperaturas de placa ligeiramente mais elevadas e pressões de união reduzidas, podem de soldagem de melhor qualidade [29].

2.7.5.7 Processo de união de tubos de poliamida 11 e 12

O procedimento e os equipamentos de soldagem de topo destinado a tubos de poliamida são os mesmos aplicados em tubulações de polietileno, conforme já descrito neste trabalho.

Os parâmetros de soldagem estão estabelecidos na norma DVS 2207- parte 16 (Tabela 2-1) e, suas configurações estão apresentadas na tabela 2-2. Essas configurações também podem ser encontrados na NBR ISO 16486- parte 5, com apenas algumas diferenças em comparação aos parâmetros para soldagem de polietileno.

Tabela 2-1 – Parâmetros de soldagem da PA 11 e 12 - Conforme DVS 2207 [3].

Espessura do Tubo	P1, t1 Preaquec.	P2, t2 Aquec.	tp Retirada da Placa aquec.	ts Elevar a Pressão	P3, t3 Resfriamento
mm	Largura Inicial Cordão (B)	Tempo (s)	Tempo Máx (s)	Tempo (s)	Tempo min
até 4,5	0,5	Até 54	5	5	6
4,5 - 7	1,0	54 - 84	5 - 6	5 - 6	6 - 10
7 - 12	1,5	84 - 144	6 - 8	6 - 8	10 - 16
12 - 19	2,0	144 - 228	8 - 10	8 - 11	16 - 24
19 - 26	2,5	228 - 312	10 - 12	11 - 14	24 - 32
26 - 37	3,0	312 - 444	12 - 16	14 - 19	32 - 45

Tabela 2-2– Configurações dos parâmetros de soldagem de PA 11 e PA12, em função da espessura do tubo [3].

Parâmetro		Unid	Valores
Temperatura da placa de solda		°C	230 ± 10
Pressão de Preaquecimento	(P1)	MPa	0,25 ± 0,05
Largura Inicial do cordão	B	mm	Vide tab. 2 1
Tempo de Aquecimento	(t2)	s	Vide tab. 2 1
Pressão de Aquecimento	(P2)	MPa	0 a Pressão de arraste
Tempo Máximo para retirar Placa Solda	(tp)	s	Vide tab. 2 1
Pressão de Solda	(P3)	MPa	0,25 ± 0,05
Tempo máximo para atingir Pressão Solda	(ts)	s	Vide tab. 2 1
Tempo Mínimo de Resfriamento sob Pressão de Solda	(t3)	min	Vide tab. 2 1
Tempo Mínimo de Resfriamento sem Pressão	(t4)	min	1,5.e (max 20)

**As pressões P1 e P3 mencionadas devem ser aplicadas no cálculo para a obtenção das pressões reais de preaquecimento e soldagem.*

As normas definem a pressão de soldagem que deve ser aplicada às superfícies dos tubos no momento da união, sob resfriamento. Em geral tal pressão equivale a 1,5 bar a 2,5 bar [3]. Assim sendo, essa pressão independe da dimensão do tubo.

Entretanto, a força que o equipamento deve gerar para promover a pressão de soldagem requerida deve ser considerada e não é demonstrada de maneira clara nos conteúdos encontrados na literatura.

A força gerada pelo equipamento depende da área da seção transversal do tubo (equação 4) e, no caso abordado, da área de cada pistão da máquina.

Portanto a área da seção do tubo, permite determinar as forças de preaquecimento e de soldagem pela equação 6 e força de aquecimento pela equação 8. Posteriormente deve-se calcular as áreas das seções dos pistões (equação 10) para que a pressão de preaquecimento e pressão de soldagem sejam obtidas.

Um exemplo, onde são calculadas as pressões exercidas em um tubo de poliamida 12 (equações 5; 7; 9; 11 e 12), com diâmetro externo igual a 11 cm e diâmetro interno igual a 9 cm, é mostrado a seguir.

