

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITOS DE DEGRADAÇÃO E DE ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS
DO POLÍMERO NO DESEMPENHO MECÂNICO ESTÁTICO DE JUNTAS
HÍBRIDAS DE POLIETERIMIDA (PEI) E ALUMÍNIO
PRODUZIDAS POR F-ICJ

Marília Sônego

São Carlos
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITOS DE DEGRADAÇÃO E DE ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS
DO POLÍMERO NO DESEMPENHO MECÂNICO ESTÁTICO DE JUNTAS
HÍBRIDAS DE POLIETERIMIDA (PEI) E ALUMÍNIO
PRODUZIDAS POR F-ICJ**

Marília Sônego

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto (PPG-CEM / UFSCar)

Co-orientador: Dr. Sergio de Traglia Amancio Filho (HZG, TUHH / Alemanha)

Agência Financiadora: CNPq / FAPESP

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S698e Sônego, Marília
Efeitos de degradação e de alterações
microestruturais do polímero no desempenho mecânico
estático de juntas híbridas de polieterimida (PEI) e
alumínio produzidas por F-ICJ / Marília Sônego. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
170 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. União por fricção. 2. Rebitagem por injeção
baseada em energia friccional. 3. F-ICJ. 4. Juntas
híbridas. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Regina e Mario e aos meus irmãos, Mateus e Maicon

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2013)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Marília Sônego, realizada em 29/02/2016:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. José Ricardo Tarpani
USP

AGRADECIMENTOS

Crescer nunca é fácil. Durante meu crescimento profissional nestes últimos anos houve muitos momentos em que as dificuldades me fizeram duvidar de mim mesma. Mãe, pai, Mateus, Lucélia, Maicon e Helen obrigada por nunca duvidarem. O apoio incondicional de vocês me fez chegar até aqui.

Dedico especial agradecimento ao Prof. Dr. Leonardo Canto, pela excelente orientação, amizade e ensinamentos durante a realização deste projeto de mestrado.

Agradeço ao Prof. Dr. Sergio Amancio por acreditar no meu potencial e me conceder a chance de participar deste projeto. Obrigada por sempre exigir o máximo da minha capacidade. Obrigada por todo o tempo que me dedicou e todo o conhecimento que me transmitiu. Muito do que aprendi com você é a base para pesquisadora que eu quero me tornar.

Como expressar em palavras a gratidão que sinto por ser sua pupila, Dr. André Abibe? Além de me ensinar grande parte do que será apresentado nesta dissertação, você me mostrou na prática o significado de amizade, companheirismo e parceria. E isso eu levo comigo para o resto da vida. Obrigada.

Acho que o maior ensinamento deste mestrado é que não se faz ciência sozinho e que a grande maioria das pessoas da comunidade científica está sempre disposta a ajudar. Assim, dedico meus sinceros agradecimentos a toda à equipe da HZG pela inestimável contribuição durante meu estágio na Alemanha. Agradeço ao meu grupo de pesquisa pela excelente convivência e cooperação diária que ultrapassam o oceano Atlântico. Agradeço aos técnicos dos laboratórios de polímeros do DEMa pela ajuda durante a parte experimental deste projeto. Sou grata a todos os pesquisadores e professores que consultei durante este período, em especial aos professores do DEMa, por sempre demonstrar paciência e simpatia frente às minhas dúvidas. Agradeço a toda equipe do CCDM, em especial ao Prof. Dr. Donato Ambrósio e à Profa. Dra. Lidiane Costa, por toda a ajuda e apoio que obtive em meu desenvolvimento como pesquisadora.

Muitos foram os amigos que tornaram esta etapa da minha vida ainda mais prazerosa. Agradeço a amizade dos meus contemporâneos de HZG. À presença constante, mesmo que à distância, dos meus amigos de graduação, especialmente à Luiza e ao Gira que são uma parte importante da minha vida. Não poderia deixar de agradecer aos amigos da pós que alegam minhas horas de aulas, de trabalho, de almoço, de café e de churrasco. Dedico especial agradecimento as minhas roommates, Marília e Mariana, por fazerem de São Carlos meu segundo lar.

Agradeço ao DEMa – UFSCar e ao PPG-CEM por fornecer os meios de me tornar uma engenheira de materiais. Obrigada pelas muitas oportunidades que tive. Espero poder retribuí-las durante a minha futura carreira profissional.

Agradeço à CNPq pelo financiamento nos primeiros meses deste projeto. E agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro, mas principalmente por permitir o desenvolvimento de atividades científicas e profissionais fora deste projeto de mestrado. Sem dúvidas estas atividades contribuíram para meu desenvolvimento como pesquisadora.

Por fim, agradeço a todas as coisas que deram errado durante este projeto de mestrado. Elas foram a principal força motriz para meu aprendizado.

RESUMO

Nesta dissertação de mestrado fabricou-se juntas híbridas de polieterimida (PEI) e alumínio 6082-T6 por rebiteagem por injeção baseada em energia friccional (*Friction-based Injection Clinching Joining - F-ICJ*). Foi analisada a influência dos parâmetros de processo na geração de calor por fricção e na degradação polimérica através de planejamento de experimentos fatorial fracionário. O nível de degradação do PEI foi avaliado por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). Estudou-se o efeito da degradação em características macro e microestruturais e nas propriedades mecânicas estáticas das juntas. As características macro e microestruturais foram avaliadas por meio de microscopia ótica e microdureza Vickers. A propriedade mecânica estática foi determinada por ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas e de tração da cabeça do rebite. Mostrou-se que o processo F-ICJ causou degradação por cisão de cadeias múltiplas. Adicionalmente, há criação de uma zona termomecanicamente afetada com menor microdureza e formação de defeitos, como poros e linhas de solda. O desempenho mecânico principalmente, em ensaio de tração da cabeça do rebite é negativamente afetado pela degradação e presença de defeitos. Estes resultados contribuem para a otimização e aplicação da técnica F-ICJ, na união de estruturas híbridas.

PALAVRAS-CHAVE: união por fricção, rebiteagem por injeção baseada em energia friccional, F-ICJ, juntas híbridas, polieterimida, PEI, degradação.

EFFECTS OF POLYMER DEGRADATION AND MICROSTRUCTURAL CHANGES IN THE STATIC MECHANICAL PERFORMANCE OF HYBRID JOINTS OF POLYETHERIMIDE (PEI) AND ALUMINUM PRODUCED BY F-ICJ

ABSTRACT

This master thesis aims to study hybrid joints of polyetherimide (PEI) and aluminum 6082-T6 produced by Friction-based Injection Clinching Joining (F-ICJ). The influences of the process parameters in the frictional heat and polymer degradation were analyzed through a half factorial design. The degradation of PEI was evaluated by size exclusion chromatography (SEC), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR). The effect of degradation in the joint microstructure and mechanical properties was also analyzed. The macro and microstructural characteristics were evaluated by optical microscopy and Vickers hardness. The static mechanical properties were determined by lap shear testing and cross tensile testing. It has been shown that the F-ICJ causes degradation through multiple chains scissions. Additionally, a thermomechanically affected zone, with lower hardness, and defects such as pores and weld lines are formed. The mechanical performance, mainly in cross tensile testing, is negatively affected by degradation and presence of defects. These results contribute to the optimization and application of F-ICJ to join hybrid structures.

Key-words: Friction joining, injection-based clinching joining, F-ICJ, hybrid joints, polyetherimide, PEI, degradation

LISTA DE PUBLICAÇÕES

HELMHOLTZ ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FÜR MATERIAL UND KUSTENFORSCHUNG GMBH. Abibe, A.; Amancio-Filho, S.; Sônego, M.; dos Santos, J. **A method for joining a plastic workpiece to a further workpiece.** EP 14182938.2. 2014.

SÔNEGO, M.; ABIBE, A. B.; DOS SANTOS, J. F.; CANTO, L. B.; AMANCIO-FILHO, S. T. Chemical Changes in Polyetherimide (PEI) Joined by Friction-based Injection Clinching Joining (F-ICJ) Technique. **Polymer Processing Society 2015 Graz.** Graz, Austria, 2015.

SÔNEGO, M.; ABIBE, A. B.; DOS SANTOS, J. F.; AMANCIO-FILHO, S. T.; CANTO, L. B. Alterações físico-químicas da polieterimida (PEI) em uma junta híbrida unida por rebiteamento por injeção baseada em energia friccional (F-ICJ). **13º Congresso Brasileiro de Polímeros.** Natal-RN, 2015.

ABIBE, A. B.; SÔNEGO, M.; DOS SANTOS, J. F.; CANTO, L. B.; AMANCIO-FILHO, S. T. On the feasibility of a friction-based staking joining method for polymer-metal hybrid structures. **Materials & Design**, 92, 632-642 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Técnicas de união de estruturas híbridas.....	5
2.1.1 Rebitagem plástica.....	9
2.1.2 Rebitagem por injeção e aquecimento elétrico (E-ICJ)	12
2.1.3 Rebitagem por injeção baseada em energia friccional (F-ICJ).....	15
2.2 Características dos materiais utilizados neste estudo.....	31
2.2.1 Alumínio 6082-T6.....	31
2.2.2 Polieterimida (PEI)	33
2.2.3 Alterações moleculares do PEI	37
2.3 Técnicas para estudo da degradação em polímeros.....	45
2.3.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	45
2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	51
2.3.3 Calorimetria diferencial por varredura (DSC)	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 Materiais.....	55
3.2 Métodos	57
3.2.1 Planejamento experimental.....	57
3.2.2 Geometria dos materiais de base para F-ICJ.....	59
3.2.3 Montagem do sistema de união	61
3.2.4 Projeto de experimento	63
3.2.5 Monitoramento do processo.....	66

3.2.6	Caracterização molecular do PEI	70
3.2.7	Análises microestruturais.....	76
3.2.8	Análises mecânicas <i>quasi</i> -estáticas	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	Monitoramento do processo	79
4.1.1	Aporte térmico em união F-ICJ.....	80
4.1.2	Histórico térmico	84
4.2	Alterações moleculares do PEI.....	88
4.2.1	Distribuição de massa molar	88
4.2.2	Alterações na estrutura química do PEI	94
4.2.3	Temperatura de transição vítrea.....	98
4.3	Efeito do aporte térmico e das alterações moleculares do PEI sobre a microestrutura das juntas F-ICJ.....	104
4.3.1	Alterações microestruturais em PEI unido por F-ICJ	104
4.3.2	Efeitos na distribuição de resistência mecânica local	110
4.4	Efeito das alterações moleculares e microestruturais do PEI sobre o desempenho mecânico das juntas F-ICJ.....	114
4.4.1	Efeitos da degradação e da microestrutura sobre as propriedades mecânicas em cisalhamento de junta sobreposta – CJS (<i>Lap shear testing</i>).....	115
4.4.2	Efeitos da degradação e da microestrutura sobre as propriedades mecânicas em tração da cabeça do rebite -TCR (<i>Cross tensile testing</i>).....	119
5	RESUMO DOS RESULTADOS	125
6	CONCLUSÕES.....	127
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
	APÊNDICE A: APLICAÇÃO DA PATENTE PARA F-ICJ	147
	APÊNDICE B: MODELO ESTATÍSTICO PARA APORTE TÉRMICO	149
	APÊNDICE C: MODELO ESTATÍSTICO PARA MÁXIMA TEMPERATURA NO REBITE.....	151
	APÊNDICE D: DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR	155
	APÊNDICE E: FTIR	157
	APÊNDICE F: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	159

APÊNDICE G: MACROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS JUNTAS	163
APÊNDICE H: MICROESTRUTURA DO COMPONENTE METÁLICO	165
APÊNDICE I: PROPRIEDADES MECÂNICAS X TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	167
APÊNDICE J: DIAGRAMA DE FORÇA X DESLOCAMENTO OBTIDOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS QUASE-ESTÁTICOS DAS JUNTAS	169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens da técnica F-ICJ.....	17
Tabela 2.2 - Composição química nominal da liga de alumínio 6082-T6 [61,62].	31
Tabela 2.3 - Comparação de valores de coeficiente de expansão térmica linear de <i>grades</i> comerciais de PEI (ULTEM) com metais e outros polímeros de engenharia [70].....	35
Tabela 2.4 - Bandas características dos grupos formados na degradação do PEI. Baseado em [107].	52
Tabela 3.1 - Características da polieterimida PEI Duratron U1000 [111].....	56
Tabela 3.2 - Características da liga de alumínio 6082-T6 [112].....	56
Tabela 3.3: - Parâmetros de processo utilizados como fatores no planejamento de experimentos para produção das juntas PEI/AA6082-T6.	64
Tabela 3.4 - Condições F-ICJ baseadas no experimentos fatorial fracionário (2^{5-1}) e adotadas na produção das juntas PEI/AA6082-T6.	65
Tabela 4.1 - Correlação entre número de onda das bandas e os grupos químicos de PEI.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representando o processo de rebiteagem plástica (<i>staking</i>): (a) pino termoplástico é inserido na cavidade presente no componente que pode ser metálico, polimérico ou cerâmico; (b) uma ferramenta, utilizando calor e/ou pressão, deforma o pino criando um rebite e (c) o rebite formado é responsável pela ancoragem mecânica.....	9
Figura 2.2 - Aplicações da rebiteagem plástica (a) grade frontal - Range Rover; (b) em aparelhos eletrônicos e eletrodomésticos e (c) luz traseira- Audi. Adaptado com permissão de [41,42]	11
Figura 2.3 - Etapas do processo E-ICJ: (a) o pino polimérico é encaixado na cavidade metálica e estes são posicionados dentro da câmara quente; (b) o pino polimérico é aquecido até amolecer/fundir; (c) o pistão aplica pressão coaxial para injetar o polímero na cavidade metálica e (d) após o resfriamento do polímero, a junta está consolidada. Utilizada com permissão de [13]	12
Figura 2.4 - Exemplos de possíveis perfis do componente metálico (cerâmico ou termofixo) que garantem ancoragem mecânica extra em juntas produzidas por E-ICJ: (a) chanfro; (b) chanfro e reentrância e (c) chanfro e rosca.	13
Figura 2.5 - Juntas produzidas por E-ICJ de alumínio 2024-T351 e PA66 reforçado com fibra de vidro: (a) Seção transversal de uma típica junta E-ICJ e (b) microtomografia de uma junta mostrando apenas o componente polimérico, nota-se o alto grau de preenchimento da cavidade. Juntas foram produzidas a 300 °C por 3 minutos. Adaptado com permissão de [9,13].....	14
Figura 2.6 - Esquema mostrando as etapas do processo F-ICJ: (a) posicionamento da ferramenta; (b) aproximação da ferramenta em rotação; (c) geração de calor por fricção e aquecimento viscoso com deformação do pino polimérico amolecido no estágio de plastificação; (d) ferramenta toca componente metálico dando início ao estágio de tempo de recalque, caracterizado por aquecimento viscoso; (e) fase de consolidação, com solidificação do polímero e retração da ferramenta e (f) junta final. Adaptado [12].....	16
Figura 2.7 - Estágios de aquecimento típicos de processos de união por fricção. Adaptado de [49].....	18
Figura 2.8 - Curva esquemática representando os parâmetros de processo e a penetração da ferramenta em F-ICJ (processo com duas fases). Baseado em [12].....	21
Figura 2.9 - Zonas microestruturais típicas de uma junta com rebite oco produzida por F-ICJ.	24

Figura 2.10 - Representação do estado de tensões em ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas: (a) representação da excentricidade presente na junta sobreposta; (b) forças formadas durante o ensaio, com destaque para o momento fletor secundário (M) e pontos concentradores de tensão e (c) rotação fora do plano apresentada pela junta sobreposta. Baseado em [12].	26
Figura 2.11 - Mecanismo de fratura por (a) momento fletor secundário (MS) apresentado por juntas produzidas por F-ICJ e (b) representação do comportamento das juntas em gráfico de força em função do deslocamento em ensaio de CJS . Baseado em [12].	27
Figura 2.12 - Ensaio de tração da cabeça do rebite TCR: (a) corpo de prova e (b) representação esquemática do ensaio.	28
Figura 2.13 - Comportamento mecânico apresentado por juntas sobrepostas em ensaio de TCR: (a) estado de tensões e mecanismos de fratura; (b) falha por dobramento da chapa polimérica (DC); (c) falha por perda da cabeça do rebite (PCR) e (d) falha por perda do rebite (PR). Baseado em [12].	30
Figura 2.14 - Estrutura química da unidade de repetição polieterimida [68].	34
Figura 2.15 - Mecanismo de degradação térmica do PEI acima de 400 °C em atmosfera inerte. Baseado em [85]	38
Figura 2.16 - Mecanismo de degradação do PEI induzida por água estrutural. Baseado em [87].	39
Figura 2.17 - Mecanismos de degradação termooxidativa de PEI. Baseado em [86]	40
Figura 2.18 - Mecanismo de reticulação/ramificação do PEI. Baseado em [88].	41
Figura 2.19 - Desenho esquemático de curvas de DMM de amostras não degradadas (curva 1) e degradadas (curva 2) exemplificando o cálculo de função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF) ou função de distribuição de ramificações (CBDF).	47
Figura 2.20 - Exemplos de comportamentos típicos de curvas de CSDF e CBDF em função do Log MM. Baseado em [106].	48
Figura 2.21 - Exemplos de comportamento de curvas de CSDF e curvas de numero de cadeias (Ni/N) em função de MM para degradação por (a) cisão aleatória; (b) reticulação/ramificação, neste caso CBDF; (c) cisão central preferencial para cadeias de alta massa molar , (d) cisão de pontas de cadeias e (e) cisão múltipla	50
Figura 3.1 - Fluxograma com planejamento experimental do trabalho de mestrado.	59
Figura 3.2 - Geometria do (a) furo com chanfro presente no componente de alumínio e (b) pino polimérico do componente PEI	60

Figura 3.3 - Configuração das juntas de PEI / AA6082-T6 produzidas por F-ICJ: (a) juntas para análise macro e microestrutural e caracterização molecular do PEI e (b) junta sobreposta para ensaio de cisalhamento e (c) junta para ensaio de tração da cabeça do rebite. Unidades em milímetros.....	61
Figura 3.4: - Sistema de união utilizado na fabricação de juntas F-ICJ: (a) dimensões da ferramenta com pino; (b) imagem da ferramenta e (c) máquina de soldagem por fricção com ferramenta acoplada, junta inserida no suporte de amostras e sistema de monitoramento de torque.	62
Figura 3.5 - Sistema completo de controle e monitoramento de união por F-ICJ	67
Figura 3.6 - Monitoramento de velocidade de rotação, pressão de união e torque, mostrando cálculo do torque total (TTQ) desenvolvido no processo através da integração da curva de torque em função do tempo na fase de fricção	68
Figura 3.7 - Desenho esquemático das regiões focadas (demarcadas em vermelho) no monitoramento térmico com câmera de medição térmica por radiação infravermelha durante: (a) aquecimento por fricção e (b) resfriamento.	70
Figura 3.8 - Região removida com bisturi para análises físico-químicas de juntas de (a) baixo aporte térmico e (b) alto aporte térmico.....	71
Figura 3.9 - Curva de distribuição de massa molar mostrando curva de calibração e tratamento dos dados com definição da linha de base e dos limites calculados no software OMNISEC.....	73
Figura 3.10 - Exemplo esquemático da (a) determinação da linha de base para medição das alturas das bandas de interesse e(b) cálculo da altura normalizada nos espectrogramas de FTIR.	74
Figura 3.11: - Cálculo da temperatura de transição vítrea considerando a meia altura das retas tangentes (T_g mid) e a linearidade da derivada da curva de fluxo de calor em relação ao tempo.	76
Figura 3.12: - Representação esquemática mostrando a seção transversal das juntas onde a área afetada pelo processo (ZTMA) e a área dos poros foram medidas com software ImageJ.	77
Figura 3.13 - Perfis de microdureza Vickers adotados para construção de mapa de distribuição de microdureza de uma junta F-ICJ.	77
Figura 4.1 - Curvas típicas do monitoramento de torque (linha preta contínua), velocidade de rotação da ferramenta (vermelho com círculos) e pressão (azul com triângulos) do processo F-ICJ. Produção de uma junta da Cond P: VR: 12000 rpm; TF: 5000 ms; TC: 5000 ms; PC: 1 MPa; PF: 0,5 MPa)79	
Figura 4.2 - Aporte térmico desenvolvido pelo processo F-ICJ obtido através da Equação (3.2 e condições do fatorial completo $2^3 = 8$ com seis réplicas..	81
Figura 4.3 - Diagrama Pareto para o efeito padronizado do aporte térmico do processo F-ICJ.....	82

Figura 4.4 - Efeito dos parâmetros de processo sobre o aporte térmico médio do processo F-ICJ (a) VR; (b) TF e (c) PF	83
Figura 4.5 - Gráfico da interação de fatores TF*PF para o aporte térmico do processo F-ICJ.	84
Figura 4.6 - Monitoramento térmico da técnica F-ICJ mostrando imagens geradas pela câmera de infravermelho com as máximas temperaturas monitoradas na (a) ferramenta e no (b) rebite polimérico formado e em (c) um ciclo completo de união. Junta produzida por VR = 10000 rpm, PF = 0,4 MPa, TF = 2,5 s, PC = 0,8 MPa, TC = 12,5 s, (d) temperatura máxima monitorada durante o processo evidenciando as altas temperaturas do polímero	85
Figura 4.7: Média das máximas temperaturas monitoradas no rebite polimérico após retração da ferramenta para cada condição	87
Figura 4.8 - Correlação entre aporte térmico realizado no processo F-ICJ e a máxima temperatura no rebite após retração da ferramenta.....	87
Figura 4.9 - Curvas de distribuição de massa molar do material de base (linha preta) e de PEI retirado de juntas com baixo (Cond E com $E_{work} = 462 \pm 81$ J), médio (Cond F com $E_{work} = 1293 \pm 74$ J) e alto (Cond P com $E_{work} = 2427 \pm 421$ J) aporte térmico	89
Figura 4.10 - Correlação entre os valores de (a) M_n , (b) M_w e (c) polidispersividade (M_w/M_n) do PEI nas juntas e os valores de aporte térmico do processo F-ICJ (condições listadas na Tabela 3.4). As linhas pontilhadas horizontais mostram o valor da propriedade para o material de base.....	90
Figura 4.11 - Efeito dos parâmetros de processo na M_n do PEI nas juntas.....	91
Figura 4.12 - Curvas de CSDF para o PEI nas juntas produzidas nas condições de baixo (Cond E com $E_{work} = 462 \pm 81$ J), médio (Cond F com $E_{work} = 1293 \pm 74$ J) e alto (Cond P com $E_{work} = 2427 \pm 421$ J) aporte térmico	92
Figura 4.13 - Distribuição de massa molar na forma porcentagem de moléculas em função da massa molar, comparando o material de base com uma condição de alto aporte térmico (Cond P, com $E_{work} = 2427 \pm 421$ J).	93
Figura 4.14: - Espectro de FTIR do PEI do material de base e de PEI retirado de junta de alto aporte térmico (Cond P, com $E_{work} = 2427 \pm 421$ J): (a) espectro completo (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) e (b) detalhe da região do espectro de 1900 cm^{-1} a 600 cm^{-1}	95
Figura 4.15 - Altura normalizada (A_{norm}) das bandas características do (a) grupo imida (1353 cm^{-1}) e (b) éter (1076 cm^{-1}) do PEI de amostras retiradas das juntas processadas nas diferentes condições (A-P) comparadas ao material de base.....	97
Figura 4.16 - Média dos valores de T_g (segundo aquecimento) do PEI retirado de juntas produzidas por F-ICJ nas condições de A a P comparados à T_g	