- Considerando o tubo:

$$A = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2)}{4} \quad (4)$$

Onde: A = Área da seção transversal do tubo

D = diâmetro externo

d = diâmetro interno

Exemplo:

$$A = \frac{\pi \cdot (11^2 - 9^2)}{4} = 31,42 \text{ cm}^2 \quad (5)$$

$$F \text{ pré-aquec. e } F \text{ de soldagem} = \text{Área do tubo} \times \text{Pressão normal} \quad (6)$$

Exemplo:

$$\begin{aligned} F \text{ pré aquec. e } F \text{ de soldagem} &= 31,42 \text{ [cm}^2\text{]} \times 2,5 \text{ [bar]} \\ &= 78,55 \text{ kgf} \end{aligned} \quad (7)$$

$$F \text{ aquec.} = \text{Área do tubo} \times \text{pressão da norma} \quad (8)$$

Exemplo:

$$F \text{ aquec.: } 31,42 \text{ [cm}^2\text{]} \times 0 \text{ a } 0,1 \text{ [bar]} = 0 \text{ a } 3,14 \text{ kgf} \quad (9)$$

- Para uma máquina de dois pistões:

$$A_p = \frac{\pi \cdot (d^2)}{4} \quad (10)$$

Onde: A_p = Área da seção transversal de cada pistão

d = diâmetro de cada pistão

Exemplo

$$A_{\text{pistões}} = \frac{\pi \cdot (2,54^2)}{4} = 5,07 \times 2 = 10,14 \text{ cm}^2 \quad (11)$$

Finalmente, aplicando-se os valores das forças de preaquecimento e soldagem, e as áreas dos pistões na equação 12, obtém-se os valores correspondentes à pressão de preaquecimento e pressão de soldagem.

$$P \text{ pré-aquec. e } P \text{ de soldagem} = \frac{78,55}{10,14} = 7,75 \text{ kgf/cm}^2 = 7,6 \text{ bar} \quad (12)$$

2.7.6 Utilização da poliamida 12 em tubulações de gás natural

Nos últimos vinte anos, os tubos de PA 12 têm sido amplamente usados em malhas de distribuição de gás natural, em baixa pressão e em tubulações de paredes finas como alternativa segura e de excelente relação custo benefício, comparada aos tubos metálicos. Sistemas de tubulação, produzidos com poliamida 12, uma resina considerada mais resistente que o PEAD (material mais utilizado atualmente) têm sido amplamente utilizados nos Estados Unidos e na Alemanha, [30].

As primeiras instalações de tubos de Poliamida 12 em linhas de distribuição de gás no Brasil ocorreram em 2012 no Mato Grosso do Sul, através da companhia MSGás, seguidas dos primeiros sistemas de tubulação de gás natural no Rio Grande do Sul, no município de Sapiranga, instalados pela companhia Sulgás em 2013.

Atualmente existem 4 linhas de distribuição no Brasil, sendo elas: duas em Campo Grande (MS), uma em Sapiranga (RS) e uma no Paraná (PR).

Os tubos de poliamida 12, foram fabricados para substituírem o aço carbono no transporte em média e baixa pressão (7 bar a 18bar), sendo empregados para o atendimento de clientes de médio e pequeno consumo. O projeto foi resultado de um termo de cooperação firmado entre a Sulgás, Evonik (indústria produtora da resina) e PolyEasy (fabricante dos tubos) [31].

Através da norma lançada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que traz as especificações para o uso de poliamida na fabricação de sistemas de tubulação de gás, a indústria alemã Evonik, espera que o produto ganhe maior credibilidade entre as distribuidoras de gás natural e que as resinas plásticas possam começar a ganhar espaço nos dutos de média pressão [32].

Os tubos fabricados em poliamida 12 apresentam facilidade de manipulação e instalação, oferecendo melhores características de soldagem e excelente resistência às agressões do ambiente, tanto por microrganismos e bactérias presentes no solo, quanto aos raios UV. São consideradas materiais inertes, com resistência química a

produtos agressivos como cloretos, ácidos e bases, e a ambientes com altas temperaturas.

São resistentes a odorizantes e solventes utilizados no acondicionamento do gás natural, ao próprio gás natural e ao gás liquefeito de petróleo.

Os custos totais das redes à base de poliamida, somando despesas com material, instalação e manutenção, são 20% a 30% menores que os custos com tubulações de aço. Outro benefício da resina é a alta durabilidade, com vida útil estimada em 50 anos [32].

2.7.6.1 Especificações técnicas das tubulações utilizadas

Os tubos de Poliamida 12 são designados por seu diâmetro externo nominal (DE) e pela pressão nominal (PN), que corresponde à máxima pressão de operação (MPO). Podem ser fabricados na cor laranja, amarela ou preto (com teor negro de fumo de 0,5 a 1,0% da massa). Podem ser produzidos em bobinas geralmente com 100m, no caso de tubos com diâmetro externo de 20cm a 125cm, ou em barras geralmente de 12 m para quaisquer tamanhos de diâmetros.