- media do material de base onde região cinza representa o desvio padrão da média. 99
- Figura 4.17 - Correlação entre os valores de T_g e (a) M_n , (b) M_w e (c) M_w/M_n do PEI retirado de juntas produzidas por F-ICJ (condições de A a P) e do material de base, onde região cinza representa o desvio padrão da média 100
- Figura 4.18 - Correlação entre os valores de T_g do PEI e o aporte térmico do processo F-ICJ para juntas produzidas nas condições de A a P e do material de base, onde região cinza representa o desvio padrão da média 101
- Figura 4.19 - Diagrama Pareto para o efeito padronizado da influência dos parâmetros de processo F-ICJ sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) do PEI 102
- Figura 4.20 - Efeito dos parâmetros de processo da temperatura de transição vítrea (T_g): (a) VR; (b) TF e (c) PF 103
- Figura 4.21 - Gráfico da interação dos fatores para temperatura de transição vítrea (T_g) (a) TF*TC e (b) PC*PF. 103
- Figura 4.22 - Características microestruturais típicas das juntas produzidas por F-ICJ: (a) junta produzida com uma condição de baixo aporte térmico (Cond E, $E_{work} = 462 \pm 81$ J); (b) junta produzida com uma condição de alto aporte térmico (Cond H, $E_{work} = 1506 \pm 169$ J) e (c) correlação entre o aporte térmico do processo com área da zona afetada pelo processo... 106
- Figura 4.23 - (a) Junta produzida com alto aporte térmico (Cond H, $E_{work} = 1506 \pm 169$ J) mostrando os poros em detalhes e (b) correlação entre o aporte térmico do processo com a área dos poros presentes na seção transversal das juntas..... 107
- Figura 4.24 - Linha de solda de (a) junta produzida com baixo aporte térmico (Cond E, $E_{work} = 462 \pm 81$ J) e (b) Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando a relação entre aporte térmico e presença de linha de solda em juntas produzidas por F-ICJ. 109
- Figura 4.25 - Distribuição de microdureza de juntas com (a) baixo aporte térmico (Cond E, $E_{work} = 461 \pm 81$ J) e (b) alto aporte térmico (Cond H, $E_{work} = 1506 \pm 169$ J)..... 110
- Figura 4.26 - Comparação de mapa de distribuição de microdureza de junta produzida com aporte térmico alto (Cond P, $E_{work} = 2427 \pm 421$ J) (a) antes e (b) depois de tratamento térmico. 113
- Figura 4.27 - Correlações lineares da força máxima (F_m) e deslocamento na força máxima (DF_m) em CJS com alterações no PEI. Efeito da massa molar numérica média (M_n) em (a) força máxima (F_m) e (b) deslocamento na força máxima (DF_m). Efeito da área da ZTMA em (c) F_m e (d) DF_m . Efeito da área de poros em (e) F_m e (f) DF_m 116

- Figura 4.28 - Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando efeito da linha de solda na (a) força máxima (F_m) e (b) deslocamento na força máxima (DF_m) das juntas em ensaio de CJS. 118
- Figura 4.29 - Correlações lineares da força máxima (F_m) e deslocamento na força máxima (DF_m) em TCR com alterações no PEI. Efeito da massa molar numérica média (M_n) em (a) $F_{m_{TCR}}$ e (b) $DF_{m_{TCR}}$. Efeito da área da ZTMA em (c) $F_{m_{TCR}}$ e (d) $DF_{m_{TCR}}$. Efeito da área de poros em (e) $F_{m_{TCR}}$ e (f) $DF_{m_{TCR}}$ 120
- Figura 4.30 - Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando a influência da linha de solda em (a) força máxima (F_m) e (b) deslocamento na força máxima (DF_m) em ensaio de TCR 122
- Figura 4.31 - Correlação linear entre tipo de falha e M_n do PEI com (a) força máxima ($F_{m_{TCR}}$) e (b) deslocamento na força máxima ($DF_{m_{TCR}}$), em ensaio de TCR e (c) gráfico de caixa, sendo n o número de observações, relacionando o modo de falha e M_n 123

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_{848} - altura da banda termicamente estável em espectros de FTIR de PEI

$A_{\text{interesse}}$ - altura da banda de interesse em espectros de FTIR

ANOVA - análise de variância

ATR - Reflectância total atenuada (Attenuated total reflectance)

CBDF - chain branching distribution function

CJS - ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas

CSFD - chain scission distribution function

DC - falha por dobramento da chapa polimérica

DMA - análise dinâmico mecânica

DMAC - dimetilacetamida

DMM - distribuição de massa molar

DPMS - Pyrolysis Mass Spectrometry

DSC: Calorimetria diferencial por varredura

E-ICJ - Electrical Heating Injection Clinching Joining

E_{work} - trabalho mecânico

F - força de tração

F-ICJ - Friction-based Injection Clinching Joining

FSpJ - friction spot joining

FSW - Solid-State Joining Processes Department

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GP-1 - zonas de Guinier-Preston I

h - altura de polímero amolecido/fundido

HZG - Instituto de Pesquisa Helmholtz Zentrum Geesthacht

IOM - injection over molding

Kg - variável proporcional ao cubo do valor de $T_g(\infty)$

M - torque

MM - massa molar

M_n - massa molar numérica média

M_n^0 - massa molar numérica média de amostra não processada

M_n^f - massa molar numérica média de amostra degradada

MS - falha por momento fletor secundário

MS - momento fletor secundário

MSI - falha por momento fletor secundário incompleto

M_w/M_n - índice de polidispersividade

M_w - massa molar ponderal média

NMP - N-metilpirrolidona

N_R - número de distribuição de cisão de cadeia

PA6 - poliamida 6

PA66 - poliamida 66

PC - pressão de consolidação

P_c - pressões da cabeça do rebite sobre o chanfro metálico

PCR - falha por perda da cabeça do rebite

PEEK - polietercetona

PEI - polieterimida

PES - poliéter sulfona

PET - Politereftalato de etileno

PET - Politereftalato de etileno

PF - pressão de fricção

P_N - pressão normal

POM - Polióxido de Metileno

PPO - polióxido de fenileno

PPS/FC - Sulfeto de Polifenileno com fibra de carbono

PPS/FC - Sulfeto de Polifenileno reforçado com fibra de carbono

PPS/FV - Sulfeto de Polifenileno com fibra de vidro

PPS/FV - Sulfeto de Polifenileno reforçado com fibra de vidro

PR - falha por perda da cabeça do rebite

P_r - pressão no rebite

r - raio

S - número de cisão médio

SEC - size exclusion chromatography

SPR - Self Piercing Riveting

SSSS - solução sólida supersaturada

T1 - trinca na cabeça do rebite

T2 - trinca na base do rebite

TAq - tempo de aquecimento

TC - tempo de consolidação

TCR - ensaio de tração da cabeça do rebite

TF - Tempo de fricção

T_{g mid} - temperatura de transição vítrea calculada a partir da meia altura das retas tangentes

T_g(∞) - T_g para um polímero de alta massa molar

T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão

TP - trinca principal

TR - trinca radial

TTQ - torque total

VR - Velocidade de rotação

WMP - Solid-State Joining Processes Department

ZTA - zona termicamente afetada

ZTMA - zona termomecanicamente afetada

- σ - zonas de compressão

+ σ - zonas de tração

$\mu_{\text{aço}}$ - coeficiente de atrito cinético em contato com aço

μ - coeficiente de atrito

ω - velocidade angular

Ω - velocidade angular

1 INTRODUÇÃO

Preocupações ambientais relacionadas à redução da emissão de CO₂ e fatores econômicos, como o constante aumento no preço dos combustíveis, fomentam uma crescente tendência de redução da massa dos veículos.[1,2] A estratégia mais utilizada na indústria de meios de transporte para essa finalidade é a substituição parcial de materiais estruturais tradicionais, como aços, por materiais leves, como polímeros e ligas leves metálicas. [3] Esta ampla seleção de materiais geralmente implica na utilização de estruturas híbridas, cuja união é dificultada pelas dissimilaridades físicas e químicas entre metais e polímeros. Assim, a união de estruturas híbridas representa um desafio para engenheiros e projetistas.

As técnicas tradicionais utilizadas na união de estruturas híbridas são junção por adesivos e junção mecânica. O uso de adesivos produz juntas de materiais dissimilares com baixo nível de concentração de tensões e boa resistência à fadiga. Contudo, tratamentos superficiais e longos tempos de cura são necessários. Juntas produzidas por junção mecânica são largamente utilizadas por sua simplicidade e por não produzir juntas permanentes, porém, esta técnica produz pontos concentradores de tensão, o que pode resultar na formação de trincas e falha prematura da junção. Devido às limitações de cada tecnologia, existe um nicho no mercado por novas técnicas de união. [3,4]

Uma das formas de unir componentes termoplásticos a metais é conhecida como rebiteamento plástico (*staking*). Esta técnica é baseada em junção mecânica através de deformação plástica do componente termoplástico. É uma técnica simples e amplamente utilizada na indústria, porém, ainda pouco explorada cientificamente. [57].

Uma técnica promissora de união de estruturas híbridas é a rebiteamento por injeção (adaptado do Inglês *Injection Clinching Joining - ICJ*). ICJ é baseada em moldagem por injeção, rebiteamento plástico e junção mecânica. A técnica foi desenvolvida e patenteada pelo grupo do Prof. Dr. Sergio Amancio do Instituto de Pesquisa Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG), na Alemanha, em 2010. [8]

Estudos preliminares mostraram bom desempenho mecânico de juntas de compósito de poliamida 6,6 reforçado com fibra de vidro e liga de alumínio 2024-T351 produzidas por rebiteagem por injeção.[9] Originalmente, esta técnica utiliza eletricidade como fonte energética para gerar calor por resistência, sendo chamada de rebiteagem por injeção e aquecimento elétrico (*Electrical Heating Injection Clinching Joining – E-ICJ*). O aquecimento elétrico gera limitações, como longos ciclos e baixa eficiência energética.

Uma nova variante do processo E-ICJ foi desenvolvida pelo grupo do Prof. Dr. Sergio Amancio da HZG em 2012. Este novo processo é chamado de rebiteagem por injeção baseada em energia friccional, do inglês *Friction-based Injection Clinching Joining - F-ICJ* [10]. O uso de energia friccional como fonte de calor torna o processo mais rápido e mais eficiente do ponto de vista energético. [5] Estudos preliminares mostraram grande potencial de aplicação da F-ICJ para a produção de juntas híbridas de polieterimida (PEI) e alumínio AA6082-T6. [11,12] Contudo, estudos dos efeitos das altas temperaturas e do cisalhamento imposto pela fricção sobre a estrutura molecular do polímero são escassos. A degradação do componente polimérico pode prejudicar a microestrutura e as propriedades mecânicas da junta. Assim, para a completa otimização do processo é necessário entender como o aquecimento friccional afeta a estrutura molecular polimérica e quais as consequências para as propriedades da junta.

O objetivo desta pesquisa é incrementar o conhecimento do processo F-ICJ para a obtenção de juntas híbridas de polieterimida (PEI) e alumínio AA6082-T6, com base nas relações entre processamento, estrutura, e propriedades. Inicialmente, foi realizada uma análise da influência dos parâmetros de processo na geração de calor por fricção e em possíveis alterações moleculares ocorridas no polímero. Em seguida, avaliou-se a influência do calor friccional e das alterações moleculares na microestrutura das juntas. Por fim, estudou-se os efeitos da degradação polimérica e das características microestruturais nas propriedades mecânicas quasi-estáticas das juntas. A compreensão dos efeitos das mudanças estruturais poliméricas nas propriedades junta é fundamental para a otimização do processo F-ICJ.

Além disso, baseando-se no conhecimento atual da autora, este é um estudo pioneiro que avaliou o efeito direto da degradação polimérica no desempenho mecânico de juntas híbridas, sendo, portanto, uma contribuição importante para o aumento no conhecimento da área de união polímero-metal.

Este estudo foi desenvolvido em parceria com o Instituto de pesquisa alemão Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG), no setor de mecânica dos materiais (*Institute of Materials Research - Materials Mechanics*). Um dos departamentos deste instituto é focado no estudo de processos de união no estado sólido (*Solid-State Joining Processes Department - WMP*). O WMP possui grupos de pesquisa nas áreas de solda por fricção linear (*Friction Stir Welding – FSW*), processos de união baseados em fricção, metalurgia da soldagem e união polímero-metal. Este trabalho foi desenvolvido com o grupo de união polímero-metal (*Advanced Polymer-Metal Hybrid Structures Group*), liderado pelo Prof. Dr. Sergio de Traglia Amancio Filho. O principal foco de estudo deste grupo é a união de estruturas híbridas polímero-metal, com a criação e desenvolvimento de novas tecnologias de união.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção traz, primeiramente, informações sobre as principais tecnologias de união baseadas em rebiteamento plástico (*Staking*), entre elas, o F-ICJ. Pretende-se mostrar as principais vantagens, limitações e aplicações das técnicas, o funcionamento do F-ICJ e as propriedades microestruturais e mecânicas de juntas obtidas por esta técnica. Na sequência, é realizada uma pequena revisão das principais propriedades dos materiais envolvidos no estudo, o alumínio 6082-T6 e a polieterimida (PEI). Especial atenção é dada aos estudos de degradação do PEI e aos seus mecanismos de decomposição, para melhor compreensão do efeito da temperatura e cisalhamento no polímero.

2.1 Técnicas de união de estruturas híbridas

Estruturas híbridas são comumente unidas através de junção mecânica, junção por adesivos ou técnicas híbridas oriundas de ambos os processos [3].

O princípio de união envolvido em junção mecânica é a interferência mecânica entre dois ou mais componentes, utilizando ancoragem superficial ou um terceiro elemento [13]. É uma técnica antiga e tradicional, havendo um número considerável de projetos de fixadores e de estudos científicos que a descrevem. Junção mecânica exige apenas compatibilidade geométrica entre os componentes, não promove junção permanente, pode ser facilmente automatizada, tem baixo consumo energético, baixo custo e longa vida útil. Como desvantagens da junção mecânica, pode-se citar a necessidade de furos transpassados nos componentes, perda de hermeticidade com o tempo, corrosão galvânica em juntas metálicas, delaminação e sensibilidade ao entalhe, baixa qualidade estética, peso e custos extras e criação de pontos concentradores de tensão [3,14].

Em junção por adesivos, um adesivo é aplicado sobre os substratos, cujas superfícies devem estar limpas e normalmente tratadas superficialmente. Pressão é aplicada durante o tempo de cura do adesivo. A união é obtida através de forças de adesão entre os substratos e o adesivo curado. É uma técnica comum para união de juntas dissimilares, com pouca concentração de tensão uma vez que não há furos transpassados. [3,15] Ela não adiciona peso extra à estrutura, permite união de vários componentes em uma única operação e gera hermeticidade e proteção contra umidade. Além disso, a camada adesiva é, em via de regra, resistente à fadiga, pois absorve vibrações. Contudo, junção por adesivos resiste apenas à solicitações mecânicas em cisalhamento, muitas vezes exige extensivos tratamentos superficiais e longos tempos de cura. Outra desvantagem é o uso de substâncias químicas, como solventes, catalisadores e substâncias para tratamentos superficiais, cujo descarte e manipulação são problemáticas. Por fim, estas juntas podem perder propriedades devido ao envelhecimento térmico e ambiental do adesivo [3,15,16].

Junção mecânica e junção por adesivos são largamente utilizadas na indústria, contudo, a presença das limitações citadas, bem como o limitado conhecimento técnico disponível de sua aplicação em juntas híbridas polímero-metal, gera a procura por novos métodos de união. Buscam-se métodos com ciclos rápidos, boas propriedades mecânicas, boa eficiência energética e que não comprometam o meio ambiente [5]. Visando suprir esses requisitos, várias técnicas de união de estruturas híbridas surgiram nos últimos anos.

A técnica de sobremoldagem por injeção (*injection over molding* - IOM) se baseia na injeção de polímero fundido em peças metálicas, normalmente com reentrâncias ou cavidades, que funcionam como substrato. A força de união da junta é devido à adesão do polímero fundido ao substrato (metal) e ao ancoragem mecânica sobre estruturas com cavidades pelas quais o polímero flui. Esta técnica foi estudada por Zoellner e Evans [17] que produziram juntas de aço e PA6 reforçado com fibra de vidro ao inserir perfis metálicos com nervuras dentro do molde de uma injetora. Outro trabalho desenvolvido por Grujicic *et al.* [18] envolve o mesmo princípio, porém, utiliza mecanismos como

microancoramentos, compatibilizantes e modificações químicas para aumentar a adesão polímero-metal.

União por ultrassom utiliza vibrações de alta frequência para gerar fricção na interface dos componentes a serem unidos. Esta técnica é muito utilizada para unir polímeros reforçados com fibra de carbono. Contudo, Balle [19] demonstrou a possibilidade de unir alumínio à PA66 reforçado com fibra de carbono através da vibração ultrassônica no componente metálico. As juntas produzidas apresentaram contato íntimo entre o alumínio e as fibras de carbono, promovendo boas propriedades mecânicas às juntas [19].

Outra abordagem comum na união de estruturas híbridas é a utilização de laser. A variante advinda da soldagem metálica à laser (*metal laser welding*) aplica o raio laser diretamente no componente metálico, aquecendo-o. O metal funde e aquece o polímero por condução de calor dando origem à junta. Bergmann e Stambke [20] utilizaram a técnica de soldagem a laser para unir aço à PA66. Juntas foram produzidas com alta energia, o que causou formação de poros na interface polímero-metal devido à degradação polimérica, prejudicando o desempenho mecânico da junta. Outra variante é baseada na soldagem polimérica à laser (*polymer laser welding*), onde o laser atravessa o componente polimérico, normalmente transparente ao laser, aquecendo o componente metálico sobreposto. O polímero é então fundido indiretamente na interface por condução. Katayama e Kawahito [21] produziram juntas de aço inox 304 e PET utilizando esta técnica. Foram verificadas ligações químicas entre polímero e metal na interface das juntas. Tal ligação foi possível devido à formação de um filme de óxido de cromo que contribuiu significativamente no desempenho mecânico das juntas que suportaram forças de 1,2 kN em cisalhamento [21].

Entre as técnicas que utilizam fricção, pode-se citar soldagem linear por fricção (*friction stir welding* – FSW) e união pontual por fricção (*friction spot joining* - FSpJ). De forma geral, estas técnicas utilizam uma ferramenta rotativa não-consumível que gera calor por fricção na chapa metálica, penetrando-a e deformando-a severamente. Esta deformação gera ancoragem entre polímero e metal, e o aquecimento da chapa metálica induz amolecimento do polímero

criando forças de adesão na interface [22]. Amancio-Filho *et al.* [23] utilizando a técnica FSpJ, produziu juntas de liga de magnésio AZ31 com PPS/FV e com PPS/FC com resistência ao cisalhamento de 20-28 MPa. Goushegir, dos Santos e Amancio-Filho [22] obtiveram juntas de PPS/FC e alumínio por FSpJ que atingiram força máxima de cisalhamento de 2310 ± 155 N. Foi observado que a resistência mecânica das juntas depende principalmente de parâmetros que afetam o aporte térmico do processo, como velocidade de rotação, tempo de fricção e pressão de fricção. [22]

Amancio-Filho, Beyer e dos Santos. [24] patentearam recentemente uma técnica baseada em ancoragem mecânica, ligação adesiva e soldagem por fricção, conhecida por *Friction Riveting*, ou rebitagem por fricção. A técnica consiste em unir um ou mais componentes poliméricos com outros materiais através de um pino metálico. O pino metálico, girando em alta velocidade, gera calor por fricção ao entrar em contato com o polímero. O polímero amolece e flui, permitindo a penetração do pino. Em um tempo ou penetração pré-determinado, a velocidade de rotação diminui e uma pressão de forjamento é aplicada. Quando o pino metálico aquecido por fricção encontra camadas solidificadas de polímero, o pino metálico deforma-se promovendo o ancoramento mecânico dos componentes. Estudos realizados por Amancio-Filho [25-27] utilizando alumínio 2024-T351 e PEI mostraram que o processo atinge temperaturas até 95% da temperatura de fusão do alumínio (500°C) e que as juntas alcançam 93% da resistência mecânica em tração do pino metálico. Esta técnica também foi utilizada na união de pinos metálicos (alumínio ou titânio) com PEI reforçado com fibra de vidro [28,29], policarbonato [30] e compósito de PEEK com fibra de carbono [31]. Nestes trabalhos, analisou-se a influência da geometria do pino na resistência mecânica da junta, onde maiores aportes térmicos geram maior deformação da ponta do rebite e conseqüentemente, maior ancoragem mecânica.

2.1.1 Rebitagem plástica

Rebitagem plástica, do inglês *Staking*, é uma técnica simples e economicamente atrativa para unir um componente termoplástico (reforçado ou não) a um componente metálico, cerâmico ou termofixo. [32] A técnica consiste em deformar um pino termoplástico, inserido em uma cavidade metálica, formando um rebite que é responsável pela ancoragem mecânica da estrutura [5]. O princípio envolvido é similar ao da rebitagem metálica ao formar interferência mecânica entre as partes. A principal diferença entre estas técnicas é o fato de que o pino ou rebite é polimérico e é integralmente moldado a um dos componentes da junta. Tal diferenciação representa diminuição de custos e de peso para a estrutura híbrida, uma vez que elimina o uso de porcas, parafusos e arruelas metálicas. Uma representação esquemática do processo de rebitagem plástica é apresentada na Figura 2.1 .

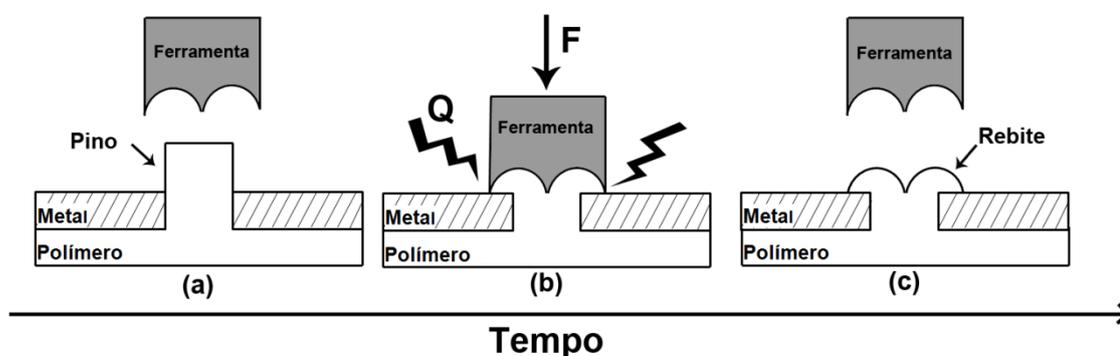


Figura 2.1 - Esquema representando o processo de rebitagem plástica (*staking*): (a) pino termoplástico é inserido na cavidade presente no componente que pode ser metálico, polimérico ou cerâmico; (b) uma ferramenta, utilizando calor e/ou pressão, deforma o pino criando um rebite e (c) o rebite formado é responsável pela ancoragem mecânica

Existem várias maneiras de deformar o pino polimérico dependendo da fonte de energia utilizada. Entre elas citam-se o uso de ar quente [33,34],

vibração ultrassônica [34,35], laser [36], radiação infravermelha [37-39] ou simplesmente pressão (deformação a frio) [5]. Os critérios para definir qual método é o mais adequado dependem dos requisitos mecânicos da aplicação, acessibilidade da ferramenta e características dos materiais envolvidos. [5]

A ancoragem mecânica gerada pelo rebite é função da geometria da cabeça do pino, da diferença de diâmetro entre pino e cavidade, da resistência mecânica do termoplástico e da seção transversal do pino [40]. Portanto, o projeto dos componentes é de grande importância para o desempenho mecânico da junta. Chen [40] estudou a influência da geometria do pino usando elementos finitos. Ele concluiu que em um projeto otimizado para resistência mecânica da junta a altura da cabeça do rebite formada deve ser no mínimo 0,625 vezes o raio do pino. Outro estudo sobre rebitagem plástica mostrou que a folga da cavidade deve ser no máximo 10% mais larga que o pino polimérico [6].

Rebitagem plástica é largamente utilizada na indústria em estruturas secundárias e terciárias [5]. Existem várias aplicações no setor automotivo, como por exemplo, painéis de instrumentos, assentos, volante, motor, caixa de câmbio, sistemas de gerenciamento de conjuntos de filtro, luzes LED, grades e para-choques [41]. Outras aplicações de elevada relevância estão presentes no setor de bens de consumo, na fixação de componentes eletrônicos e peças em eletrodomésticos [41]. Na Figura 2.2 estão ilustrados alguns exemplos de aplicações de rebitagem plástica.