2.8. Métodos de caracterização

Existem inúmeros métodos utilizados para a caracterização e teste dos polímeros em geral. Nesta dissertação, somente os métodos utilizados serão abordados.

2.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja a medida em que a amostra é aquecida ou resfriada [33].

A investigação da decomposição térmica de amostras poliméricas à temperaturas elevadas, medindo a perda de massa em função da temperatura ou do tempo, permite determinar a estabilidade térmica da amostra, dos compostos intermediários e dos resíduos.

A temperatura do forno pode ser programada para aumentar à taxa constante ou ser mantida a um valor específico. Em sua maioria os fornos são construídos para operar de 100°C a 1200°C, porém existem os que trabalham com 1600°C ou mesmo 2400°C. A temperatura do forno e/ou da amostra são determinadas através de um par termoeletrico ou raramente por meio de um termômetro de resistência [33].

De modo geral a redução da taxa de aquecimento do forno (temperatura/tempo) provoca uma diminuição da temperatura na qual o processo de degradação se completa Figura 2-16. A taxa de aquecimento é de fundamental importância, pois pode influenciar na detecção ou não dos compostos intermediários presentes na amostra.

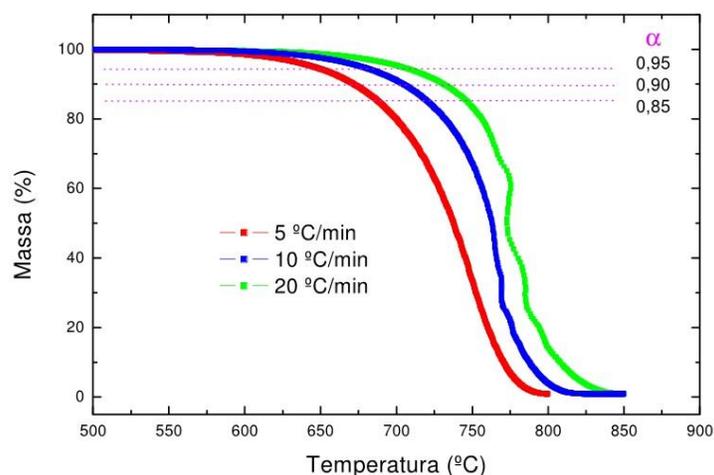


Figura 2-16– Curva TG para a oxidação do grafite [5].

A estabilidade térmica da poliamida 12 pura em atmosfera inerte de Nitrogênio, indica que a degradação se inicia em torno dos 350°C e próximo a temperatura de 500°C o material encontra-se degradado, com perda de 94,84% de massa em relação a massa inicial [34]. A decomposição ocorrida está associada à quebra das ligações estáveis (C–C), ocorrendo ainda em atmosfera inerte.

2.8.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura ou *Differential scanning calorimetry* (DSC) pode proporcionar informações sobre o grau de cristalinidade e distribuição de espessuras de cristalitos em materiais poliméricos.

Esta técnica mede a diferença de energia fornecida a uma amostra e a um material referência, enquanto estão submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Existem duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor [33].

O princípio da análise consiste em medir a capacidade térmica instantânea da amostra como função de sua temperatura durante o aquecimento ou resfriamento. Os resultados são apresentados pelo fluxo de calor (mW/mg) em função da temperatura em um gráfico conhecido como termograma (Figura 2-17).

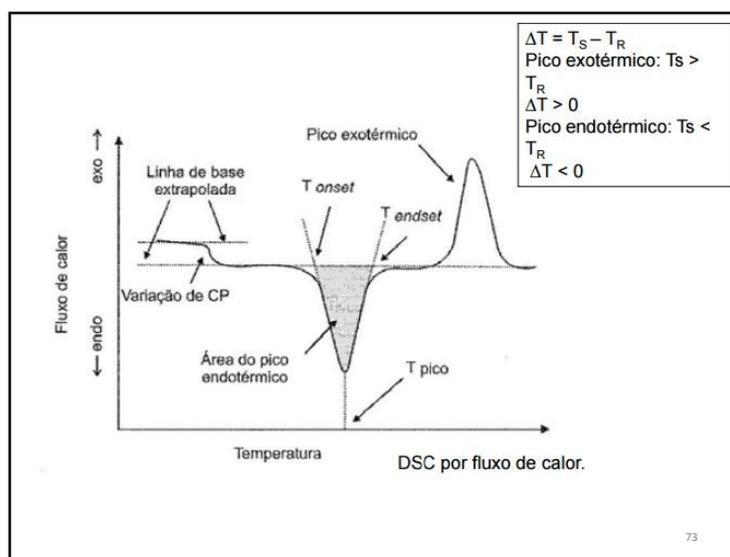


Figura 2-17– Termograma da análise DSC [35].

Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem a processos de fusão e cristalização respectivamente, as quais são consideradas transições de primeira ordem, enquanto mudanças graduais refletem transições de segunda ordem, tal como a transição vítrea do material.

As áreas dos picos resultantes desses processos são proporcionais à variação de entalpia envolvida. Eventos endotérmicos têm variação positiva de entalpia ($\Delta H > 0$), enquanto eventos exotérmicos têm variação de entalpia negativa ($\Delta H < 0$) [36].

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica e um deslocamento da linha de base (alteração da linearidade da curva), não havendo mudança na entalpia (como em reações de primeira ordem).

2.8.2.1 Propriedades importantes para o processo de soldagem

2.8.2.1.1 Calor de fusão

Para o cálculo do calor de fusão de uma amostra polimérica, a área do pico endotérmico (correspondente ao processo de fusão) do termograma é medida em termos da energia por massa, normalmente caloria ou joule por grama (cal/g ou J/g).

Em geral, se considera que o pico endotérmico representa a temperatura de máxima velocidade de fusão do material em regiões cristalinas.

A presença de diferentes populações de lamelas (diferentes espessuras lamelares) é a mais citada, como causa da existência de diferentes picos de fusão em polímeros semicristalinos [37].

A Figura 2-18, mostra o termograma da poliamida 12, apresentando um pico de fusão a 184,81°C e um pico de cristalização a 146,45°C.

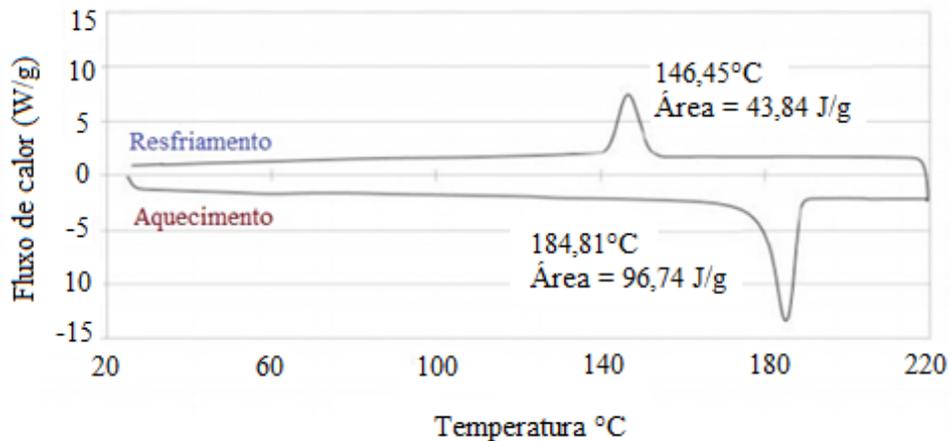


Figura 2-18– Termogramas da Poliamida 12 [38].

O grau de cristalinidade dos polímeros pode ser estimado por comparação com a medida do calor de fusão (ou entalpia) obtido para este mesmo material quando considerado 100% cristalino.

A entalpia de fusão da PA 12 100% cristalina está em torno de 209.34 J/g e, seu grau de cristalinidade pode ser determinado usando a variação de entalpia obtida através da técnica DSC, (13) [39] [40] [41].

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{\text{fusão},c}} \cdot 100\% \quad (13)$$

Onde: $W_{c,h}$ = Grau de cristalinidade

ΔH_{fus} = entalpia ou calor de fusão da amostra (área sob a endoterma da DSC).

$\Delta H_{\text{fus},c}$ = calor de fusão da poliamida totalmente cristalina.

O grau de cristalinidade para amostras de poliamida 12 puras através dos dados obtidos pela técnica DSC, em dois períodos de aquecimento, mostrou que no primeiro aquecimento picos de fusão a cerca de 178°C, com 28,2% de cristalinidade. Porém no segundo aquecimento, as amostras apresentaram um pico de temperatura de fusão mais baixo, em aproximadamente 172°C e 20,7 % de cristalinidade [42].