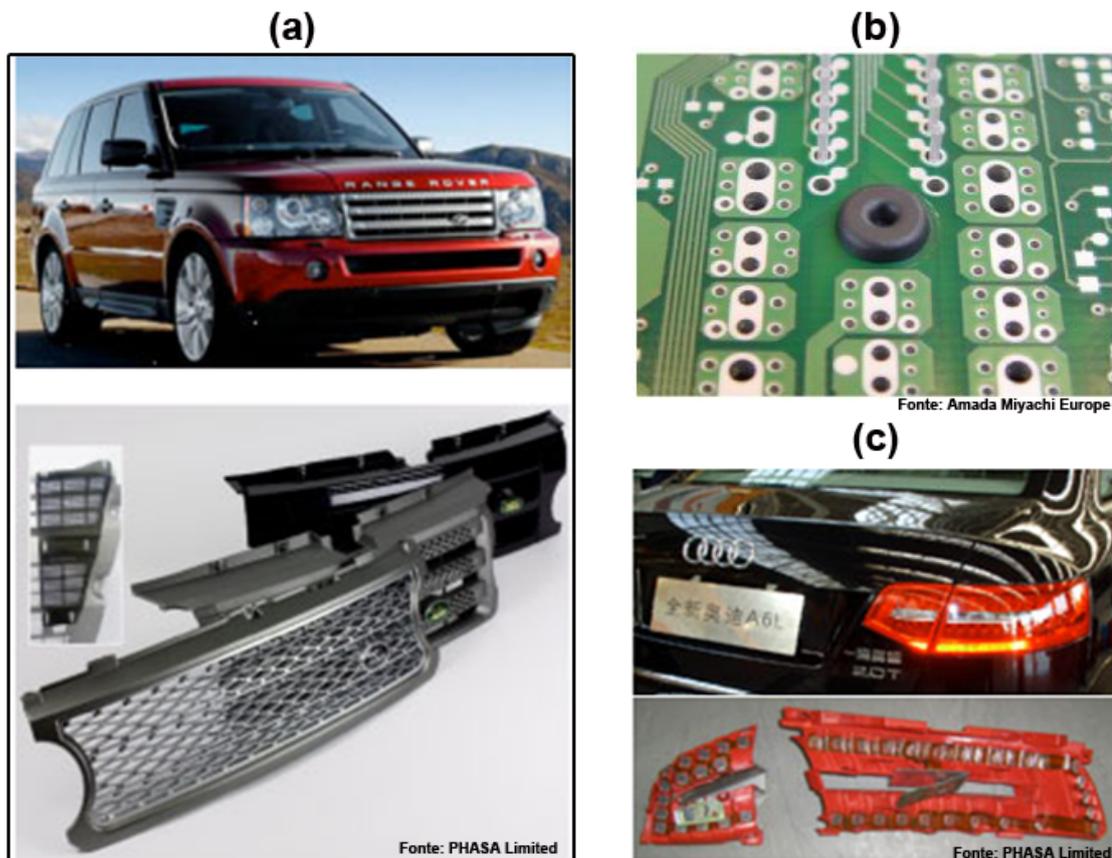


Figura 2.2 - Aplicações da rebiteagem plástica (a) grade frontal - Range Rover; (b) em aparelhos eletrônicos e eletrodomésticos e (c) luz traseira-Audi. Adaptado com permissão de [41,42]

As principais vantagens da rebiteagem plástica em relação à outras técnicas de união são ciclos rápidos, maquinário simples e de baixo custo, e capacidade de unir polímeros ou compósitos termoplásticos com quaisquer outros materiais. A técnica também promove redução de peso devido à ausência de partes extras, como parafusos, porcas e arruelas, e eliminação de dispositivos de montagem (rebites, adesivos, solventes etc.). Entre as limitações da técnica, pode-se citar a produção de juntas permanentes, a recuperação elástica em processos a frio, e a aparência superficial desfavorável com o uso de grandes cabeças do rebite. Além disso, é aconselhável que a fabricação dos componentes termoplásticos seja por moldagem por injeção, devido à necessidade de precisão dimensional.

2.1.2 Rebitagem por injeção e aquecimento elétrico (E-ICJ)

Outro processo de rebitagem plástica interessante para a união de juntas híbridas polímero-metal é a rebitagem por injeção e aquecimento elétrico, do inglês *Electrical Heating Injection Clinching Joining (E-ICJ)*. Esta técnica foi desenvolvida e patenteada em 2010 pela HZG [8] e aplicada por Abibe [13] em juntas de compósito de poliamida 6,6 reforçada com fibra de vidro e liga de alumínio 2024-T351.

A técnica E-ICJ é baseada nos princípios de moldagem por injeção, junção mecânica e rebitagem plástica. O princípio desta técnica é mostrado esquematicamente na Figura 2.3.

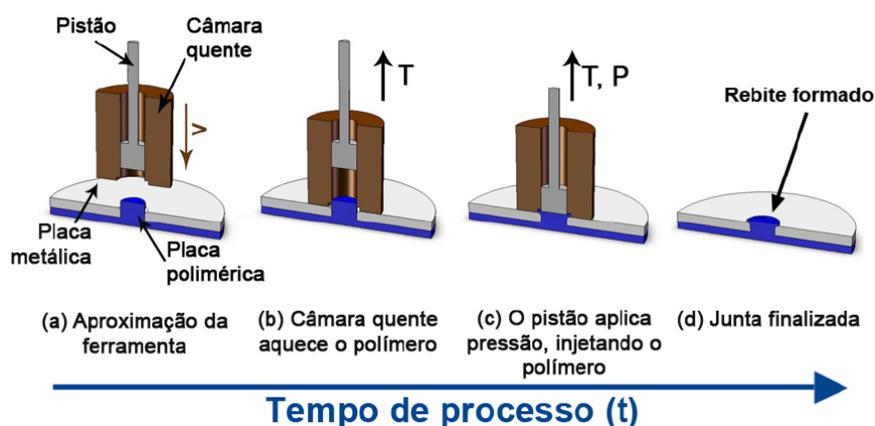


Figura 2.3 - Etapas do processo E-ICJ: (a) o pino polimérico é encaixado na cavidade metálica e estes são posicionados dentro da câmara quente; (b) o pino polimérico é aquecido até amolecer/fundir; (c) o pistão aplica pressão coaxial para injetar o polímero na cavidade metálica e (d) após o resfriamento do polímero, a junta está consolidada. Utilizada com permissão de [13]

As peças a serem unidas são sobrepostas, com o pino polimérico inserido no furo passante do metal (ou termofixo ou cerâmica). Esta região é envolvida pela câmara quente (Figura 2.3a). O pino integrado ao componente

termoplástico é amolecido/fundido com calor gerado por resistência elétrica dentro da câmara quente (Figura 2.3b). Após o aquecimento, o polímero amolecido/fundido é injetado por um pistão na cavidade do componente metálico (ou termofixo ou cerâmica) (Figura 2.3c). A pressão é mantida enquanto o sistema é resfriado por ar comprimido. Após o resfriamento, a ferramenta retorna a posição inicial e a junta está consolidada (Figura 2.3d), criando assim, um rebite integrado que é responsável pela ancoragem mecânica entre as partes.

E-ICJ e os demais processos de rebitagem plástica têm similaridades, como as geometrias dos componentes de união e a deformação do pino termoplástico para formação do rebite. Contudo, a principal diferença reside no fato de que o furo do componente metálico utilizado em E-ICJ contém cavidades, como por exemplo, reentrâncias, chanfro e rosca (Figura 2.4). O preenchimento dessas cavidades pelo termoplástico cria ancoragem mecânica extra dentro do furo, evitando um grande volume de material sobre o chanfro. Essa configuração também proporciona uma melhor aparência à junta.

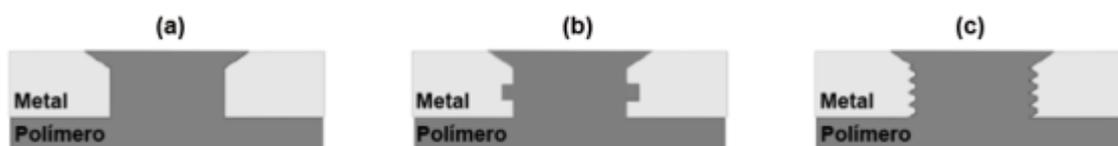


Figura 2.4 - Exemplos de possíveis perfis do componente metálico (cerâmico ou termofixo) que garantem ancoragem mecânica extra em juntas produzidas por E-ICJ: (a) chanfro; (b) chanfro e reentrância e (c) chanfro e rosca.

Uma microestrutura típica de uma junta produzida por E-ICJ é apresentada na Figura 2.5a. Nota-se a presença dessas reentrâncias (chanfro e rosca) no componente metálico. A Figura 2.5b é uma microtomografia mostrando apenas o componente polimérico. Ela evidencia o alto grau de preenchimento das reentrâncias com o polímero, obtido com a seleção de parâmetros de processo que resultaram em aquecimento a 300°C por 3

minutos. O preenchimento total do termoplástico no chanfro da cavidade e a formação de uma cabeça no rebite são fatores que contribuem para o aumento do desempenho mecânico da junta [9,43]. Juntas possuindo esse grau de preenchimento podem possuir excelente desempenho mecânico, com tensão de apoio perto de 88% da tensão obtida nos ensaios de tração do material de base [9,43].

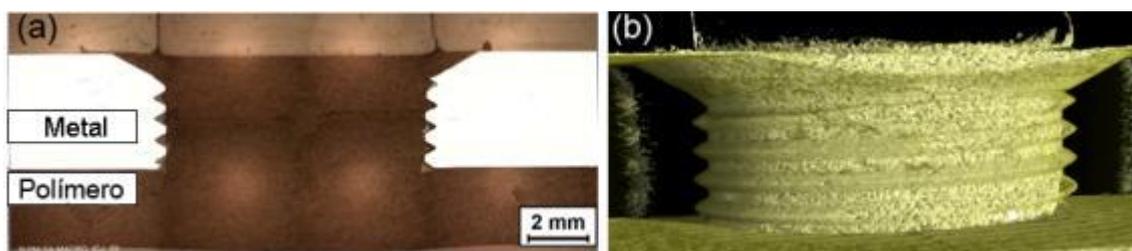


Figura 2.5 - Juntas produzidas por E-ICJ de alumínio 2024-T351 e PA66 reforçado com fibra de vidro: (a) Seção transversal de uma típica junta E-ICJ e (b) microtomografia de uma junta mostrando apenas o componente polimérico, nota-se o alto grau de preenchimento da cavidade. Juntas foram produzidas a 300 °C por 3 minutos. Adaptado com permissão de [9,13]

Uma melhoria da técnica E-ICJ frente à rebiteagem plástica convencional é a aparência superficial da junta, já que o uso de reentrâncias dentro da cavidade metálica elimina a necessidade de uma cabeça grande do rebite [44].

Quando comparadas a outras técnicas de união, as principais limitações de E-ICJ estão relacionadas aos longos ciclos e alto consumo energético [43]. Isto ocorre devido ao sistema de aquecimento do E-ICJ, que funciona basicamente como um forno elétrico. Apesar de a transformação de energia elétrica para energia térmica ser muito eficiente [45], o calor gerado, primeiramente, deve manter a câmara quente aquecida e ser transferido por convecção para o polímero. Este processo é consideravelmente lento e acarreta muita perda de energia para o ambiente. Deste modo, a técnica perde eficiência energética e deixa de ser interessante para processos industriais que prezam por rapidez.

2.1.3 Rebitagem por injeção baseada em energia friccional (F-ICJ)

Rebitagem por injeção baseada em energia friccional, do inglês *Friction-based Injection Clinching Joining* (F-ICJ) é uma variante do processo ICJ, possuindo aplicação de patente EP 14182938.2 (APÊNDICE A), na qual a autora dessa dissertação é co-inventora. Devido ao uso de aquecimento friccional, ela apresenta melhor eficiência energética e ciclos curtos de trabalho em comparação à técnica E-ICJ, esta última baseada em aquecimento elétrico. No processo F-ICJ, a energia mecânica proveniente do movimento de rotação de uma ferramenta é transformada em calor devido ao atrito entre duas superfícies. Uma representação esquemática das etapas da F-ICJ é apresentada na Figura 2.6.

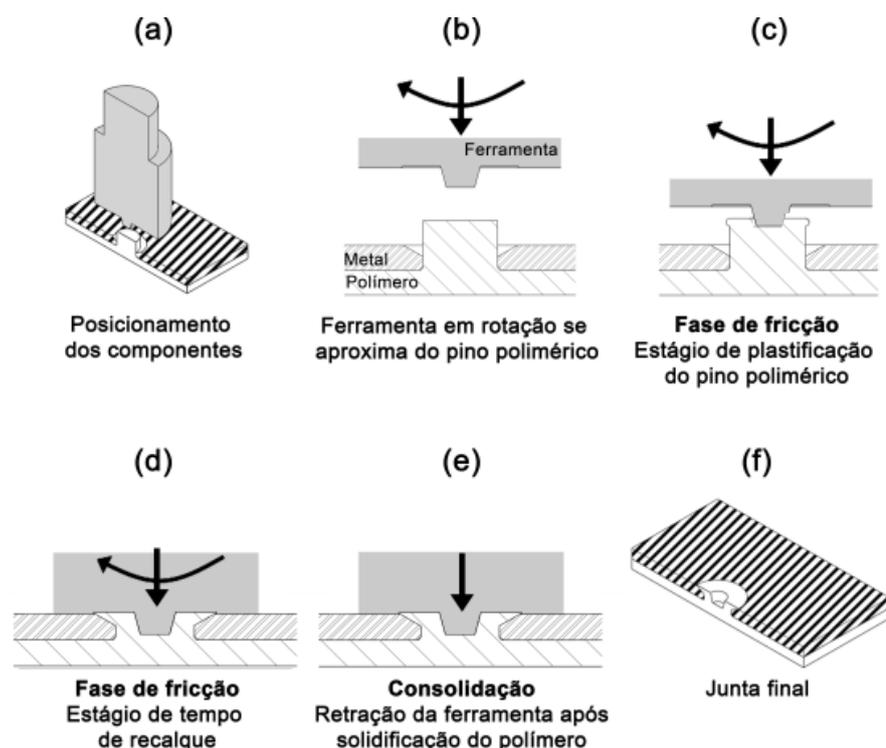


Figura 2.6 - Esquema mostrando as etapas do processo F-ICJ: (a) posicionamento da ferramenta; (b) aproximação da ferramenta em rotação; (c) geração de calor por fricção e aquecimento viscoso com deformação do pino polimérico amolecido no estágio de plastificação; (d) ferramenta toca componente metálico dando início ao estágio de tempo de recalque, caracterizado por aquecimento viscoso; (e) fase de consolidação, com solidificação do polímero e retração da ferramenta e (f) junta final. Adaptado [12]

O componente polimérico contém um pino integrado à sua superfície que é inserido em um furo transpassado do outro componente que será unido, geralmente um metal (Figura 2.6a). Uma ferramenta em rotação gera calor por fricção ao entrar em contato com o pino polimérico, que é amolecido/fundido e deformado (estágio de plastificação da fase de fricção - Figura 2.6c). A seguir, a ferramenta toca o componente metálico, dando início ao tempo de recalque (Figura 2.6d). Neste estágio da fase de fricção há grande geração de calor viscoso. O aquecimento viscoso é gerado por quebra/reestruturação de ligações secundárias entre cadeias poliméricas devido à rotação da ferramenta

em contato com polímero amolecido/fundido. A seguir ocorre a fase de consolidação, onde ferramenta aumenta ou mantém a pressão exercida enquanto diminui rotação até parar completamente. Nesta fase o rebite polimérico formado é resfriado e consolidado (Figura 2.6e). Após solidificação do polímero, a ferramenta é retraída obtendo-se a junta final (Figura 2.6f).

Além das vantagens e desvantagens já citadas para técnicas de rebiteagem plástica (Seção 2.1.1), a variante F-ICJ possui outras qualidades e limitações, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens da técnica F-ICJ

Vantagens	Limitações
Alta eficiência energética (fricção)	Etapa extra de usinagem das cavidades metálicas
Ciclos de união curtos	Exige ferramenta mais sofisticada para evitar contato com superfície superior da junta
Maquinário simples	Atualmente, inadequado para compósitos com fibras contínuas
Rebites ociosos promovem maior redução de peso	Aplicável apenas para pinos cilíndricos
Boa ancoragem mecânica com cavidades metálicas	
Excelente acabamento superficial	
Permite união da maioria dos termoplásticos puros ou reforçados com fibras curtas	

2.1.3.1 Geração de calor por fricção em F-ICJ

A geração de calor por fricção é um mecanismo eficiente porque praticamente toda energia mecânica aplicada é transformada em energia térmica, como reportado por Schaefer [46] e Schoeber [47]. Esta transformação ocorre na área de contato entre a ferramenta e o material que se deseja aquecer, o que reduz a perda de energia para o ambiente.

Os princípios físicos da técnica F-ICJ são comparáveis aos dos processos de soldagem por rotação (*spin welding*) e da soldagem por fricção de metais. Assim, baseando-se na modelagem destes processos por fricção [25,27,48-50], F-ICJ pode ser dividido em cinco estágios de aquecimento com base no deslocamento da ferramenta, como apresentado na Figura 2.7.

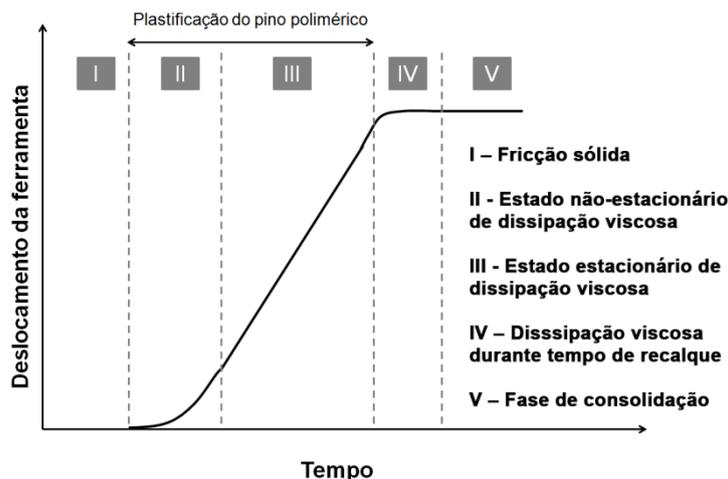


Figura 2.7 - Estágios de aquecimento típicos de processos de união por fricção.

Adaptado de [49]

O Estágio I é caracterizado por fricção sólida ou fricção coulombiana. A superfície de um material, por mais plana e lisa que possa parecer, possui ranhuras, depressões e reentrâncias reveladas por microscopia ótica. Quando duas superfícies estão em contato e em movimento relativo, seja sob aplicação de uma força ou apenas a força peso, cria-se uma força contrária ao movimento, a força de atrito. A constante de proporcionalidade entre a força aplicada e a força de atrito é conhecida como coeficiente de atrito (μ) entre as duas superfícies [51]. Durante esta fase de curta duração, a penetração da ferramenta é nula e a temperatura do sistema aumenta rapidamente. A energia térmica produzida pela fricção tem duas componentes, a energia interna devido à deformação plástica dos picos e depressões da superfície e o atrito entre as superfícies [52]. Contudo segundo Chen e Li [53] a natureza da geração de calor por fricção ainda não é clara. Acredita-se que a temperatura na interface

é função da pressão axial, do coeficiente de atrito entre as superfícies, da velocidade do movimento relativo (velocidade de rotação da ferramenta), da condutividade térmica e difusividade térmica dos materiais envolvidos [50].

O Estágio II é conhecido por estado não-estacionário de dissipação viscosa (*unsteady-state viscous dissipation*). Este estágio inicia-se com a criação de um filme polimérico fundido/amolecido na interface devido ao calor gerado pela fricção coulombiana. Quando uma das superfícies está amolecida ou fundida, a fricção coulombiana é substituída pela fricção viscosa. Neste último tipo de fricção, o calor é gerado pelo desmembramento e escorregamento entre as cadeias poliméricas [54]. Este causa a quebra das fracas ligações secundárias entre as cadeias, liberando energia [25]. No início deste estágio, uma película de filme polimérico é produzida. Assim, tem-se uma alta taxa de deformação, principalmente de cisalhamento [55], o que gera alta taxa de plastificação do polímero. Além disso, o fluxo de material amolecido/fundido para as laterais e cavidades metálicas é reduzido [49].

Com o tempo, a espessura do filme polimérico aumenta, diminuindo a eficiência do processo de amolecimento/fusão e facilitando o fluxo de material de baixa viscosidade para as laterais. Eventualmente, o processo atinge o equilíbrio entre quantidade de material que amolece/funde e de material que flui para as cavidades metálicas [49]. Neste momento inicia-se o Estágio III, o estado estacionário de dissipação viscosa (*steady-state viscous dissipation*). Uma característica importante deste estágio é o deslocamento axial linear com o tempo realizado pela ferramenta (Figura 2.7, Estágio III).

Durante os Estágios II e III, a ferramenta avança e o pino polimérico é intensamente deformado e plastificado. Assim, estes dois estágios formam o chamado estágio de plastificação do pino polimérico, como apresentado na Figura 2.6c.

Quando a ferramenta em rotação atinge sua posição axial final – tocando levemente o componente metálico – há o início de um tempo de recalque (Figura 2.7, Estágio IV). Durante o tempo de recalque, a geração de calor ocorre principalmente por aquecimento viscoso, uma vez que a ferramenta em rotação ainda deforma o polímero amolecido/fundido

(dissipação viscosa durante tempo de recalque). O contato entre ferramenta em rotação com o componente metálico gera calor por fricção e recristalização dinâmica no metal. Esta alteração microestrutural metálica não afeta significativamente a junta, pois a zona termomecanicamente afetada no metal é ínfima. Contudo, o calor gerado pode ser conduzido ao polímero e diminuir a taxa de resfriamento deste, o que tem efeito positivo na formação da junta.

Por fim, o processo F-ICJ atinge a fase de consolidação, caracterizada pelo Estágio V. Nesta etapa, há a desaceleração da velocidade rotacional da ferramenta enquanto a pressão é mantida ou aumentada. Neste estágio, a ferramenta mantém contato com o polímero proporcionando resfriamento lento do rebite sob pressão, onde não há fluxo de material para as laterais. Com a solidificação do polímero não há deslocamento da ferramenta. A fase de consolidação previne ou limita a um valor mínimo, folga entre rebite e chanfro metálico devido à contração térmica do polímero.

2.1.3.2 F-ICJ: fases do processo e parâmetros de controle

Atualmente, o controle do processo F-ICJ é baseado na força aplicada (função de uma pressão manométrica pré-estabelecida). As fases do processo são limitadas por períodos de tempo pré-determinados. Com este tipo de equipamento se obtém processos F-ICJ com três fases (fricção, forjamento e consolidação) ou com duas fases (fricção e consolidação) [12].

Nesta dissertação de mestrado, utilizou-se processo F-ICJ com duas fases, como mostrado na Figura 2.8. O processo com três fases (com fase de forjamento) induz maior deformação a frio, geralmente não sendo adequado para polímeros muito rígidos, como o PEI [12]. Assim, ele não será explorado neste trabalho. Mais informações sobre o processo F-ICJ com três fases podem ser encontradas em [12].

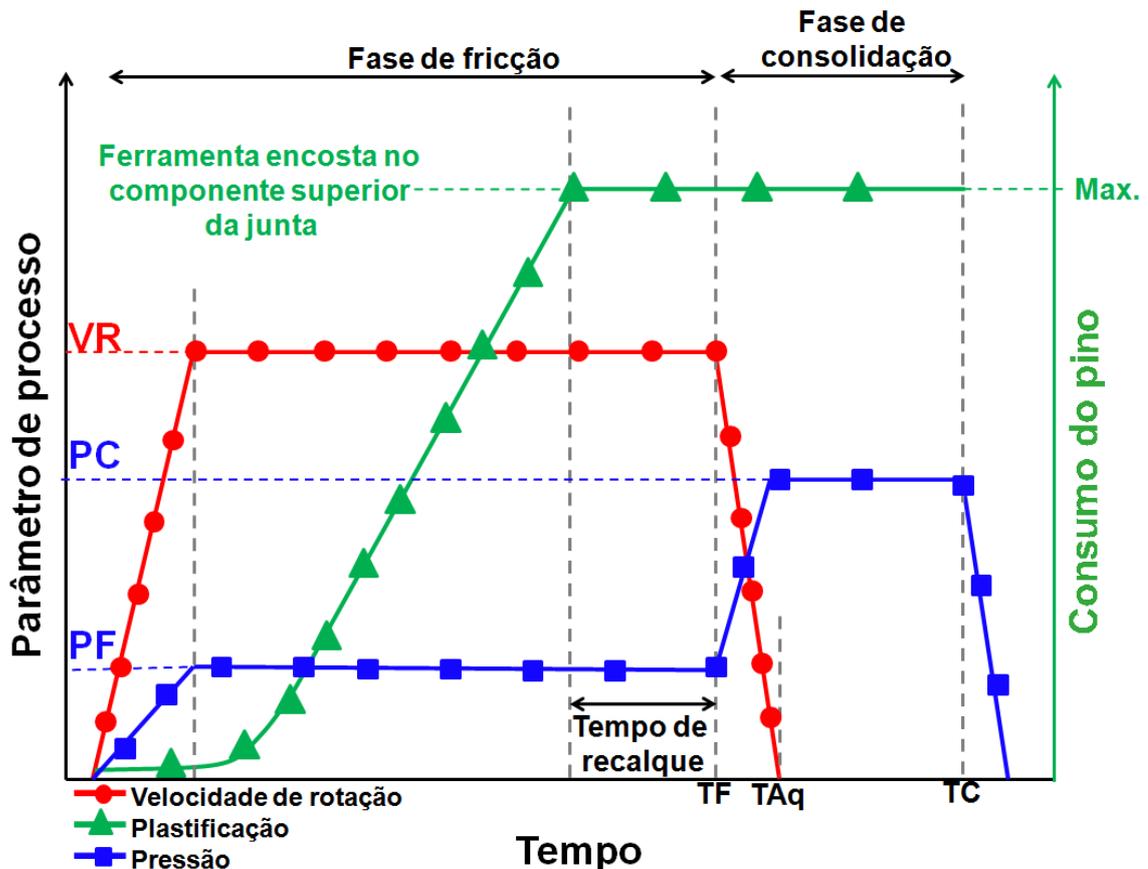


Figura 2.8 - Curva esquemática representando os parâmetros de processo e a penetração da ferramenta em F-ICJ (processo com duas fases). Baseado em [12]

A Figura 2.8 mostra esquematicamente as duas fases (fricção e consolidação) do processo F-ICJ por meio de gráficos da evolução da velocidade de rotação da ferramenta (círculos vermelhos) e da pressão (quadrados azuis). Também é mostrada uma curva típica da plastificação do pino (triângulos verdes). A plastificação do pino é a medida do comprimento do pino que é consumida (expulsa para as laterais) para formar a geometria final do rebite. Ela é medida a partir do deslocamento da ferramenta assim que esta toca o pino polimérico.