Os ensaios de DSC em geral são realizados, de acordo com norma ASTM D3418 e indicam que a temperatura de fusão correspondente ao segundo aquecimento do material está em torno de 177 ° C [43]. O grau de cristalinidade de fibras de PA 12 a partir do calor de fusão da amostra (96.7 J/g) obtido pelo ensaio DSC, variou de 27,5% e 31,8% [38].

2.8.3 Ensaio de tração

O ensaio de tração é um dos testes mecânicos que fornece as informações mais relevantes tratando-se da determinação da resistência dos materiais. A curva tensão versus deformação é criada através da medida do alongamento sofrido por uma amostra que está submetida a uma taxa constante de carregamento (extensão).

Definido pelas normas ASTM D638, DIN 53455, ISO 13.953, ISO 6259, ISO-R527, o ensaio de tração é o mais aplicado à solda de topo por termofusão para determinação da tensão de ruptura e análise do tipo da ruptura (dúctil ou frágil). O método definido pela norma ASTM D638 estabelece, além das condições de operação do teste de tração, a geometria e as dimensões, segundo a espessura, dos corpos de prova utilizados.

Os testes de tração realizados de acordo com a norma ASTM D638, em amostras de poliamida 12 (tipo NRG), indicam uma tensão de escoamento com valor de 39MPa e alongamentos até a ruptura maiores que 200%, sob uma taxa de velocidade de ensaio de 50mm/min [45].

Testes realizados em amostras de poliamida 12 (NRG 2101), em amostras de polipropileno e polietileno de alta densidade indicaram que a poliamida VESTAMID NRG é mais rígida em comparação a esses materiais. Os testes (Figura 2-19) foram realizados sob temperaturas em um range de -50°C até 20°C .

Os resultados indicaram que a Poliamida apresenta os maiores valores de tensão de escoamento, atribuídos a todas as temperaturas atingidas, seguida do Polietileno e Polipropileno, o qual pode ser utilizado sob temperaturas de 0 até 20°C (apresentando maior dureza em comparação com o Polietileno) [9].

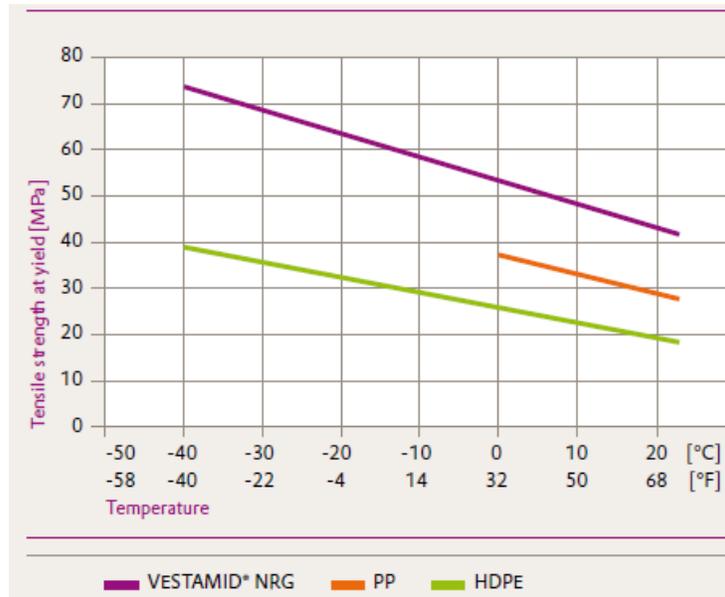


Figura 2-19– Teste de tração realizado em amostras de VESTAMID NRG, PP E PEAD [9].

2.8.3.1 Propriedades de tração em polímeros semicristalinos

No processo de deformação causado por esforços de tração em materiais poliméricos semicristalinos (Figura 2-20), inicialmente ocorre o alongamento das regiões amorfas de ligação, posteriormente ocorre o alinhamento entre as lamelas. Nos estágios finais da deformação, ocorre a separação dos blocos cristalinos (os quais constituem as lamelas), e após a segregação desses blocos, ocorre a orientação (alinhamento) dos segmentos cristalinos e amorfos, ao longo do eixo de tração.