A primeira fase é chamada de fase de fricção. Os principais parâmetros de controle envolvidos aqui determinam o aporte térmico do processo. Aporte térmico consiste na energia mecânica disponibilizada pelo processo para ser

transformada em calor. Assim, os parâmetros de processo desta fase influenciam diretamente a quantidade de calor gerada por fricção. São eles:

- Velocidade de rotação (VR): velocidade com que a ferramenta é rotacionada. Induz uma tensão de cisalhamento na superfície do polímero, gerando calor friccional e fluxo de polímero plastificado;
- Tempo de fricção (TF): tempo que a ferramenta permanece em contato com o polímero enquanto há rotação;
- Pressão de fricção (PF): pressão ou força exercida pela ferramenta durante a rotação. Responsável por garantir um bom contato entre polímero e ferramenta e controlar a taxa de plastificação do pino.

À medida que o calor friccional plastifica o pino, a ferramenta avança axialmente expulsando o polímero plastificado para as cavidades metálicas e conformando o rebite na forma desejada. No processo F-ICJ de duas fases, devido à alta taxa de plastificação do pino, a ferramenta atinge o deslocamento máximo permitido ainda durante fase de fricção. Este deslocamento máximo ocorre quando a ferramenta toca levemente a superfície do componente metálico. Após atingir a posição axial máxima, a ferramenta continua em alta rotação apenas gerando calor por fricção viscosa e misturando/orientando o polímero da cabeça do rebite por certo período de tempo (tempo de recalque). Durante o tempo de recalque, a temperatura do polímero aumenta consideravelmente, podendo chegar a 385°C, como no caso de juntas de PEI/alumínio [12]. Juntas produzidas com maior tempo de recalque experimentam maior aporte térmico, resultando em maiores temperaturas de processo.

Com a redução da VR e aumento da pressão axial inicia-se a fase de consolidação. Como a ferramenta demora certo tempo para desacelerar totalmente, nos primeiros momentos da fase de consolidação ainda há geração de calor por fricção. Assim, o tempo de aquecimento (TAq) do processo, diferente do TF, considera a desaceleração da ferramenta. Durante a fase de consolidação a junta é resfriada sob pressão. Os parâmetros de controle desta fase são:

- Pressão de consolidação (PC): pressão aplicada pela ferramenta durante a consolidação da junta. Esta pode ser maior ou igual à PF;
- Tempo de consolidação (TC): tempo em que ferramenta, sem rotação, continua em contato com o rebite formado antes de ser retraída.

A pressão de consolidação (PC) deve ser alta o suficiente para garantir um bom contato entre ferramenta e rebite evitando perda da estabilidade dimensional do rebite. O tempo de consolidação (TC) deve ser longo o suficiente para que o polímero resfrie abaixo de sua temperatura de transição relevante (temperatura de transição vítrea (T_g) para amorfos ou fusão (T_m) para semicristalinos). Caso contrário, parte do rebite pode ficar aderido na ferramenta após sua retração.

2.1.3.3 Microestrutura da junta

Devido à deformação e ao calor impostos pelo processo F-ICJ, a microestrutura do polímero é alterada. Em sua atual configuração, o processo F-ICJ usa uma ferramenta com um pino cônico a fim de melhorar a distribuição de calor dentro do rebite polimérico e promover fluxo de material na junta. Além disso, esse perfil de ferramenta promove a produção de um rebite oco mais leve. As zonas microestruturais típicas dessa junta estão ilustradas na Figura 2.9.

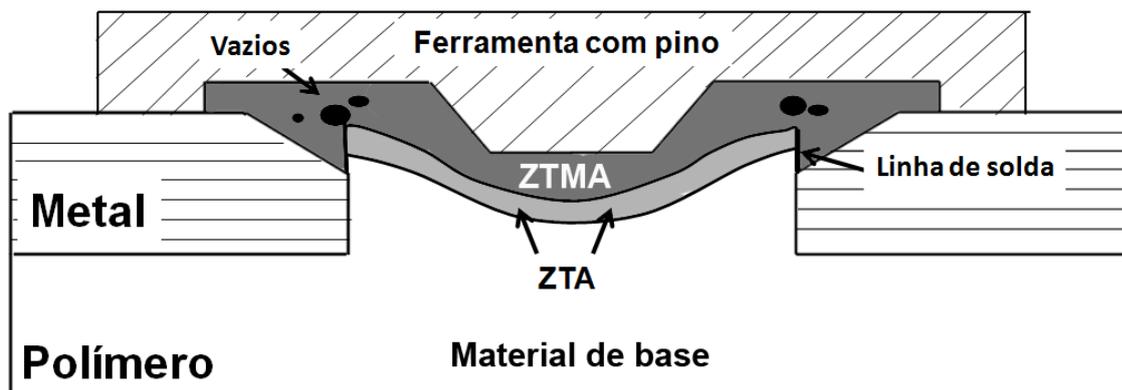


Figura 2.9 - Zonas microestruturais típicas de uma junta com rebite oco produzida por F-ICJ.

Uma porção do pino polimérico é amolecida/fundida pelo calor friccional (efeito térmico) e deformado pela rotação da ferramenta (efeito mecânico). Esta porção é chamada de zona termomecanicamente afetada (ZTMA, Figura 2.9). O volume de polímero que preenche o chanfro e outras possíveis cavidades metálicas é constituinte desta zona. Vazios volumétricos (poros), microtrincas e mudanças microestruturais mais severas, como reorientação de cadeias, recristalização, e degradação termomecânica podem estar presentes na ZTMA [12]. A zona logo abaixo da ZTMA é conhecida como zona termicamente afetada (ZTA, Figura 2.9). A ZTA é afetada pela condução de calor gerado na ZTMA e não sofre nenhuma deformação mecânica direta da ferramenta.

Em alguns polímeros amorfos, como o PEI, é possível visualizar a ZTMA devido à mudanças no índice de refração. Já em blendas poliméricas ou compósitos, a ZTMA pode ser identificada em microscópio ótico por deformação da fase dispersa e mudança de orientação de fibras, respectivamente. A interface entre a ZTMA e o material de base pode conter linhas de solda, dependendo do fluxo de material gerado pelas condições de processamento aplicadas e da geometria das cavidades. Mudanças na ZTA são mais difíceis de serem detectadas, pois esta região de transição é estreita e as mudanças são menos drásticas. A ZTA pode apresentar os mesmos efeitos térmicos, só que em menor intensidade, que a ZTMA. Porém, não há fluxo de material na ZTA.

O componente metálico da junta pode sofrer mudanças microestruturais quando há contato com a ferramenta em rotação durante a fase de fricção (tempo de recalque). Recristalização dinâmica parcial na superfície do metal (50-150 μm de espessura) pode alterar a microestrutura do componente metálico. Contudo, por serem superficiais e sendo o polímero o componente limitante da junta, estas mudanças microestruturais não afetam o desempenho da junta [12]. Tais mudanças microestruturais podem ser evitadas quando não há contato da ferramenta com o componente metálico. Entretanto, com as ferramentas e equipamento usados neste trabalho, a junta perde qualidade devido ao menor tempo de recalque.

2.1.3.4 Comportamento mecânico da junta

As propriedades mecânicas de juntas produzidas por rebiteagem plástica são normalmente analisadas por ensaios de cisalhamento de junta sobreposta (CJS) e de tração da cabeça do rebite polimérico (TCR). Juntas produzidas por junção mecânicas também são avaliadas por esses mesmos ensaios. Assim, o comportamento mecânico das juntas produzidas por F-ICJ pode ser interpretado de maneira semelhante à de alguns estudos presentes na literatura [12,34,56,57].

Quando juntas sobrepostas, como às produzidas por F-ICJ, são cisalhadas elas apresentam uma excentricidade. Esta se forma, pois a linha de aplicação de carga não é a mesma que a linha neutra da junta, como mostrado esquematicamente na Figura 2.10-a. A excentricidade promove distribuição de pressão assimétrica do rebite para as paredes do furo metálico, aqui chamadas de P_{r1} e P_{r2} (Figura 2.10-b) [56]. Esta distribuição assimétrica de pressões é responsável por criar o momento fletor secundário (M) (*secondary bending moment*) [58], que, por sua vez, produz pressões da cabeça do rebite sobre o chanfro metálico (P_c) e uma pressão na base do rebite (P_{r3}). As pressões P_{r1} , P_{r2} e P_{r3} geram as respostas normais P_{N1} e P_{N2} . A pressão P_{N1} promove um

ponto concentrador de tensões na base do rebite enquanto que P_{N2} cria outro concentrador de tensão no canto inferior do chanfro (regiões circuladas em cinza da Figura 2.10b). M causa deflexão fora do plano do componente de menor rigidez, criando zonas de tração ($+\sigma$) e de compressão ($-\sigma$) na placa polimérica, além de rotação da junta (Figura 2.10c). Este estado de tensões foi confirmado por simulação por elementos finitos, que também mostrou que a pressão normal P_{N1} é maior que P_{N2} . [12]

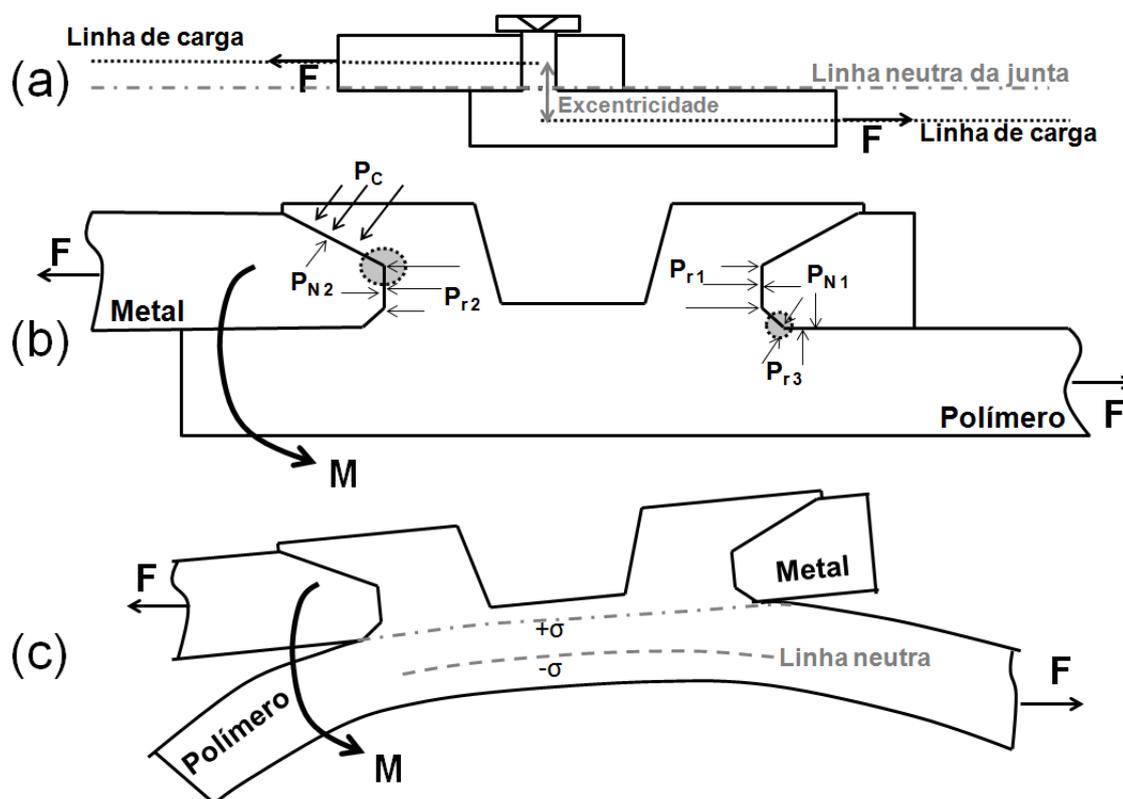


Figura 2.10 - Representação do estado de tensões em ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas: (a) representação da excentricidade presente na junta sobreposta; (b) forças formadas durante o ensaio, com destaque para o momento fletor secundário (M) e pontos concentradores de tensão e (c) rotação fora do plano apresentada pela junta sobreposta. Baseado em [12].

A pressão normal P_{N2} promove nucleação de uma trinca radial (TR) na cabeça do rebite no ponto concentrador de tensão demarcado na Figura 2.11. Este momento coincide com a máxima carga suportada pela junta. A trinca TR se propaga radialmente ao redor da cabeça do rebite. Após propagação de TR e perda de resistência promovida pela cabeça do rebite, a deflexão devido à M se intensifica e há maior transferência de carga para a base do rebite. P_{N1} e as tensões de tração ($+\sigma$), criadas por M , geram a nucleação de outra trinca (TP) na base do rebite, no segundo ponto concentrador de tensão da Figura 2.11. TP leva à falha final da junta de forma catastrófica (polímeros frágeis) sendo, portanto, chamada de trinca principal. Como TP, responsável pela falha da junta, ocorre devido ao momento secundário presente, pode-se dizer que as juntas falham por momento fletor secundário (MS) [12].

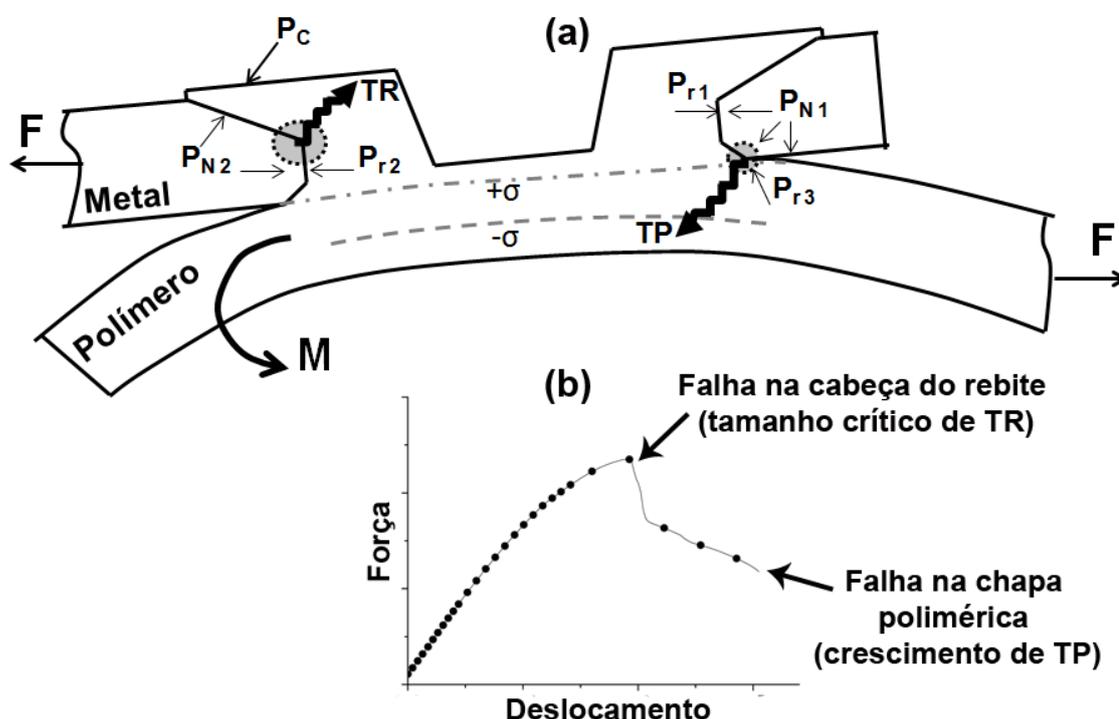


Figura 2.11 - Mecanismo de fratura por (a) momento fletor secundário (MS) apresentado por juntas produzidas por F-ICJ e (b) representação do comportamento das juntas em gráfico de força em função do deslocamento em ensaio de CJS . Baseado em [12].

Em algumas juntas, a trinca TP não se propaga pela espessura total da chapa polimérica. Nestes casos, diz-se que a junta apresenta falha por momento fletor secundário incompleto (MSI). A propagação não é completa, pois TP pode ser desacelerada pelas regiões em compressão ($-\sigma$) presentes na base da chapa polimérica e por mecanismos de deformação que dissipam energia [12]. As juntas com modos de falha MS e MSI podem apresentar perda total da cabeça do rebite. Isto acontece devido ao efeito ricochete no momento da falha catastrófica da chapa polimérica. TR pode facilitar este efeito de perda da cabeça do rebite funcionando como um entalhe. [12] Os modos de falha, entretanto, não levam a diferenças no desempenho mecânico das juntas. Além disso, observou-se que MSI ocorre em apenas 9% dos casos para a combinação de materiais estudada nesse trabalho; também não parece depender de parâmetros do processo e/ou microestrutura das juntas, parecendo ser apenas um efeito pontual. [12]

Outro ensaio mecânico para juntas sobrepostas é chamado de tração da cabeça do rebite (TCR). Neste ensaio, o componente metálico de um corpo de prova, como o representado na Figura 2.12a, é fixado enquanto traciona-se o componente polimérico. Uma representação esquemática do ensaio é apresentada na Figura 2.12.

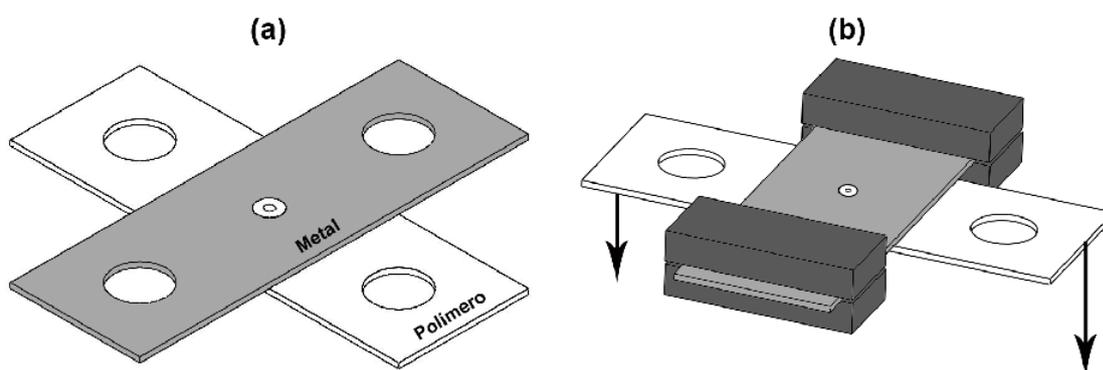


Figura 2.12 - Ensaio de tração da cabeça do rebite TCR: (a) corpo de prova e (b) representação esquemática do ensaio.

O estado de tensões presente na junta durante o ensaio de TCR é representado na Figura 2.13. A força de tração ,F aplicada na chapa polimérica, gera um momento fletor (MF). A flexão da chapa por MF cria tensões de tração ($+\sigma$) e de compressão ($-\sigma$) na chapa polimérica. A força F também pressiona a cabeça do rebite contra o chanfro metálico (P_c) produzindo a pressão normal P_N . MF e P_N favorecem a nucleação de uma trinca T1 na cabeça do rebite. As tensões de tração ($+\sigma$) na superfície superior da chapa e P_N promovem a nucleação de uma trinca (T2) na base do rebite, em um ponto concentrador de tensão. Este estado de tensão foi comprovado por simulação por elementos finitos que mostrou que a concentração de tensão na base é mais crítica que na cabeça do rebite. [12] A propagação de T1 e T2 é competitiva podendo gerar três tipos de falha, dependendo da microestrutura da junta, como mostrado esquematicamente na Figura 2.13b-d.

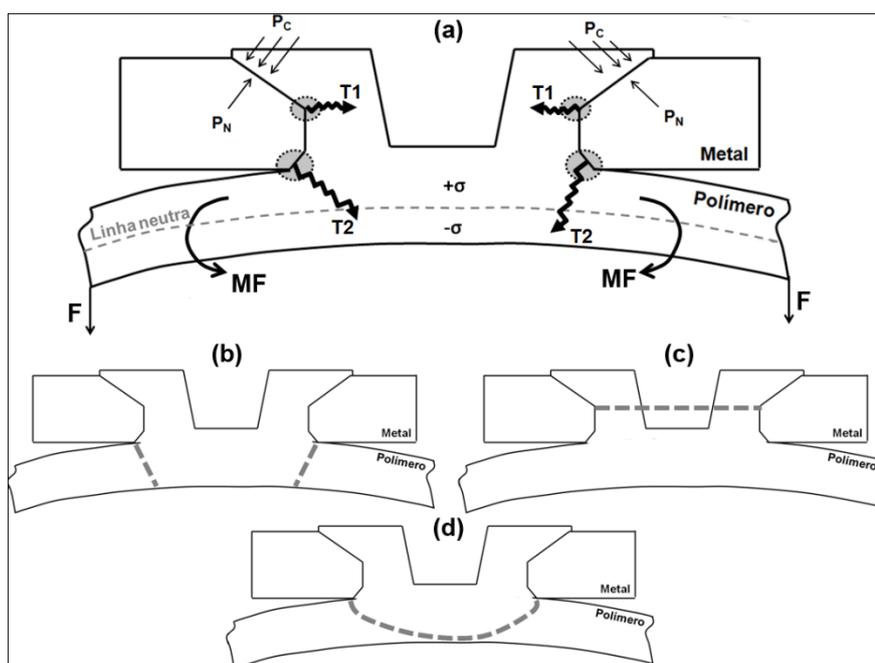


Figura 2.13 - Comportamento mecânico apresentado por juntas sobrepostas em ensaio de TCR: (a) estado de tensões e mecanismos de fratura; (b) falha por dobramento da chapa polimérica (DC); (c) falha por perda da cabeça do rebite (PCR) e (d) falha por perda do rebite (PR). Baseado em [12].

A falha mais comumente observada no ensaio de TCR acontece por dobramento da chapa polimérica (DC – Figura 2.13b). DC acontece devido à propagação de T2 através da espessura da chapa polimérica. Este tipo de falha é muito semelhante à falha por flexão de uma chapa. Juntas que falham por DC não apresentam propagação de T1. Um mecanismo de fratura concorrente é a falha por perda da cabeça do rebite (PCR – Figura 2.13c). Ela ocorre quando a propagação de T1 é mais rápida que a de T2 (que está presente na maioria das juntas). Impurezas, linhas de solda e poros podem acelerar a propagação de T1. [12] O mecanismo de fratura menos observado é chamado de falha por perda do rebite (PR – Figura 2.13d). PR é causado pelo encontro de T2 (nas diversas direções do diâmetro do pino) no interior da espessura devido à mudanças microestruturais em juntas produzidas com altas pressões de fricção.[12]

2.2 Características dos materiais utilizados neste estudo

2.2.1 Alumínio 6082-T6

O componente metálico é feito de alumínio AA6082-T6, um constituinte da série 6xxx, onde os principais elementos de liga são o magnésio e o silício (Tabela 2.2). É uma liga tratada termicamente pelo tratamento T6, onde após a formação de uma solução sólida a 535 °C ocorre têmpera em água seguida por etapa de envelhecimento artificial a 175 °C por 8-10 horas [59]. Trata-se de uma liga endurecida por precipitação, ou seja, os elementos de liga principais se combinam para dar origem a um composto intermetálico, Mg_2Si . A precipitação do Mg_2Si provoca o endurecimento das ligas deste grupo [60].

Tabela 2.2 - Composição química nominal da liga de alumínio 6082-T6 [61,62].

Elemento de liga	Mn	Fe	Mg	Si	Cu	Zn	Ti	Cr	Al
Nominal ASM peso (%)	0,4 - 1,00	0,50 máx.	0,60 - 1,20	0,70 - 1,30	0,10 máx.	0,20 máx.	0,10 máx.	0,25 máx.	restante

Os elementos influenciam nas propriedades da liga. O magnésio aumenta a sensibilidade à têmpera e diminui a ductilidade e tenacidade. Além disso, ele reduz a extrudabilidade, aumentando significativamente a máxima pressão de extrusão. [63] O silício também diminui a extrudabilidade e promove forte endurecimento da liga, especialmente para teores acima dos 0,4%. Na liga AA6082, o silício é adicionado em excesso, o que promove refinamento do tamanho das partículas de precipitação de silício. A precipitação em excesso de silício no contorno de grão pode levar à redução da ductilidade e causar fragilidade intergranular. A presença de cromo e manganês pode contrabalancear este efeito já que reduz o tamanho de grão e inibe a recristalização durante a solubilização. [60,63] A adição de ferro, em baixas

concentrações, pode melhorar a ductilidade e tenacidade. Contudo, o ferro é geralmente prejudicial para o acabamento superficial e prejudica a homogeneização. O cobre é normalmente mantido em concentrações inferiores a 0,1% e tratado como um elemento secundário. Para esta faixa de concentração, o cobre tem um efeito muito reduzido. [63]

A resistência mecânica da liga AA6082 é resultado do mecanismo de precipitação que ocorre durante o tratamento térmico T6. O objetivo principal é promover a formação de uma dispersão densa e fina de precipitados na matriz de metal. Os precipitados atuam como obstáculos ao movimento das discordâncias, aumentando a resistência mecânica da liga [63]. Os mecanismos de precipitação das ligas de Al-Mg-Si são complexos e controversos. A sequência de precipitação mais aceita [59,60,63] é representada abaixo:



Partindo de uma solução sólida supersaturada (SSSS) formam-se pequenos aglomerados de Mg e Si. Posteriormente, formam-se zonas de Guinier-Preston I (zonas de GP-1), que são precipitados com forma não definida ou esferoidais de tamanho nanométrico. As agulhas β'' ou zonas de Guinier-Preston II, formadas posteriormente, são coerentes com a rede e são a fase mais eficaz no endurecimento da liga. Após recozimento prolongado, β'' se transforma em bastões β' que é seguido pela fase estável $\beta\text{-Mg}_2\text{Si}$ [59,60]

A liga AA6082-T6 possui a maior resistência mecânica da série 6XXX, excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e usinabilidade. [64] A facilidade de extrusão, a baixa densidade, boa resistência à corrosão (entre as ligas de alumínio) são fatores que, juntamente com o preço relativamente baixo, tornam a liga AA6082 extremamente atrativa [63]. É geralmente utilizada em aplicações estruturais como treliças, pontes, guindastes, barris e componentes automotivos. [60,62]

As técnicas de união mais tradicionais, como rebitagem e soldagem, são as mais utilizadas para unir este material. Técnicas de soldagem a arco

convencionais apresentam limitações quando aplicadas a ligas de alumínio devido à formação de soldas com muitos defeitos correlacionados com a evaporação de elementos de ligas e fragilização por absorção de gases [65]. Poucos estudos avaliam o uso de AA6082-T6 em estruturas híbridas polímero-metal. Lucchetta, Marinello e Bariani [66] produziram juntas de alumínio 6082-T6 e polipropileno (PP) por sobremoldagem por injeção (*injection over moulding* – IOM) e concluíram que alta rugosidade do substrato de alumínio promove maior resistência ao cisalhamento da interface polímero-metal. Fiore *et al.* [67] produziram juntas de AA6082-T6 e compósito laminado reforçado com fibra de basalto por três métodos diferentes, rebites auto-perfurantes (*Self Piercing Riveting* – SPR), colagem por co-cura e uma abordagem empregando ambos os processos simultaneamente. Neste estudo, as juntas rebitadas apresentaram falha por compressão do rebite (*bearing*), com desempenho inferior ao apresentado pelas juntas com adesivos e juntas mistas.

2.2.2 Polietirimida (PEI)

A Polietirimida (PEI) é um polímero termoplástico de alto desempenho, amorfo, de cor âmbar, com alta resistência mecânica e rigidez.

As polietirimidas são sintetizadas por policondensação. A principal rota de síntese envolve a ciclização para formação de anéis imidas e uma reação posterior, que dá origem ao éter e resulta na formação do polímero (Figura 2.14). Primeiramente, reage-se uma diamina com um anidrido nitroftálico formando um monômero bis-imida. O próximo passo é a formação de um bisfenol di-ânion através de tratamento com componente básico. A etapa de polimerização envolve o deslocamento de dois grupos nitro da bis-imida pelo bisfenol di-ânion para formação das ligações éter, presentes no polímero. A polimerização ocorre em solventes como acetona, acetonitrila e dimetilformamida, ou em misturas destes com tolueno. O polímero é normalmente precipitado pela adição de metanol. [68] A estrutura química da unidade de repetição da polietirimida é representada na Figura 2.14. A

presença de estruturas imidas enrijece a cadeia e promove excelente desempenho mecânico a altas temperaturas, enquanto que os grupos éter facilitam o processamento, já que fornecem mobilidade às cadeias poliméricas [69].

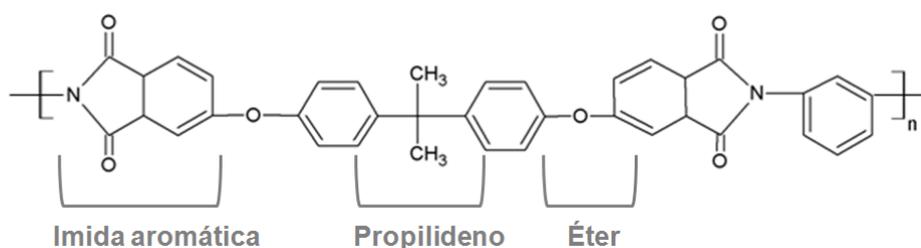


Figura 2.14 - Estrutura química da unidade de repetição polieterimida [68].

Apesar de ser um polímero amorfo, o PEI apresenta elevado desempenho mecânico. Este polímero apresenta resistência mecânica em tração de 105 MPa, módulo de flexão de 3 GPa e alongamento na ruptura de 60% [69]. O alongamento depende fortemente da taxa de deformação aplicada durante o ensaio, devido ao alto emaranhamento das cadeias do PEI. Sendo um polímero rígido e amorfo, o PEI possui boas propriedades de fluência e fadiga. O limite de fadiga para este polímero é de aproximadamente 30 MPa (tração, 23 °C, 30 Hz) [68].

A principal característica do PEI é sua excelente estabilidade dimensional de curto e longo prazo. Devido à sua estrutura rígida e altamente emaranhada, o PEI apresenta deflexão térmica de 200 °C (264 psi), um valor muito próximo à sua temperatura de transição vítrea (215 °C - 220 °C) [68,69]. A retenção do desempenho mecânico a longo prazo é alta; ensaios de envelhecimento térmico mostraram que o PEI retém, no mínimo, 50% de sua resistência mecânica e ao impacto após 1000 horas à 170 °C [68]. Os coeficientes de expansão térmica linear do PEI são comparáveis aos coeficientes de alguns metais (Tabela 2.3). Isto faz deste polímero um bom candidato para a construção de componentes de união de estruturas híbridas [70].

Tabela 2.3 - Comparação de valores de coeficiente de expansão térmica linear de *grades* comerciais de PEI (ULTEM) com metais e outros polímeros de engenharia [70]

Material	Coeficiente de expansão térmica linear [$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$]	Material	Coeficiente de expansão térmica linear [$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$]
ULTEM 1000	5	Polisulfona	5,6
ULTEM 2100	2,6	Policarbonato	7,5
ULTEM 2200	2,5	Latão	1,6 - 1,8
ULTEM 2300	2	Zinco	2,7
ULTEM 2312	2,3	Alumínio	2,2
ULTEM 2400	1,5	Aço	1,2 - 1,5

O PEI apresenta excelente resistência química para um polímero amorfo, sendo solúvel somente em poucos solventes orgânicos, como líquidos alifáticos parcialmente halogenados (cloreto de metileno e clorofórmio) ou solventes dipolares apróticos (dimetilacetamida - DMAC e N-metilpirrolidona - NMP) [68]. Outras características deste polímero incluem boas propriedades elétricas como alta resistividade (10^{17} Ohm-cm) e resistência dielétrica (24 kV/mm) e alta resistência à chama, com índice de oxigênio de 47. [68]

PEI é um polímero hidrofílico, chegando a absorver 1,45% em massa de água entre 20 °C e 100 °C [71]. A difusão de água ocorre através de ligações de hidrogênio com os grupos polares da cadeia polimérica[71]. A água funciona como um plastificante para o polímero, aumentando a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, reduzindo sua T_g e limite de escoamento. De forma incomum, a plastificação reduz a utilidade do PEI, provavelmente por promover um mecanismo de deformação diferente [72]. Devido à susceptibilidade do PEI à degradação por hidrólise, como será mostrado nas próximas seções, aconselha-se a secagem do PEI por 4 horas a 150 °C (ou 120°C por mais de 4 horas) antes do processamento por injeção ou extrusão [70].

O coeficiente de atrito cinético do PEI em contato com aço é aproximadamente $\mu_{\text{aço}} = 0,4$. Este valor pode chegar a $\mu_{\text{aço}} = 0,2$ com aumento da pressão ou tempo de fricção [73]. Desta forma, as propriedades tribológicas do PEI são comparáveis às de outros polímeros utilizados em aplicações de contato, como o POM ($\mu_{\text{aço}} = 0,2$) e poliamidas ($\mu_{\text{aço}} = 0,17 - 0,43$) [74]. Cabe

ressaltar que o coeficiente de fricção depende do material em contato, da topografia das interfaces, da pressão de contato, velocidade e tempo de aplicação do movimento relativo. [75]

As principais aplicações de PEI são nos setores aeronáuticos, automotivo e de equipamentos médicos. O PEI é utilizado na indústria aeronáutica por ser um retardante de chama inerente com baixa emissão de gases tóxicos e alta resistência química contra a maioria de fluidos e líquidos. Ele é encontrado em aplicações como válvulas de ar e de combustível, recipientes e bandejas para alimentação, luzes, volantes, revestimento e interior de peças e componentes (semi-) estruturais [70]. No setor automotivo, o PEI se destaca devido ao seu excelente desempenho mecânico a altas temperaturas, baixa densidade, bom custo-benefício, alta estabilidade dimensional (pouca fluência e coeficiente de expansão térmico baixo e uniforme) e boa processabilidade. O PEI é utilizado em componentes de transmissão, do acelerador e de ignição, sensores e caixas de termostato [70]. No setor médico, o PEI pode ser utilizado em bandejas, válvulas, aparelhos odontológicos e pipetas uma vez que suporta a maioria dos métodos de esterilização, tem alta resistência química e é translúcido [76,77].

No que se refere às juntas de PEI, todos os processos de união são aplicáveis ao PEI [35]. Stokes [78] estudou a soldabilidade de PEI utilizando soldagem por placas quentes (*hot-tool welding machine*). Após a otimização do processo, a junta alcançou 85% da resistência mecânica do material de base. Em juntas dissimilares de PEI e PBT utilizando esta mesma técnica, Stokes [79,80] obteve juntas com resistência mecânica igual a 90% da resistência do PBT. Juntas de PEI produzidas por soldagem por vibração (*vibration welding*), estudadas por Stokes [50], alcançam uma resistência relativa de 91%. Amancio-Filho [25,26] estudou a viabilidade de juntas de PEI e alumínio utilizando a técnica rebiteagem por fricção (*Friction Riveting*) alcançando 70% da resistência do polímero puro em ensaios de cisalhamento de juntas sobrepostas. PEI reforçado com fibra de vidro foi unido à pinos de titânio utilizando esta mesma técnica, visando aplicações na indústria de construção civil [28,29]. Existem também estudos de outras técnicas de união viáveis para

PEI, como soldagem por resistência elétrica (*resistance welding*) [81,82], soldagem por indução (*induction welding*) [83] e rebitagem por fricção [84] envolvendo compósitos de polieterimida.

2.2.3 Alterações moleculares do PEI

Processos termomecânicos como o F-ICJ podem causar mudanças físico-químicas no material polimérico. É importante para processos de união identificar as alterações nos materiais e entender como tais alterações afetam o desempenho e microestrutura da junta. Desta forma, para o processo F-ICJ, é necessário estudar quais mudanças podem ocorrer na estrutura do PEI quando exposto à altas temperaturas e tensões de cisalhamento e qual o efeito em seu desempenho mecânico.

Muitos estudos relatam os mecanismos de degradação do PEI [85-89], contudo, trabalhos relatando os estágios iniciais de degradação e degradação termomecânica são escassos. A seguir, são detalhados os principais estudos de degradação de PEI descritos na literatura.

2.2.3.1 Termodegradação

Carroccio, Puglisi e Montaudo [85] estudaram a termodegradação de PEI utilizando pirólise acoplada a espectroscopia de massa (*Pyrolysis Mass Spectrometry – DPMS*). PEI foi aquecido com taxas de 10 °C/min até 700 °C em atmosfera inerte e os voláteis foram analisados por espectroscopia de massa. Em baixas temperaturas, entre 250 °C e 400 °C, observou-se volatilização de compostos de baixa massa molar como, por exemplo, 1,3-fenilenobisftalimida e monômeros cíclicos. Acima de 400 °C várias reações de decomposição ocorrem (Figura 2.15).

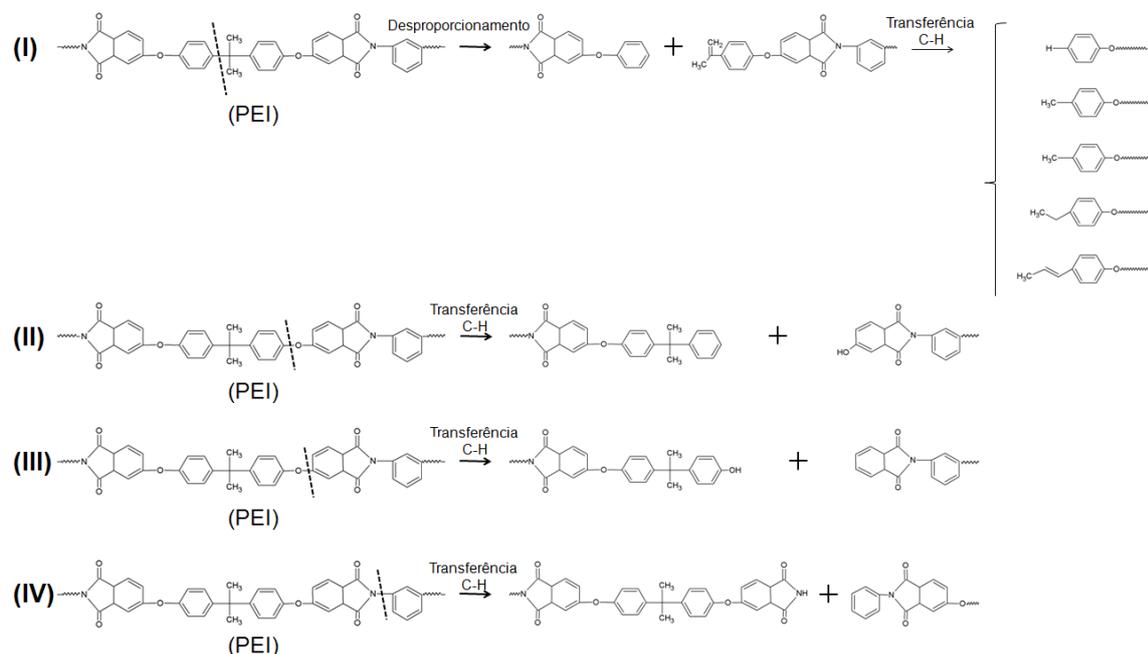


Figura 2.15 - Mecanismo de degradação térmica do PEI acima de 400 °C em atmosfera inerte. Baseado em [85]

A Reação I consiste no desproporcionamento dos grupos isopropilideno nas unidades de bisfenol-A. Esta reação gera compostos contendo anéis aromáticos com grupos éter e com grupos finais de cadeia R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₅ e C₃H₇.

As Reações II e III representam a quebra das ligações éter seguidas de transferência de hidrogênio (C-H), que resultam em compostos contendo ftalamida e bisfenol-A substituídos por H/OH.

A Reação IV apresenta a quebra da ligação fenil-ftalamida, que após transferência de hidrogênio, resulta em compostos contendo grupos finais N-H e/ou N-fenil.

As Reações I e IV ocorrem majoritariamente no primeiro estágio de decomposição, indicando assim que se tratam dos pontos mais fracos da cadeia [85].

Farong, Xuegiu e Shijin [87] também estudaram os mecanismos de termodegradação fazendo a pirólise do PEI em atmosfera inerte (hélio) e

analisando os gases gerados pela decomposição por cromatografia e espectroscopia de massa. Segundo este estudo, um dos principais mecanismos envolvidos na decomposição do PEI é a quebra do grupo imida induzida por água estrutural (Figura 2.16). Perng [89] cita a mesma reação ocorrendo entre 460 °C e 535 °C.

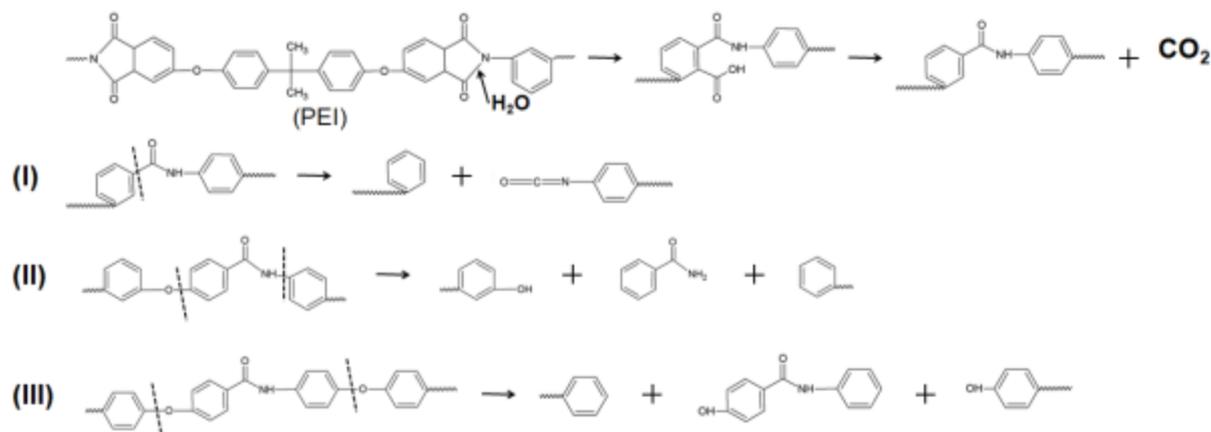


Figura 2.16 - Mecanismo de degradação do PEI induzida por água estrutural. Baseado em [87].

Primeiramente, a água estrutural induz cisão de cadeia na carbonila do grupo imida, com liberação de gás carbônico. Posteriormente, ocorrem cisões em pontos da cadeia semelhantes aos descritos por Carroccio, Puglisi e Montaudo[85], como quebra da ligação fenil-ftalamida (Reação II da Figura 2.16 e Reação IV da Figura 2.15) e das ligações éter (Reação III da Figura 2.16 e Reações II e III da Figura 2.15)).

2.2.3.2 Termoxidação

Carroccio *et al.* [86] estudaram a termoxidação de PEI utilizando a técnica de espectroscopia de massa MALDI-TOF (*matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight*). Neste estudo, o PEI foi aquecido a 350 °C

em ar por até 180 minutos, onde foi observada a formação de 50% de resíduo insolúvel. O resíduo insolúvel consiste em material reticulado com estrutura química similar a do grafite. Segundo os autores, a formação desta estrutura carbonizada durante a termoxidação é comum para polímeros aromáticos como PPO, PES, PEEK e PPS [86]. Infelizmente, neste estudo somente a parte ainda solúvel do PEI foi analisada por MALDI-TOF. Os autores propuseram mecanismos de termoxidação muito parecidos aos encontrados na degradação térmica, mostrados na Figura 2.15, concluindo que apenas o mecanismo I (Figura 2.15) apresenta diferenças. Este mecanismo, que corresponde a uma reação puramente termoxidativa, é representado na Figura 2.17.

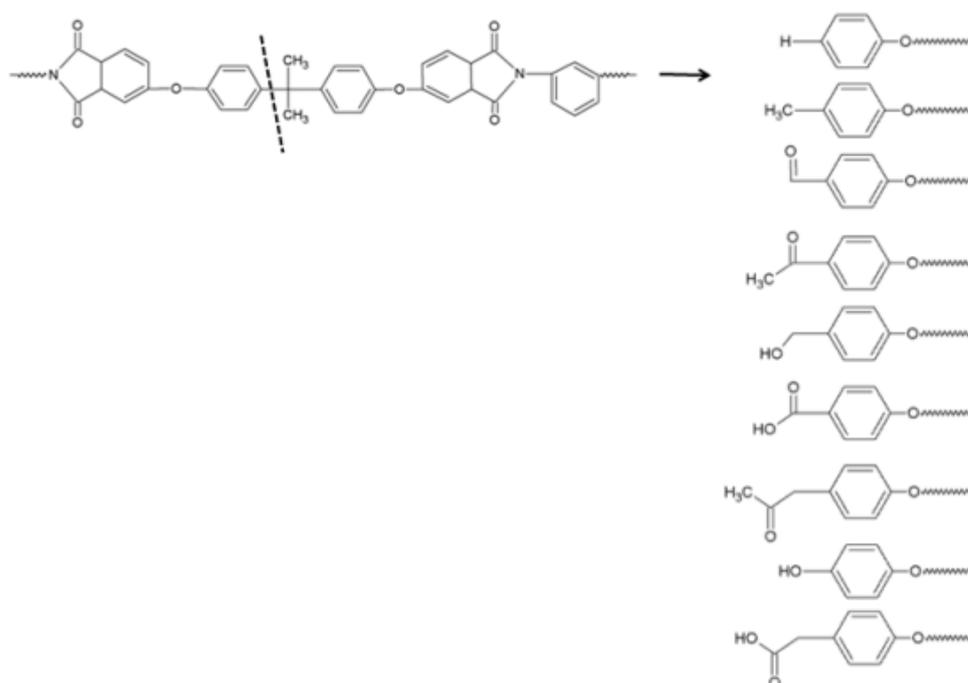


Figura 2.17 - Mecanismos de degradação termoxidativa de PEI. Baseado em [86]

No mecanismo proposto para termoxidação, a quebra do grupo propilideno e a presença de oxigênio podem gerar cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos [86].

2.2.3.3 Reticulação/Ramificação

Como reportado no estudo de Carroccio, Puglisi e Montaudo [86], polímeros com estruturas aromáticas tendem a sofrer reticulações ou ramificações quando degradados. Kuroda *et al.* [88] estudaram a degradação térmica de alguns polímeros aromáticos, incluindo o PEI, utilizando a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (*size exclusion chromatography – SEC*). Neste estudo, o PEI foi aquecido a 380 °C em vácuo. Após 6 minutos observou-se a formação de partes insolúveis. Os ensaios de SEC foram realizados em amostras totalmente solúveis, produzidas com menos de 6 minutos de aquecimento. Este ensaio mostrou produção de material de maior massa molar durante aquecimento, indicando que houve ramificação de cadeia. Segundo os autores, há a formação de partes de alta massa molar por reticulação/ramificação antes da formação do ponto de gel. Essas partes de alta massa molar ainda podem ser dissolvidas, porém, são difíceis de dissolver, exigindo solventes mais eficientes [88]. Os mecanismos de reticulação/ramificação sugeridos pelos autores são apresentados na Figura 2.18.

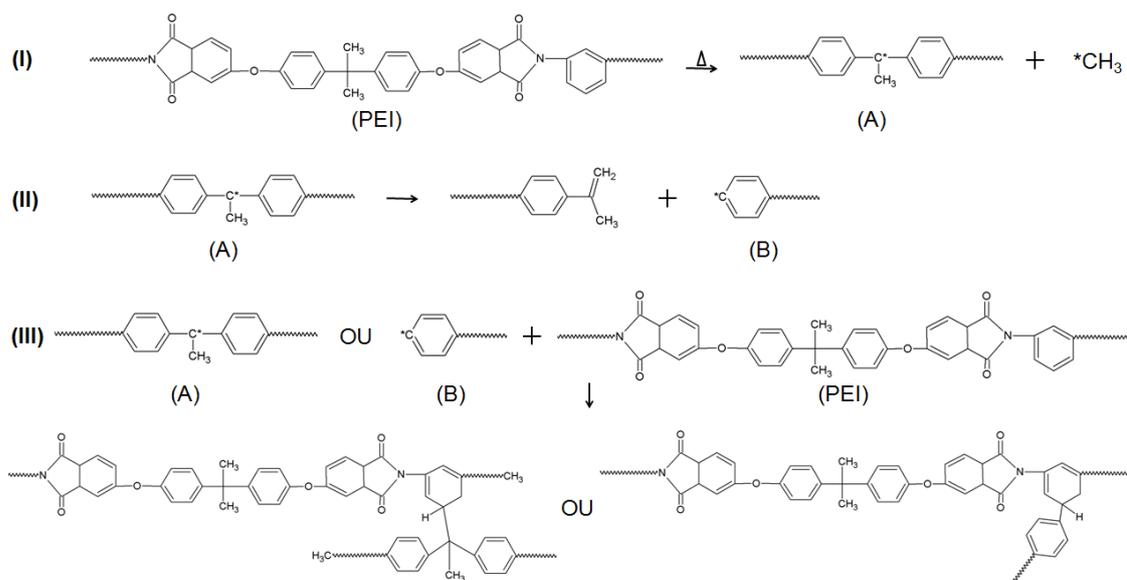


Figura 2.18 - Mecanismo de reticulação/ramificação do PEI. Baseado em [88].