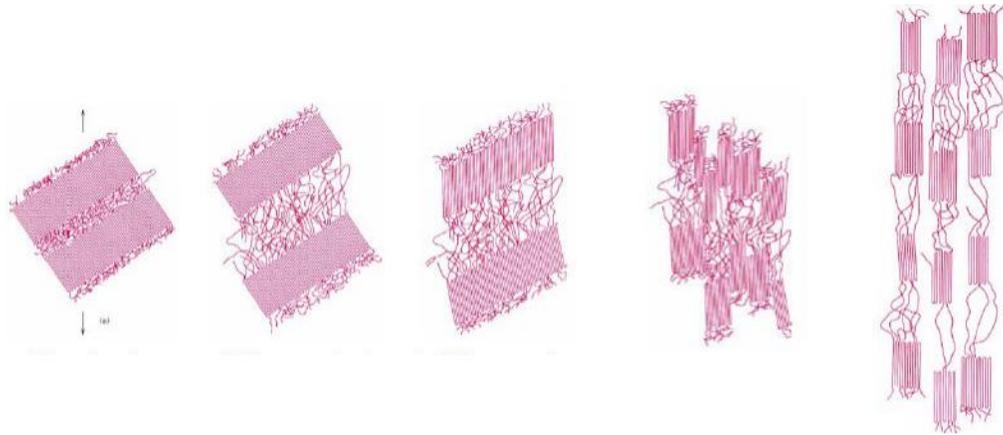


Figura 2-20– Estágios do processo de deformação por esforços de tração em polímeros semicristalinos [46].

2.8.4 Ensaio de ensaio de rigidez

O ensaio de rigidez, definido pela norma ASTM D2412, fornece informações relacionadas à forças radiais de compressão aplicadas a segmentos de tubos, posicionados entre duas chapas planas e paralelas. As características que podem ser analisadas através desse teste são: rigidez do tubo ou sua resistência à deflexão (equação(14), e valores de carregamento para específicas deflexões (equação (15). Dessa maneira a resistência do material do qual os tubos são fabricados pode ser mensurada, em função de suas dimensões e propriedades físicas.

$$PS = \frac{F}{\Delta y} \quad (14)$$

Onde: PS = Rigidez do tubo

F = Carga aplicada em dada % de deflexão

Δy = Variação do diâmetro interno

$$P = \frac{\Delta y}{d} \times 100 \quad (15)$$

Onde: P = % Deflexão do tubo

Δy = Variação do diâmetro interno.

d = diâmetro interno inicial

As as medidas de deflexão e carregamento correspondente devem ser feitas continuamente, durante todo o ensaio. O ensaio somente deve ser finalizado se caso houverem falhas tais como: rachaduras, fissuras, descascamento de parede ou ruptura. Caso não ocorra nenhum tipo de falha, o ensaio deve ser finalizado quando o corpo-de-prova atingir 30% do valor de seu diâmetro médio interno [47].

2.8.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X é uma ferramenta que permite obter informações sobre a morfologia e estrutura cristalina dos materiais poliméricos, assim como os planos correspondentes.

Uma fonte de radiação interage com a amostra sincronizada com um contador que se move num goniômetro de raios X, o sinal espalhado é coletado e a intensidade de difração (espalhamento) é plotada automaticamente numa gama de valores do ângulo de difração 2θ (2° até 180°). A faixa de difração em alto ângulo utilizada em polímeros fica na região entre 3 e 50°C [48].

Informações precisas sobre as dimensões da célula unitária da amostra podem ser obtidas através da análise dos picos de difração das regiões cristalinas. A largura dos picos cristalinos é função das dimensões e perfeição da rede dos cristalitos que originam a difração.

Os cristalitos maiores e mais regulares produzem picos mais afilados, com maiores intensidades. A decomposição quantitativa da fração cristalina e amorfa através do padrão de difração fornece uma medida do grau de cristalinidade do material polimérico.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade por meio dos picos cristalinos e halos amorfos na faixa correspondente de ângulos 2θ é empregada a seguinte equação(16 [49] [39] [41]):

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + I_a} 100\% \quad (16)$$

Onde: $W_{c,x}$ = Grau de cristalinidade
 I_c = área total sob os picos cristalinos
 I_a = área do halo amorfo.

Através do estudo realizado por Dencheva, T. et al. [50], obteve-se resultados do difratograma de raios x de amostras de poliamida 12 que passaram por diferentes tratamentos térmicos e processamentos.

Amostras que foram aquecidas sob 30°C apresentaram um pico cristalino com intensidade a $2\theta = 21.2^\circ$, com espaçamento interplanar de 0.410nm. Com o aumento da temperatura de 30°C para 175°C, a posição angular deste pico se desloca para valores menores sob a intensidade 2θ , mudando de forma e largura.