No esquema proposto, o aquecimento gera a formação dos radicais A (Reação I) e B (Reação II) na decomposição do grupo propilideno. Estes radicais reagem com um anel aromático de outra cadeia (Reação III) gerando a reticulação/ramificação. A Reação (I) da Figura 2.18 é a mesma reação mostrada na Figura 2.15 (I). A diferença é que no primeiro caso, o radical formado na quebra do propilideno abstrai um hidrogênio da cadeia enquanto que no segundo caso o radical se liga a cadeia.

Augh, Gillespie e Fink [90] estudaram a degradação de PEI por SEC e a variação de temperatura de transição vítrea (T_g) medida por análise dinâmico mecânica (DMA). As curvas de distribuição de massa molar (DMM) de amostras aquecidas a 400 °C por 1 hora ficaram mais largas e deslocadas para menores tempos de eluição, ou seja, maior massa molar (MM). Contudo, elas apresentam uma cauda na região de menor MM, indicando que cisão de cadeia e reticulação são mecanismos concorrentes. Nas análises de DMA, as amostras aquecidas por várias horas a 300 °C não apresentaram variação do valor de T_g . De forma diferente, houve aumento de T_g (reticulação) em condições de aquecimento de 330 °C por 9 horas e 350 °C por 3-4 horas. O aquecimento acima de 330 °C por mais tempo causou redução de T_g , indicando cisão de cadeia. Assim, a reticulação é o principal mecanismo nos estágios iniciais de degradação e a cisão de cadeia se torna majoritária em temperaturas mais severas com maiores tempos de aquecimento [90].

2.2.3.4 Degradação termomecânica

Foi encontrado na literatura apenas um estudo específico sobre a degradação termomecânica de PEI [76]. Neste estudo assumiu-se que as reações e mecanismos de degradação são os mesmos de degradação térmica. Embora este estudo específico não trace teorias e modelos para a degradação termomecânica de PEI, há teorias para degradação termomecânica de

polímeros de forma geral, como por exemplo, a teoria de Bueche [91]. Segundo esta teoria, a cisão de cadeia ocorre principalmente devido ao emaranhamento das cadeias. Este tipo de cisão é causado como consequência das tensões geradas, principalmente entre enroscos no meio da cadeia, que dependem do grau de emaranhamento ou viscosidade do polímero e da taxa de cisalhamento imposta. A taxa de cisão termomecânica de uma determinada molécula depende da massa molar (MM) desta molécula. Quanto maior a MM, maior o número de enroscos, maior a viscosidade e a tensão de cisalhamento, causando maior cisão das cadeias. [91]

O aumento da temperatura gera diminuição da viscosidade, o que causa diminuição da degradação termomecânica. Por exemplo, um aumento de 10 °C na temperatura deve ser compensado com o dobro da taxa de cisalhamento, para ocorrer o mesmo nível de degradação. [91,92]

Quando a degradação ocorre na presença de oxigênio, esta teoria considera apenas a influência do gás na quebra de cadeia e não nas outras possíveis reações. Neste caso, a presença de oxigênio tem efeito similar ao de diminuir a energia necessária para ocorrer quebra de cadeia. Ou seja, são necessárias condições menos extremas de temperatura e de tensão de cisalhamento para ocorrer degradação termomecânica na presença de oxigênio [91]. As cisões na presença de oxigênio ocorrem preferencialmente nas ligações mais tensionadas, ou seja, nas ligações do meio da cadeia. Assim, a degradação termomecânica oxidativa não é aleatória e depende da MM da cadeia. [91]

2.2.3.5 Efeito da degradação no desempenho mecânico de PEI

Sanner, Haralur e May [93] estudaram alguns aspectos do comportamento mecânico do PEI com diferentes MM (massa molar ponderal média - M_w entre 36,0 kg/mol a 52,3 kg/mol). Segundo esse estudo, a resistência à tração no escoamento do PEI não varia com a MM. Isto ocorre,

pois o mecanismo de deformação apresentado, escoamento por cisalhamento (*shear yielding*), não depende da MM, se esta é superior à MM crítica para emaranhamento [93]. Contudo, em ensaios de tração utilizando corpos de prova com entalhe, a resistência à tração na ruptura reduziu 33% com diminuição de MM. Neste caso, PEI apresenta fratura frágil e mecanismo de deformação por microfibrilamento (*crazing*). A resistência ao microfibrilamento aumenta com a MM devido ao maior número de enrosocos das cadeias, o que explica o resultado obtido [94]. Além disso, a redução da MM torna o PEI mais frágil, com temperaturas de transição dúctil-frágil aumentando de 60 °C a 155 °C, na faixa de MM estudada [93].

Ageorges e Ye [95] estudaram a soldagem de chapas laminadas de PEI com fibra de vidro e fibra de carbono à alumínio 7075-T6 por soldagem por resistência elétrica, onde uma solda entre os componentes é formada por aquecimento elétrico. Eles concluíram que quando o processo atinge 550 °C, temperatura em que PEI apresenta perda de massa de 17,5%, as propriedades do PEI já foram afetadas à ponto de comprometer o desempenho mecânico da junta [95,96].

Amancio-Filho [25,76] estudou a degradação térmica do PEI em juntas com alumínio produzidas por rebitagem por fricção utilizando SEC. Durante o processo, monitorou-se temperaturas de até 520 °C em tempos de união menores que 3 segundos. O processo causou principalmente degradação por quebra de cadeia, onde houve deslocamento da curva de DMM para menores valores e aumento da polidispersividade. A dependência de MM com os parâmetros de processo foi determinada pela normalização da MM de PEI retirado da junta pela MM de PEI do material de base. Os efeitos dos parâmetros do processo (pressão total, tempo total, velocidade de rotação) sobre mudanças na MM foi estudado. A pressão total do processo causou a maior redução de MM ($M_n = -18\%$), seguido por tempo total do processo ($M_n = -8,5\%$) e velocidade de rotação ($M_n = -5\%$). As juntas apresentaram aumento de propriedades mecânicas locais (dureza) que pode ser atribuído à mudanças no volume livre do polímero (envelhecimento físico). Além disso, a formação de gases durante a decomposição do PEI foi atribuída como responsável pela

formação de vazios na região de união. Contudo, o grau de degradação apresentado pelas juntas não foi suficiente para comprometer o desempenho mecânico global da junta [25].

2.3 Técnicas para estudo da degradação em polímeros

2.3.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é um dos principais métodos utilizados no estudo de degradação polimérica. A técnica separa as cadeias poliméricas de acordo com o volume hidrodinâmico de cada cadeia e fornece uma curva com a distribuição de massa molar (DMM) do polímero.

A curva de DMM é deslocada devido à degradação. A cisão de cadeias poliméricas desloca a curva de DMM para os menores valores de MM enquanto que a reticulação/ramificação desloca a curva para maiores valores de MM. Muitos autores tentam estudar os mecanismos de degradação utilizando variações na DMM. É possível modelar estatisticamente qual será a DMM de um polímero fazendo suposições sobre os tipos de cisão de cadeia que podem ocorrer na degradação [97-100]. Um dos modelos existentes é baseado na cisão aleatória das cadeias, onde qualquer ponto da cadeia tem a mesma probabilidade de quebrar [97]. Este tipo de degradação é comum em termodegradação e despolimerização. Outro modelo é chamado de cisão central, onde a cadeia tem maior probabilidade de quebrar no seu centro, devido principalmente à tensões (degradação mecânica) [101]. Existe também o modelo de distribuição parabólica ou quebra dos fins de cadeia [97], onde as pontas de cadeias quebram majoritariamente. Tal mecanismo foi identificado em degradação por hidrólise [97,99]. Por fim, existe o modelo de cisões múltiplas, onde há quebras secundárias no fragmento formado inicialmente por

primeira cisão de cadeia [98,102]. Tal mecanismo foi identificado em degradação enzimática por hidrólise [98] e degradação mecânica de PS [102].

Uma forma de entender o processo degradativo é através do número de cisão médio (S – Equação (2.1)) que é o número de cisão por molécula inicial. Ele está diretamente relacionado à massa molar numérica média (M_n), uma vez que M_n é independente do mecanismo de degradação. Esta análise utiliza M_n de amostra degradada (M_n^f) e da amostra não processada (M_n^0), como apresentado na Equação (2.1). [97,103]

$$S = \frac{n - n_0}{n_0} = \left[\frac{M_n^f}{M_n^0} \right]^{-1} \quad (2.1)$$

Além deste cálculo, é possível estimar se a degradação depende da massa molar (cisão aleatória ou não) e se ela ocorre por reticulação/ramificação ou cisão de cadeia através da função de distribuição de cisão de cadeia (*chain scission distribution function* - CSDF) ou função de distribuição de ramificações (*chain branching distribution function*, CBDF) [104-106]. O princípio envolvido é semelhante ao desenvolvido no cálculo de S , porém, utiliza-se toda a DMM e não apenas um valor (M_n). A técnica analisa o deslocamento e mudanças de forma da curva de DMM da amostra degradada com a DMM de uma amostra virgem. A ideia principal é comparar a mesma fração de massa de amostras virgens e degradadas (mesma área da curva de DMM) e analisar a mudança de MM desta fração de massa. A Figura 2.19 apresenta as curvas esquemáticas de DMM de um polímero não degradado (curva 1 - preta) e de um polímero degradado (curva 2 – cinza).

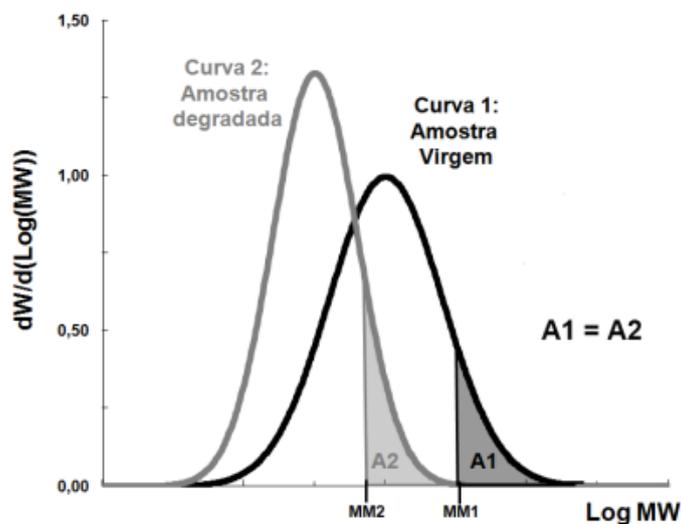


Figura 2.19 - Desenho esquemático de curvas de DMM de amostras não degradadas (curva 1) e degradadas (curva 2) exemplificando o cálculo de função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF) ou função de distribuição de ramificações (CBDF).

Como as concentrações das soluções poliméricas e os volumes de solução injetados no SEC são os mesmos para as duas curvas, as áreas totais de ambas as curvas, que representam frações de massa do polímero, devem ser constantes. Seleciona-se uma determinada área da curva 1 (A1), que corresponde a uma fração de massa e possui massa molar típica, MM1. Ao calcular a mesma área da curva 2 (A2), obtém-se uma fração de massa da amostra degradada igual à fração de massa da amostra virgem (A1). Contudo, a massa molar da fração de massa da amostra degradada (MM2) está deslocada, quando comparada à MM1. O número de distribuição de cisão de cadeia (N_R) é a distância entre um ponto na curva inicial (polímero virgem – MM1) e seu correspondente na curva do polímero degradado (MM2). Ou seja, pode ser descrito pela Equação (2.2).

$$N_R = \frac{MM1}{MM2} \quad (2.2)$$

Fazendo o mesmo procedimento para toda a DMM, obtemos a função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF), como apresentado na Equação (2.3).

$$CSFD = \log N_R + 1 \quad (2.3)$$

Ao plotar os valores de CSDF em função do Log MM, é possível obter três comportamentos típicos, como mostrado na Figura 2.20.

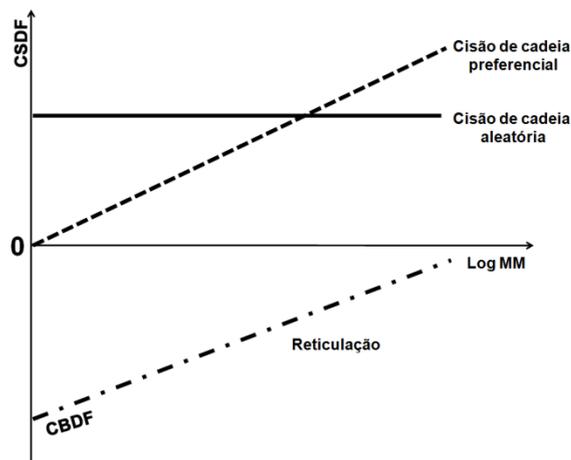


Figura 2.20 - Exemplos de comportamentos típicos de curvas de CSDF e CBDF em função do Log MM. Baseado em [106].

Quando a cisão de cadeia não depende da MM, isto é, ocorre cisão de cadeia aleatória, a curva CSDF é uma reta de inclinação zero com um valor maior que zero (linha sólida na Figura 2.20). A curva de DMM é deslocada no eixo x, mas não apresenta mudança de forma ou polidispersividade. Quando a cisão de cadeias é dependente da MM, a curva de CSDF é uma reta de valor positivo com determinada inclinação. Retas positivas crescentes (linha

pontilhada na Figura 2.20) indicam que a variação de MM na região de cadeias grandes foi maior do que a variação de MM na fração de cadeias pequenas. Isto pode significar que as cadeias maiores quebram preferencialmente, como ocorre em degradação mecânica. Ou seja, cadeias muito grandes quebram ao meio dando origem à cadeias de tamanho médio. Retas positivas e decrescentes significam que a variação de MM na fração mássica de baixa MM foi maior que a variação de MM na fração mássica de alta MM. Em outras palavras, a degradação gera mais cadeias pequenas do que destrói cadeias grandes. Isto poderia ser causado por quebra preferencial de cadeias pequenas, cisão de fins de cadeias e cisões múltiplas.

Quando a degradação ocorre por reticulação/ramificação, os valores obtidos na Equação (2.3) são negativos (linha com pontos e traços na Figura 2.20). Neste caso, a função empregada é chamada de distribuição de ramificações (*chain branching distribution function*, CBDF).

A Figura 2.21 apresenta suposições esquemáticas das curvas de CSDF juntamente com curvas de números de cadeias (N_i/N) por massa molar (MM) para possíveis tipos de degradação. O modelo de cisão aleatória (Figura 2.21a) apresenta curvas de N_i/N deslocadas horizontalmente, mas com mesmo formato e curvas de CSDF como retas positivas sem inclinação. Neste caso, ocorre redução de M_n , mas a polidispersividade se mantém praticamente inalterada. A Figura 2.21b mostra exemplos de reticulação/ramificação com redução de número de cadeias pequenas e aumento da quantidade de cadeias grandes. A curva de CBDF, calculada da mesma forma que CSDF, mas com esta denominação por se tratar de reticulação/ramificação (*branching*), é negativa. O valor de M_n aumenta e a polidispersividade diminui, pois as cadeias tendem a reticular até certo tamanho, de maior MM. Para o caso de cisão central de cadeias de alta MM (Figura 2.21c), o polímero apresenta redução da quantidade de cadeias de alta MM e aumento da quantidade de cadeias médias. A curva de CSDF é crescente com valores positivos e menores valores de M_n e polidispersividade, já que as cadeias tendem a quebrar até certo tamanho de baixa MM. A cisão preferencial das pontas das cadeias (Figura 2.21d) apresenta aumento da quantidade de cadeias pequenas, mas não

considerável diminuição das cadeias de alta MM. Isto ocorre pois a quebra das pontas das cadeias grandes não é suficiente para alterar significativamente sua MM. Por fim, a Figura 2.21e mostra um exemplo de cisão múltipla de cadeia. Ocorre redução de cadeias grandes que quebram várias vezes dando origem a muitas cadeias pequenas, menores do que havia originalmente. Este mecanismo resulta em curva de CSDF com valores positivos, mas com inclinação negativa já que há maior variação de MM na porção de cadeias menores do que na porção de cadeias de alta MM.

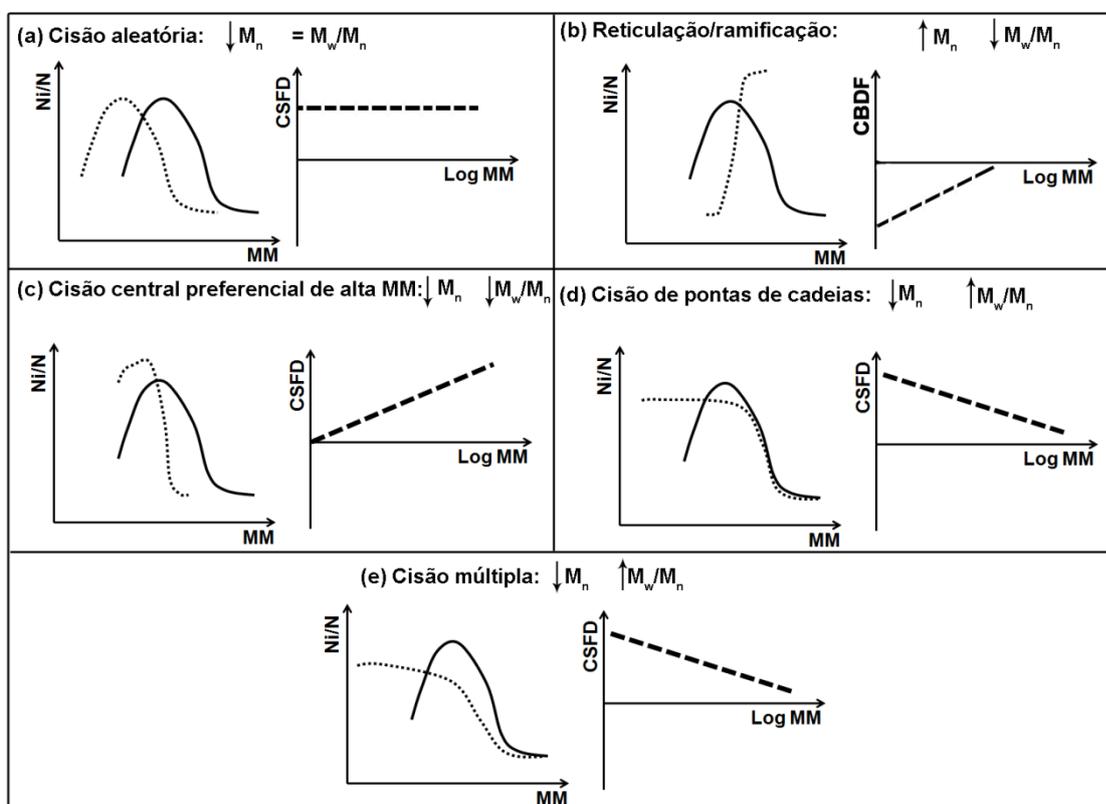


Figura 2.21 - Exemplos de comportamento de curvas de CSDF e curvas de numero de cadeias (N_i/N) em função de MM para degradação por (a) cisão aleatória; (b) reticulação/ramificação, neste caso CBDF; (c) cisão central preferencial para cadeias de alta massa molar, (d) cisão de pontas de cadeias e (e) cisão múltipla

2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) pode identificar frequências vibracionais fundamentais de um grupo químico através da interação da radiação eletromagnética com a matéria. O princípio da técnica consiste basicamente em incidir numa amostra polimérica um feixe de radiação eletromagnética de determinada intensidade e energias (comprimentos de onda) na faixa do infravermelho (400 a 4000 cm^{-1}), e medir as energias e intensidades do feixe transmitido (ou absorvido) pela amostra. Cada ligação química absorve energias quantizadas da radiação eletromagnética, mudando seu estado vibracional. As diferenças de intensidade e energias entre os feixes incidente e transmitido dão origem ao espectro no infravermelho [107]. O espectro é constituído por bandas de determinadas intensidades e energias, associadas aos movimentos de vibração das ligações químicas presentes na amostra do polímero analisada. A intensidade de absorção de cada banda depende da polaridade da ligação, da quantidade de ligações e da concentração da amostra [107]. Nos estudos de degradação, onde há formação ou consumo de certos grupos químicos, a variação da quantidade algumas ligações específicas é avaliada através da presença, ausência de bandas e variação de intensidade. Assim, FTIR pode ser utilizado para identificar e até mesmo quantificar o consumo e/ou formação de novos grupos químicos gerados pela degradação polimérica.

Os mecanismos de degradação do PEI propostos na literatura geram compostos com terminação de cadeia de alcoóis, ácidos carboxílicos, cetonas, aminas e alifáticos (Seção 2.2.3). Devido à superposição das bandas dos novos grupos formados com bandas de outros grupos já existentes no espectro do polímero, torna-se difícil identificar produtos de degradação do PEI por FTIR. Mais detalhes sobre a superposição das bandas são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Bandas características dos grupos formados na degradação do PEI. Baseado em [107].

Terminação de cadeia na degradação	Número de onda característico [cm⁻¹]	Superposição com bandas pré-existentes	Número de onda característico [cm⁻¹]
Álcool (-OH)	3420	Água	3600-3200
Amina (-NH)	3500 - 3000	Água	3600-3200
Alifáticos (-CH)	3000-2840; 1459; 1376; 998; 973; 840	Propilideno; imida; éter; anel aromático	2970, 2874; 1353; 1270-1014; 1500, 1477, 848
Alceno (C=C)	3150-3000; 1601, 1028, 756	Propilideno, anel aromático, éter, imida	2970, 2874; 1353; 1270-1014; 1500, 1477, 848
Isocianato (O=C=N)	2270	Gás carbônico	2400-2200
Cetonas (C=O)	1715	Carbonila de imida	1778, 1722
Ácidos carboxílicos (COOH)	2400-3400; 1680-1715;	Propilideno, anel aromático, anel ftalamida	2970, 2874; 1500, 1477; 1778,1722

Segundo Musto, Karasz e Macknight [108] e Amancio-Filho *et al.* [76], alterações na estrutura química do PEI, devido à tratamento térmico, podem ser identificados por queda de intensidade das bandas referentes à carboxilas de anel ftalamida, (1778 e 1722 cm⁻¹), ligações C-N da ftalamida (1353 cm⁻¹) e ligação aril-éter-aril (1270, 1232, 1076 e 1014 cm⁻¹). As ligações da ftalamida são afetadas pelas reações de decomposição mostradas na Figura 2.16 enquanto que as ligações aril-éter-aril são quebradas nas Reações II e II da Figura 2.15 e III da Figura 2.16. Para comparar resultados de amostras diferentes, os espectros devem ser normalizados pela altura de uma banda de referência de um grupo químico termicamente estável. Para espectros de PEI

adota-se a banda de dobramento fora do plano de C-H de anel aromático a 848 cm^{-1} [76,108].

2.3.3 Calorimetria diferencial por varredura (DSC)

Calorimetria diferencial por varredura (DSC) é utilizada para medir transições térmicas características de polímeros como temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e fusão (T_m), além de reações de degradação do polímero. Ao medir essas transições em amostras processadas, eventuais mudanças nas transições características do polímero não processado podem ser usadas para avaliar degradação polimérica sofrida durante o processamento. As curvas de DSC de polímeros amorfos, como o PEI, apresentam uma inflexão devido à transição vítrea do polímero. A temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero pode ser influenciada por qualquer alteração no volume livre do polímero, incluindo alterações na massa molar polimérica [109]. Assim, o estudo de degradação de polímeros amorfos pode ser feita através T_g . A dependência da temperatura de transição vítrea (T_g) com a MM é descrita pela Equação (2.4) [109]:

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K_g}{M_n} \quad (2.4)$$

Onde $T_g(\infty)$ é a T_g para um polímero de massa molar infinita e K_g é uma variável proporcional ao cubo do valor de $T_g(\infty)$. Desta forma, a redução da MM do polímero causa redução de sua T_g .

A T_g do polímero registrada no primeiro aquecimento no DSC fornece informações sobre o polímero considerando a história térmica construída durante o processamento (por exemplo, durante a união por F-ICJ) e sobre as características do polímero devido ao processamento, como cristalinidade e tensões congeladas. Estas medidas podem apresentar inconsistências devido

a efeitos de preparação da amostra como tensões residuais devido ao corte da amostra [110]. A T_g do polímero registrado no segundo aquecimento no DSC apresenta histórico térmico padronizado já que o histórico devido ao processamento foi apagado no primeiro aquecimento. Por isso, as medições são mais consistentes e ela fornece informações mais precisas sobre a estrutura molecular do polímero. Assim, em estudos de degradação utiliza-se a T_g do segundo aquecimento para avaliar indiretamente a massa molar do polímero.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo são polieterimida e a liga de alumínio AA6082-T6. Tais materiais foram selecionados por sua utilização no setor de transportes, como automóveis e aviões, onde principalmente o PEI é aplicado em estruturas secundárias e terciárias, como assoalhos, componentes de poltronas e de iluminação, válvulas e sensores. O contratipo de PEI utilizado neste trabalho é fabricado pela SABIC IP (antiga GE Plastics) e vendido com o nome comercial ULTEM 1000. Foram utilizadas chapas de PEI extrudadas com 6,25 mm de espessura nominal, fabricadas pela Quadrant Plastics (Suíça) (nome comercial Duratron U1000). A liga AA6082-T6 usada foi produzida pela Aalco na forma de chapas laminadas de 2 mm de espessura. A Tabela 3.1 mostra as propriedades do PEI Duratron U1000 e a Tabel 3.2 apresenta as propriedades típicas de uma liga AA6082-T6.

Tabela 3.1 - Características da polieterimida PEI Duratron U1000 [111]

Propriedades Mecânicas		Propriedades físicas e térmicas	
Resistência à tração [MPa] ^a	129	Densidade [g cm ⁻³] ^a	1,27
Alongamento [%] ^a	13	Transição vítrea [°C] ^b	218
Módulo elástico [GPa] ^a	3,5	Massa molar numérica média (M _n) [g mol ⁻¹] ^b	39.00 0
Dureza Rockwell M ^a	115	Massa molar ponderal média (M _w) [g mol ⁻¹] ^b	69.00 0
		Polidispersividade	1,8
		Expansão térmica [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	60
		Condutividade térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹]	0,24

^a Valores obtidos da literatura [111]

^b Valores obtidos experimentalmente neste estudo

Tabela 3.2 - Características da liga de alumínio 6082-T6 [112]

Propriedades Mecânicas		Propriedades físicas e térmicas	
Resistência à tração [MPa]	300	Densidade [g cm ⁻³]	2,70
Alongamento [%]	9	Ponto de fusão [°C]	555
Módulo elástico [GPa]	70	Expansão térmica [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	24
Dureza Brinell [HB]	91	Condutividade térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹]	180

3.2 Métodos

3.2.1 Planejamento experimental

Este projeto de mestrado teve início em 2012 no Instituto de pesquisa alemão HZG, durante o período de estágio da mestranda. Nos primeiros meses de estágio, a mestranda teve contato com a técnica F-ICJ e realizou a revisão da literatura sobre os materiais estudados e sobre a união de estruturas multimateriais. PEI é um bom candidato à união, principalmente quando reforçado, devido a um coeficiente de expansão linear próximo ao dos metais [77]. Como parte do estudo inicial de união por F-ICJ, este estudo utilizou o PEI sem reforços devido a sua maior simplicidade. Contudo, trabalhos envolvendo união de PEI reforçado por F-ICJ devem ser desenvolvidos pelo grupo no futuro.

Após a etapa de compreensão das técnicas de união e dos materiais envolvidos, as juntas utilizadas neste estudo foram produzidas utilizando um projeto de experimentos fatorial fracionário. Foram produzidas juntas para análise microestrutural e para análise de propriedades mecânicas. Durante a produção das juntas, foram monitoradas algumas variáveis do processo, como temperatura e torque. A partir do monitoramento do torque foi possível calcular o trabalho mecânico ou aporte térmico do processo.

A análise microestrutural foi feita observando a seção transversal das juntas em microscópio ótico com luz refletida. Observou-se principalmente a formação de zonas microestruturais, vazios e linhas de solda. Além disso, as propriedades mecânicas locais das juntas foram avaliadas por microdureza Vickers. As propriedades mecânicas globais das juntas foram avaliadas por ensaio de cisalhamento de junta sobreposta e ensaio de tração da cabeça do rebite. Todos estes ensaios foram realizados no HZG.

Os estudos da degradação de PEI devido ao processo F-ICJ foram realizados na UFSCar. Primeiramente, o PEI foi retirado da região das juntas afetada pelo processo. A distribuição da massa molar (DMM) do PEI foi

avaliada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O estudo dos grupos químicos presentes na molécula de PEI foi feito por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os resultados do monitoramento térmico e de torque (aporte térmico) e de variação de T_g foram tratados estatisticamente utilizando o projeto de experimento adotado e análise de variância (ANOVA). O objetivo foi entender como cada parâmetro de processo influencia na geração de calor por fricção e na degradação do PEI.

Após a obtenção de todos os resultados, buscou-se compreender como o calor friccional e a degradação afetam a microestrutura e propriedade mecânica global da junta. Primeiramente, correlacionou-se os resultados de aporte térmico do processo com a presença de poros (vazios volumétricos), linhas de solda e microdureza das zonas microestruturais. Por fim, estudou-se qual o efeito da degradação e das características microestruturais nos resultados mecânicos da junta.

Todas estas análises buscaram atender os objetivos desta dissertação de mestrado, isto é, entender a influência dos parâmetros de processo nas alterações moleculares do polímero e avaliar seus efeitos na microestrutura e nas propriedades globais das juntas. O fluxograma da Figura 3.1 apresenta os pontos principais do planejamento experimental.

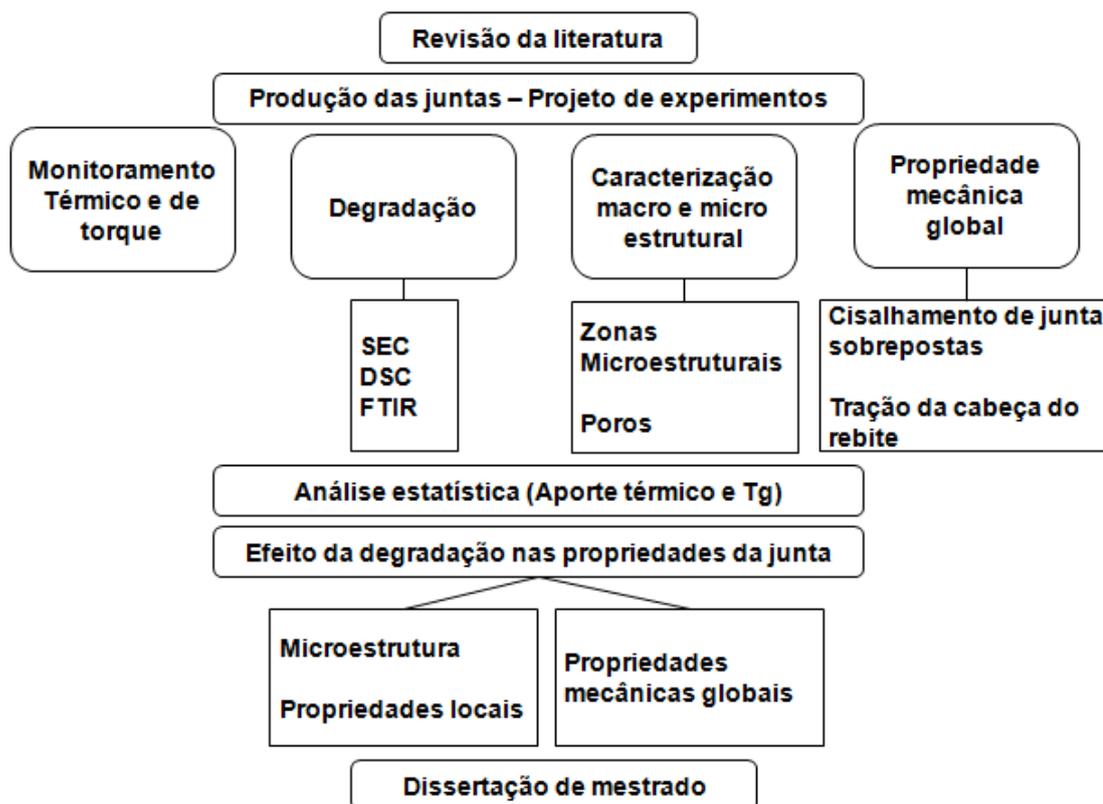


Figura 3.1 - Fluxograma com planejamento experimental do trabalho de mestrado.

3.2.2 Geometria dos materiais de base para F-ICJ

As amostras de PEI a serem unidas foram usinadas para 2 mm de espessura a partir de chapas extrudadas, criando um pino de 4 mm de altura e 6 mm de diâmetro, integrado à sua superfície. As amostras de AA6082-T6 foram usinadas para criação de furos transpassados com chanfro. A geometria dos corpos de prova é apresentada na Figura 3.2.

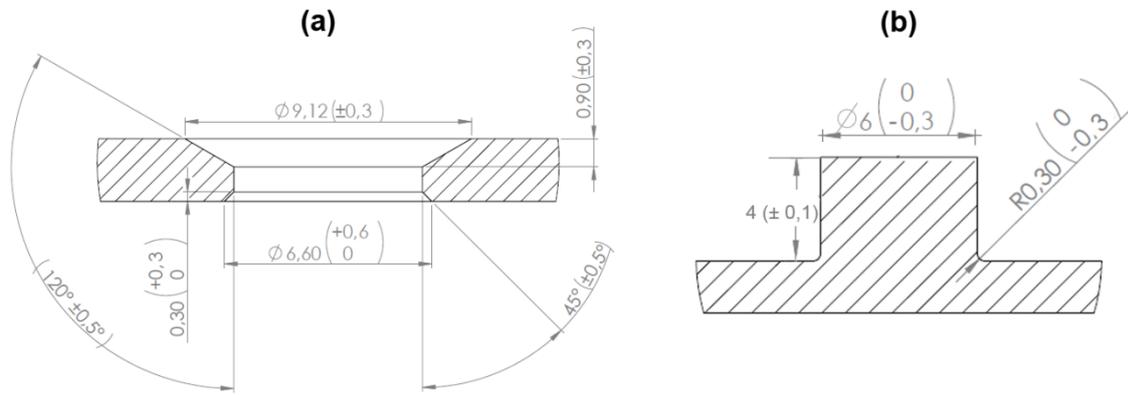


Figura 3.2 - Geometria do (a) furo com chanfro presente no componente de alumínio e (b) pino polimérico do componente PEI

As geometrias das juntas produzidas estão apresentadas esquematicamente na Figura 3.3. Foram produzidas juntas em três configurações: juntas para análise macro e microestrutural e caracterização da estrutura molecular do PEI (Figura 3.3a), juntas para ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas (Figura 3.3b) e juntas para ensaio de tração da cabeça do rebite (Figura 3.3c).

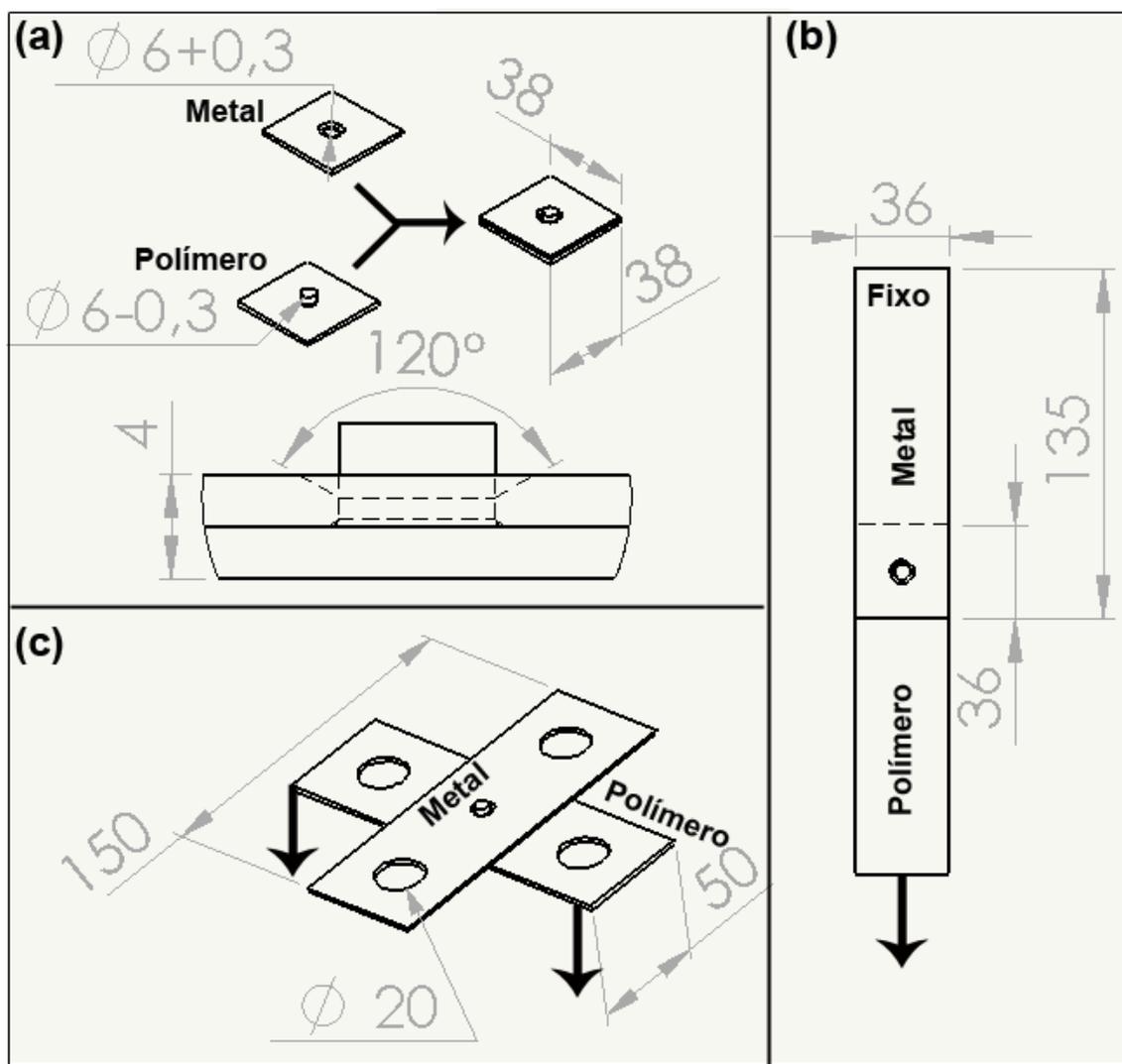


Figura 3.3 - Configuração das juntas de PEI / AA6082-T6 produzidas por F-ICJ: (a) juntas para análise macro e microestrutural e caracterização molecular do PEI e (b) junta sobreposta para ensaio de cisalhamento e (c) junta para ensaio de tração da cabeça do rebite. Unidades em milímetros.

3.2.3 Montagem do sistema de união

As juntas PEI/AA6082-T6 foram produzidas no Instituto de Pesquisa Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG). Utilizou-se uma ferramenta cilíndrica de

aço inoxidável 316L com pino (Figura 3.4a e b), acoplada a uma máquina de soldagem por fricção adaptada ao processo (RSM400, Harms & Wende, Alemanha), que pode ser visualizada na Figura 3.4c. Um suporte de amostras ajustável para as três geometrias de união, que foi adaptado para uso na RSM400 (Figura 3.4c), foi desenvolvido para este trabalho.

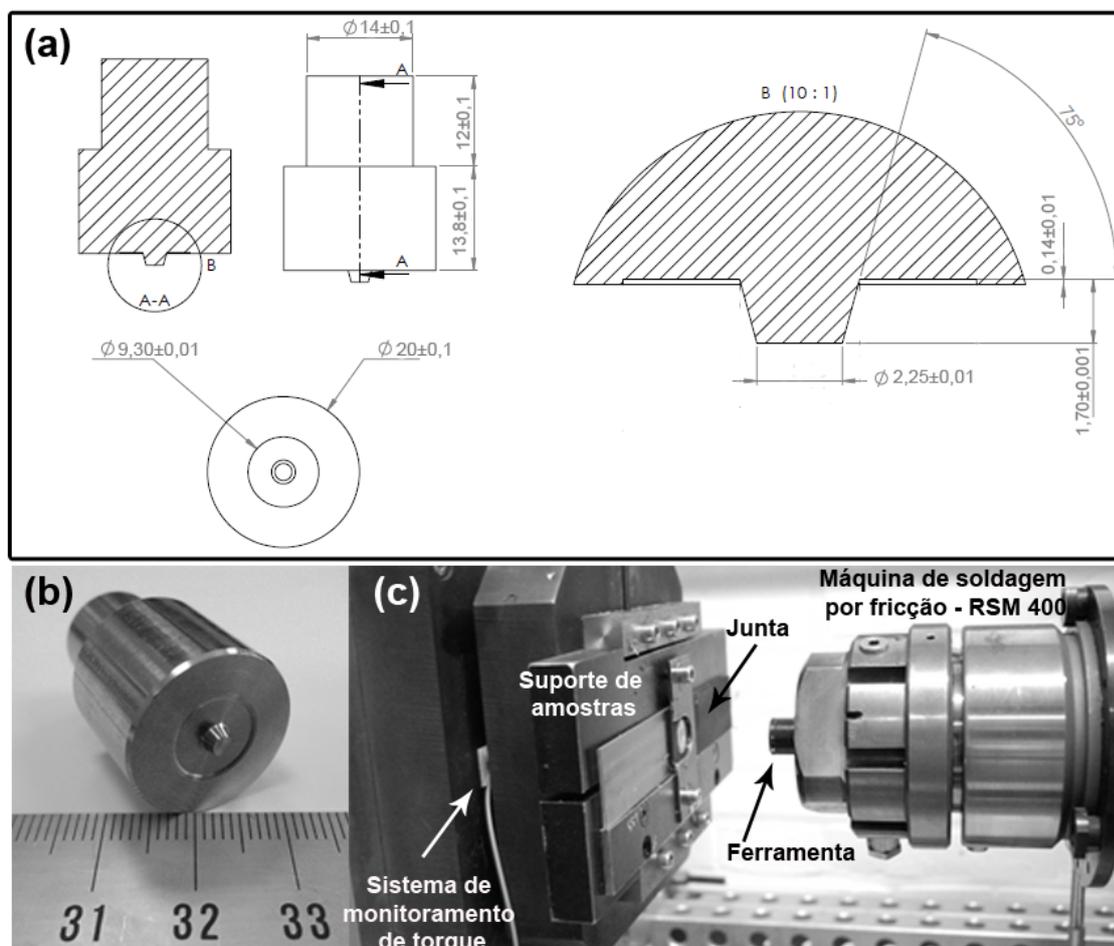


Figura 3.4: - Sistema de união utilizado na fabricação de juntas F-ICJ: (a) dimensões da ferramenta com pino; (b) imagem da ferramenta e (c) máquina de soldagem por fricção com ferramenta acoplada, junta inserida no suporte de amostras e sistema de monitoramento de torque.

A RSM400 apresenta ciclos de união de duas fases, fase de fricção e fase de consolidação, sendo que ambas são controladas por tempo. Cada ciclo de

união é definido pelos seguintes parâmetros de processo: velocidade de rotação (VR), tempo de fricção (TF), pressão de fricção (PF), tempo de consolidação (TC) e pressão de consolidação (PC). A pressão de união máxima permitida é 1 MPa (5,5 kN) enquanto que a VR varia entre 6000 rpm a 23400 rpm. Após a fase final do processo, a ferramenta apenas retrai com um comando do operador.

3.2.4 Projeto de experimento

Adotou-se um projeto de experimento para estudar a influência dos parâmetros de processo F-ICJ sobre a geração de calor por fricção e nas possíveis alterações moleculares do PEI.

Primeiramente, foi realizado um estudo preliminar envolvendo a fabricação de várias juntas para determinar uma janela de parâmetros de processo de interesse a serem utilizados em um planejamento de experimento robusto [113]. Com base nesta etapa inicial, os parâmetros velocidade de rotação (VR), tempo de fricção (TF), pressão de fricção (PF), pressão de consolidação (PC) e tempo de consolidação (TC) foram selecionados como fatores de interesse no estudo do processo F-ICJ.

Neste trabalho de mestrado utilizou-se um planejamento de experimento fatorial fracionário (2^{n-1}). Opta-se por este tipo de planejamento quando o número de fatores a serem analisados é muito alto, implicando em um grande número de experimentos, como no caso deste estudo [114]. Nos experimentos fatoriais fracionários considera-se que os termos de ordens superiores (interações terciárias ou maiores) são negligenciáveis [115]. Assim, os termos principais e de ordens inferiores (fatores principais e interações secundárias) podem ser obtidos com uma fração do planejamento fatorial completo [115]. Inicialmente, cinco fatores (parâmetros do processo VR, TF, PF, TC, PC) foram investigados para o processo F-ICJ, portanto, o planejamento possui $2^{5-1} = 2^4 = 16$ experimentos. A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros de processo F-ICJ

investigados neste planejamento de experimentos, bem como seus respectivos níveis.

Tabela 3.3: - Parâmetros de processo utilizados como fatores no planejamento de experimentos para produção das juntas PEI/AA6082-T6.

Fatores	-1	+1
Velocidade de rotação, VR [RPM]	8000	12000
Tempo de fricção, TF [ms]	2500	5000
Pressão de fricção, PF [MPa]	0,3	0,5
Tempo de consolidação, TC [ms]	2500	5000
Pressão de consolidação, PC [MPa]	0,7	1,0

Com base na Tabela 3.3, determinou-se as 16 condições investigadas neste projeto de experimentos fatorial fracionário (2^{5-1}), que são apresentadas na Tabela 3.4. Para cada uma das 16 condições do fatorial fracionário (2^{5-1} , Tabela 3.4) três réplicas foram produzidas para o monitoramento térmico das curvas de união e para os ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), cisalhamento de juntas sobrepostas (CJS) e tração da cabeça do rebite (TCR). Utilizou-se duas réplicas para análise microestrutural e uma réplica para medidas de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Todos estes ensaios são comentados nas seções a seguir.

Tabela 3.4 - Condições F-ICJ baseadas no experimentos fatorial fracionário (2^{5-1}) e adotadas na produção das juntas PEI/AA6082-T6.

Condição	Velocidade de rotação, VR [rpm]	Tempo de fricção, TF [ms]	Tempo de consolidação, TC [ms]	Pressão de Consolidação, PC [MPa]	Pressão de fricção, PF [MPa]
A	8000	2500	2500	0,7	0,5
B	12000	2500	2500	0,7	0,3
C	8000	5000	2500	0,7	0,3
D	12000	5000	2500	0,7	0,5
E	8000	2500	5000	0,7	0,3
F	12000	2500	5000	0,7	0,5
G	8000	5000	5000	0,7	0,5
H	12000	5000	5000	0,7	0,3
I	8000	2500	2500	1	0,3
J	12000	2500	2500	1	0,5
K	8000	5000	2500	1	0,5
L	12000	5000	2500	1	0,3
M	8000	2500	5000	1	0,5
N	12000	2500	5000	1	0,3
O	8000	5000	5000	1	0,3
P	12000	5000	5000	1	0,5

As variáveis de respostas selecionadas para criação de um modelo estatístico com base no planejamento de experimentos foram: aporte térmico (Seção 3.2.5.1, Figura 3.6 e Equação (3.3)) e temperatura de transição vítrea (T_g) do PEI obtida por DSC (Seção 2.3.3 e 3.2.6.4). Estes modelamentos foram feitos principalmente para avaliar a influência de cada parâmetro de processo na geração de calor por fricção (aporte térmico) e na degradação do PEI (T_g). Os modelos não foram criados para prever valores de aporte térmico ou a T_g .

do PEI. Desta forma, não foram produzidas juntas adicionais de validação dos modelos utilizados.

Várias correlações desta dissertação foram feitas a partir de modelos de regressão linear com nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Este tipo de análise busca evidenciar uma influência direta (relação linear) entre as propriedades analisadas, através de teste F da análise de variância (ANOVA), e seu nível de correlação ($R^2(\text{ajust})$). O teste F da ANOVA avalia se a propriedade no eixo y tem relação linear com a propriedade no eixo x através da hipótese de que o coeficiente angular do modelo linear é nulo [116]. O teste F é representado em cada modelo pelo nível de significância da inclinação das retas (P). Valores de $P < 0,05$ indicam que a hipótese de que o coeficiente angular do modelo linear é nulo deve ser desprezada, ou seja, que mudanças na variável no eixo x induzem mudanças significativas na resposta estudada no eixo y [116]. O nível de correlação $R^2(\text{ajust})$ indica a fração dos resultados observados no eixo y que são explicados pelo modelo de regressão linear. Assim, valores de $R^2(\text{ajust})$ próximos à 1 indicam que grande parte da variação da resposta é explicada pelos fatores analisados [116]. Como o objetivo destas análises não é prever valores, os modelos lineares gerados não são abordados.

3.2.5 Monitoramento do processo

Durante o processo foram monitoradas a velocidade de rotação e pressão de cada ciclo de união utilizando um software (RQ-Fuzzy), integrado à máquina de fricção.

Monitorou-se também o torque de reação gerado pela rotação da ferramenta em contato com o pino polimérico durante o processo F-ICJ. O suporte de amostras é fixado a uma mesa com sensor de torque (Kistler Instrument AG, Suíça), que registra variações do torque com o tempo. Os dados obtidos do sensor de torque foram tratados com o software Dynoware (Kistler Instrument AG, Suíça).

O processo foi monitorado por uma câmera de medição térmica por radiação infravermelha Image IR® 8800 (InfraTec GmbH, Alemanha) para obter uma estimativa das temperaturas atingidas pelo processo F-ICJ. Cabe ressaltar que altas temperaturas, como resultado do aporte térmico gerado por fricção, podem levar a mudanças estruturais tanto no polímero quanto no metal.

Todo o sistema de monitoramento do processo de união (pressão, velocidade de rotação e torque) e da temperatura pode ser visualizado na Figura 3.5.

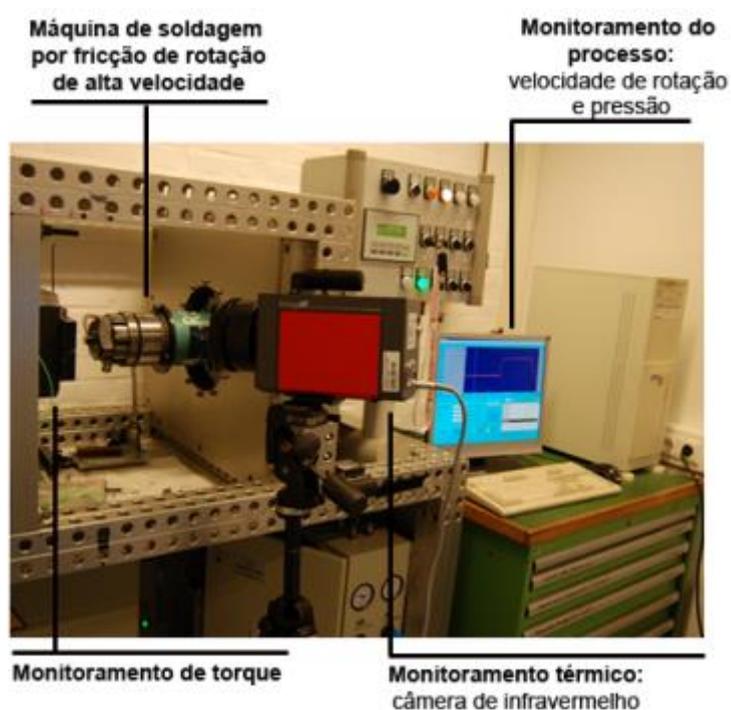


Figura 3.5 - Sistema completo de controle e monitoramento de união por F-ICJ

3.2.5.1 Monitoramento das curvas de união

A Figura 3.6 apresenta curvas típicas de monitoramento do processo de F-ICJ: velocidade de rotação, pressão e torque de reação.

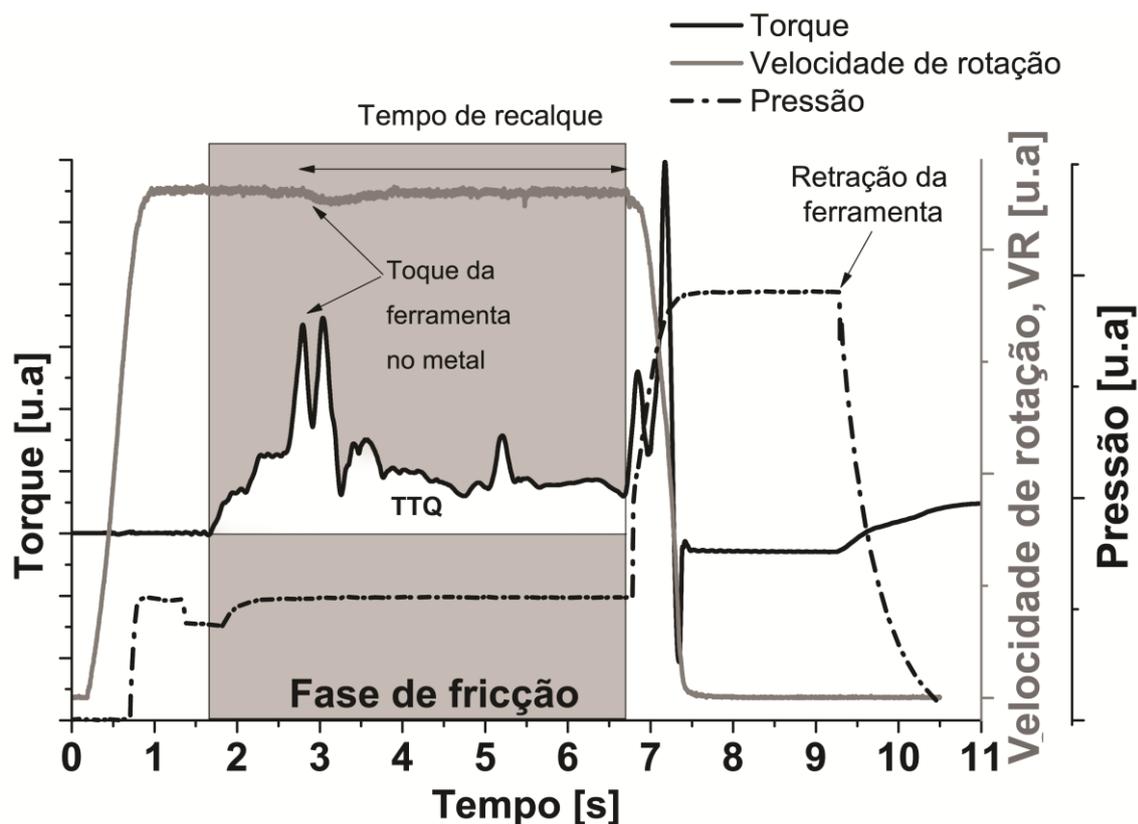


Figura 3.6 - Monitoramento de velocidade de rotação, pressão de união e torque, mostrando cálculo do torque total (TTQ) desenvolvido no processo através da integração da curva de torque em função do tempo na fase de fricção

Durante o tempo de recalque no processo F-ICJ, a ferramenta em rotação toca o componente metálico, o que causa aumento significativo de torque e aumento da temperatura do componente metálico (calor friccional). O início do tempo de recalque pode ser identificado pelos picos de torque mais altos durante a fase de fricção, que representam principalmente o torque da ferramenta no componente metálico. Ao final da fase de fricção, a pressão foi aumentada enquanto a rotação foi reduzida a zero para a consolidação da junta.

O trabalho mecânico é transformado em energia térmica por fricção, como explicado na Seção 2.1.3.1. Em processos de soldagem e na discussão dos resultados desta dissertação, o trabalho mecânico também é chamado de

aporte térmico (*energy input*), sendo representado pelo símbolo E_{work} . É possível estimar o trabalho mecânico (E_{work}) através da integração da curva de torque (M) em função do tempo (t), como representado na Equação (3.1).

$$E_{work} = \int_{t_1}^{t_2} M \cdot \omega dt \quad (3.1)$$

Na adaptação da Equação (3.1) para o processo F-ICJ, calcula-se a velocidade angular (ω) a partir da velocidade de rotação (média de VR no intervalo de tempo) e integra-se o torque (M) no intervalo do tempo de fricção (TF), onde a velocidade de rotação é constante, obtendo-se o torque total (TTQ, Figura 3.6) [12].

Assim, utilizando a Equação (3.2), pode-se estimar o trabalho mecânico (E_{work} , em Joules) gerado em cada condição do processo F-ICJ.

$$E_{work} = \int_0^{TF} \omega \cdot M dt = \omega \int_0^{TF} M dt = \omega \cdot TTQ = \frac{2 \cdot \pi \cdot VR}{60} \cdot TTQ \quad (3.2)$$

3.2.5.2 Monitoramento térmico

A câmera de medição térmica por radiação infravermelha foi focada na ferramenta durante o processo F-ICJ (Figura 3.7a). Após a retração da ferramenta, monitorou-se o resfriamento ao ar do rebite polimérico formado (Figura 3.7b). As áreas monitoradas em ambos os casos estão demarcadas com linhas tracejadas vermelhas no desenho esquemático da Figura 3.7.

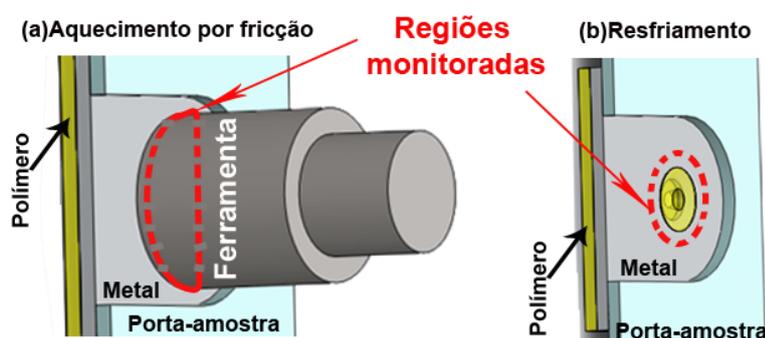


Figura 3.7 - Desenho esquemático das regiões focadas (demarcadas em vermelho) no monitoramento térmico com câmera de medição térmica por radiação infravermelha durante: (a) aquecimento por fricção e (b) resfriamento.

A primeira temperatura monitorada no rebite polimérico formado, logo após retração da ferramenta, foi utilizada como indicação do aporte térmico aplicado no rebite. As temperaturas monitoradas são menores que as temperaturas da interface entre polímero e ferramenta, porém seguem a mesma tendência do aporte térmico do processo.

A temperatura real da interface polímero-metal atingida pelo processo F-ICJ é difícil de ser monitorada devido à movimentação da ferramenta e amolecimento/fluxo do polímero. Modelos analíticos de transferência de calor ou sistemas termométricos remotos fogem do escopo deste trabalho devido à sua complexibilidade.

3.2.6 Caracterização molecular do PEI

O estudo da degradação do PEI durante o processo F-ICJ foi realizado através de ensaios de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria diferencial por varredura (DSC). Com o SEC foi possível avaliar o

tamanho das cadeias poliméricas, já o ensaio de FTIR identificou os grupos químicos presentes em cada condição e os ensaios de DSC avaliaram alterações na T_g do polímero.

3.2.6.1 Preparação das amostras

A caracterização molecular do PEI foi feita a partir de juntas microestruturais (Figura 3.3a). PEI afetado pelo processo (polímero constituinte da zona termomecanicamente afetada – ZTMA) foi retirado cuidadosamente de uma seção transversal da junta com um bisturi. Dependendo do aporte térmico do processo, se obtêm juntas com maior ou menor ZTMA (Figura 2.9). O tamanho da ZTMA de cada condição foi previamente determinado através de microscopia ótica (Seção 3.2.7.1), para que a extração apenas de PEI pertencente à ZTMA fosse efetuada para a caracterização molecular. Desta forma, apenas as regiões de ZTMA, demarcadas em cinza no desenho esquemático da Figura 3.8, foram removidas com bisturi, obtendo-se amostras na forma de lascas finas.

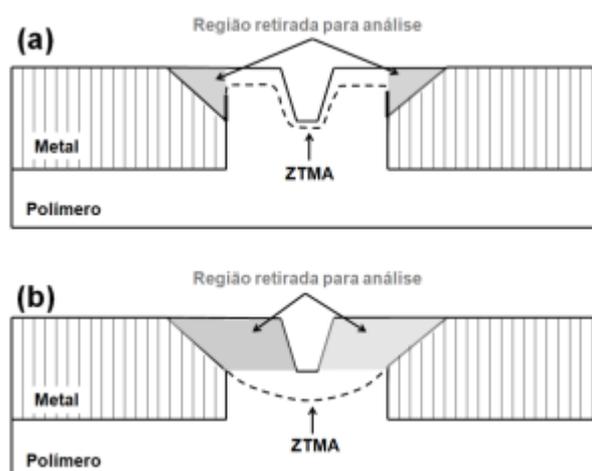


Figura 3.8 - Região removida com bisturi para análises físico-químicas de juntas de (a) baixo aporte térmico e (b) alto aporte térmico

A quantidade de material removido variou entre 12 mg e 30 mg, devido à diferença de volume de ZTMA de cada amostra. A quantidade reduzida de material para algumas condições limitou os ensaios de caracterização molecular. Assim, optou-se por uma estratégia de investigação combinando ensaios não destrutivos como Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e ensaios com baixo consumo de material, como cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.2.6.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises foram realizadas em um equipamento de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) da Malvern (Inglaterra) modelo Viscotek HT-GPC, acoplado a um detector de índice de refração e utilizando três colunas HT - 806M e uma pré-coluna. Utilizou-se 200 μL de solução de PEI em triclorobenzeno (TCB) com concentração de 2 mg L^{-1} . As análises foram realizadas a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} . Utilizou-se uma curva de calibração construída a partir padrões de poliestireno monodisperso com massas molares entre 845 g mol^{-1} a $1.900.000 \text{ g mol}^{-1}$. Os dados obtidos foram tratados utilizando o software OMNISEC. Uma esquematização da curva de calibração, linha de base e limites utilizados pode ser visualizado na Figura 3.9.

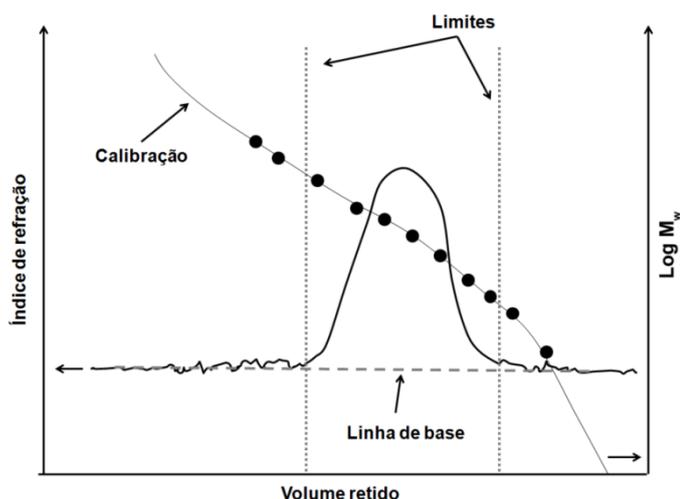


Figura 3.9 - Curva de distribuição de massa molar mostrando curva de calibração e tratamento dos dados com definição da linha de base e dos limites calculados no software OMNISEC.

Cada ponto preto da curva de calibração representa um padrão de poliestireno monodisperso. Para uma correlação correta entre índice de refração e a massa molar, os limites estipulados devem estar dentro da faixa de calibração. A linha de base e os limites são importantes nos cálculos de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersividade (M_w/M_n).

3.2.6.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A procura de sinais de degradação termomecânica no polímero foi realizada através de FTIR para investigar a presença de produtos típicos de degradação do PEI. Os ensaios foram realizados em um equipamento Varian 640-IR da Agilent Technologies (EUA), com acessório de refletância total atenuada (ATR). As amostras de PEI em lascas foram pressionadas contra um cristal para garantir máximo contato. Este acessório foi adotado para manter o

caminho ótico constante e garantir que a absorvância seja proporcional à concentração do grupo químico analisado. Os espectros foram obtidos utilizando uma resolução de 4 cm^{-1} , com 64 varreduras em um intervalo de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

A medição das alturas de bandas é dependente da linha de base do espectro, definida pelo operador. Neste estudo, a linha de base foi estipulada entre os valores mínimos de cada banda de interesse. Estes valores foram constantes para cada banda em todos os espectros (λ fixo - Figura 3.10). Um exemplo de definição das linhas de base é mostrado na Figura 3.10.

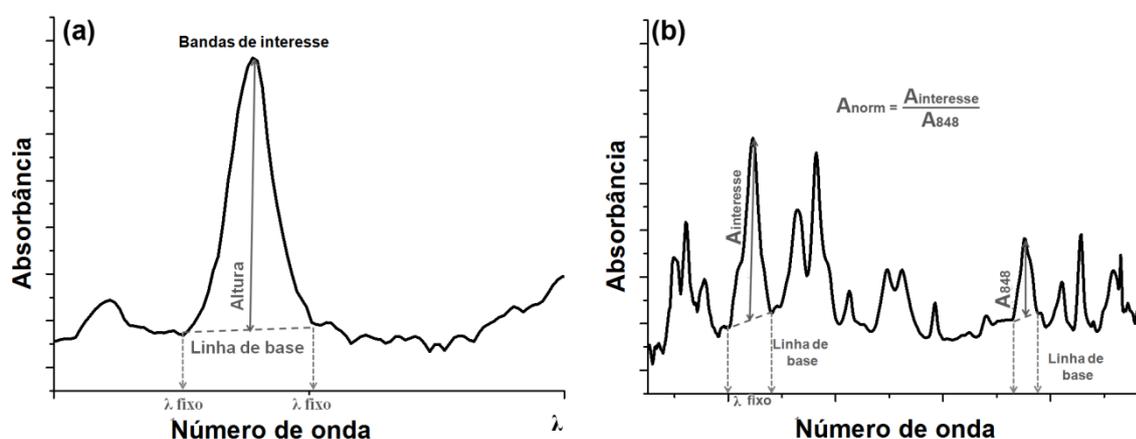


Figura 3.10 - Exemplo esquemático da (a) determinação da linha de base para medição das alturas das bandas de interesse e (b) cálculo da altura normalizada nos espectrogramas de FTIR.

Para comparar a intensidade das bandas de interesse foi necessário normalizar a altura das bandas de interesse ($A_{\text{interesse}}$) pela altura da banda do grupo termicamente estável (A_{848}), a banda em 848 cm^{-1} . Esta banda é gerada pelo dobramento fora do plano de C-H de anel aromático [76,108]. A normalização foi feita como mostra a Equação (3.3).

$$A_{\text{norm}} = \frac{A_{\text{interesse}}}{A_{848}} \quad (3.3)$$

3.2.6.4 Calorimetria diferencial por varredura (DSC)

Ensaio de calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry* - DSC) foram realizados em um equipamento Q2000 da TA Instruments (EUA). Utilizou-se atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL min^{-1}) com taxas de aquecimento e resfriamento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para estudar mudanças na temperatura de transição vítrea devido à possível degradação do PEI. As medições foram efetuadas com amostras de massa de $5,00 \pm 0,10 \text{ mg}$.

A sequência de aquecimento/resfriamento adotada no ensaio é mostrada a seguir:

- *Equilíbrio a 30°C*
- *1º aquecimento: Rampa 20°C/min até 250°C*
- *Isoterma por 3 minutos*
- *1º resfriamento: Rampa 20°C/min até 30°C*
- *2º aquecimento: Rampa 20°C/min até 250°C*
- *2º resfriamento: Rampa 20°C/min até 30°C*

A temperatura de transição vítrea do polímero foi definida com base na norma ASTM E – 1356-08 [117], e usando o software TA Instrumental Universal Analysis 2000. Considerou-se a meia altura das tangentes ($T_g \text{ mid}$). A linearidade da derivada da curva de fluxo de calor em relação ao tempo foi utilizada para padronização do método de determinação das retas tangentes, como pode ser visualizado na Figura 3.11.

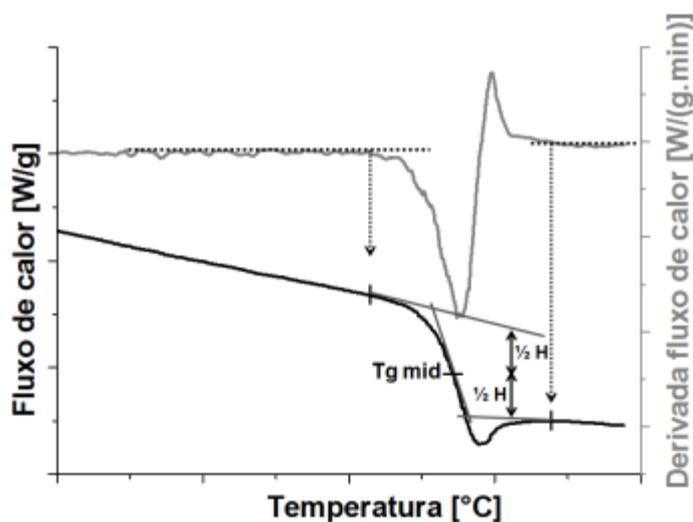


Figura 3.11: - Cálculo da temperatura de transição vítrea considerando a meia altura das retas tangentes ($T_g \text{ mid}$) e a linearidade da derivada da curva de fluxo de calor em relação ao tempo.

Este estudo utilizou as medidas da T_g do segundo aquecimento para as análises estatísticas dos efeitos dos parâmetros de processo sobre a degradação do PEI, como explicado na Seção 2.3.3.

3.2.7 Análises microestruturais

3.2.7.1 Microscopia ótica

O estudo da microestrutura do PEI foi realizado através de visualização da seção transversal das juntas em microscópio ótico. Para isso, juntas microestruturais (Figura 3.3a) foram cortadas próximas ao seu centro, embutidas, lixadas e polidas buscando-se atingir o centro da junta. Através das micrografias foi possível medir as áreas da ZTMA e de poros das juntas F-ICJ (Figura 3.12). A medição destas áreas foi feita utilizando o software ImageJ.

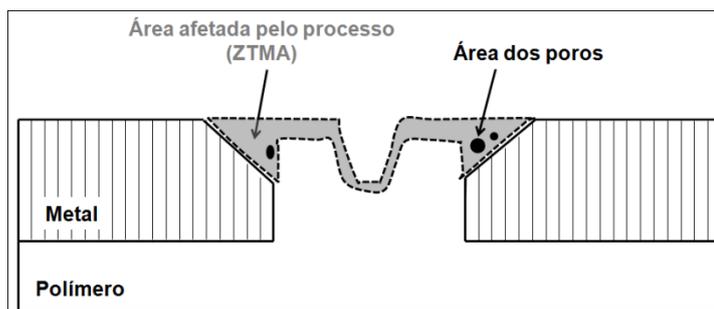


Figura 3.12: - Representação esquemática mostrando a seção transversal das juntas onde a área afetada pelo processo (ZTMA) e a área dos poros foram medidas com software ImageJ.

3.2.7.2 Ensaio de microdureza

As propriedades mecânicas locais foram obtidas através de microdureza Vickers, baseando-se na norma ASTM E384-10e1 [118]. O equipamento utilizado é um microdurômetro ZHV, da Zwick-Roell (Alemanha). Perfis de microdureza foram traçados ao longo do polímero, como pode ser visualizado no desenho da Figura 3.13, a fim de investigar a extensão das zonas microestruturais criadas nas juntas. Utilizou-se carga de 0,05 HV (0,495 N) com tempo de indentação de 15 segundos. A distância entre indentações adotada foi de 200 μm , suficiente para evitar a sobreposição das zonas deformadas plasticamente de cada indentação.

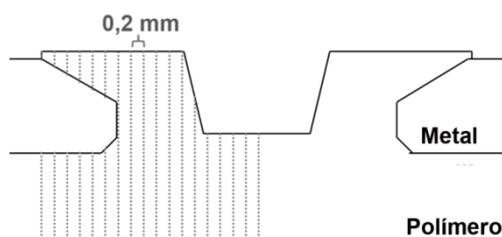


Figura 3.13 - Perfis de microdureza Vickers adotados para construção de mapa de distribuição de microdureza de uma junta F-ICJ.

Mapas de distribuição de microdureza (Figura 3.13) foram feitos em condições selecionadas de alto (Cond H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169$ J) e baixo aporte térmico (Cond E – $E_{\text{work}} = 461 \pm 81$ J) para observação das zonas microestruturais de tais juntas.

3.2.8 Análises mecânicas *quasi-estáticas*

A resistência mecânica *quasi-estática* das juntas foi avaliada por meio de ensaios de cisalhamento de junta sobreposta simples (*single lap shear testing*) e de tração da cabeça do rebite (*cross tensile testing*). O ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas (CJS) utilizou amostras de geometria apresentada na Figura 3.3b. Elas foram ensaiadas em máquina universal de ensaios mecânicos (Zwick-Roell 1478) com base na norma ASTM D5961 [119]. Utilizou-se velocidade de travessa de 2 mm/min e os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. O sistema de garras foi alinhado ao eixo longitudinal das amostras.

O ensaio de tração da cabeça do rebite (TCR), citado na Seção 2.1.3.4, solicita principalmente a cabeça do rebite da junta sobreposta. A geometria das amostras é apresentada na Figura 3.3c. O ensaio foi realizado utilizando máquina universal de ensaios mecânicos Zwick-Roell 1478. Adotou-se velocidades de travessa de 2 mm/min e temperatura ambiente. O procedimento foi baseado na norma DIN ISO 14272 [120].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Monitoramento do processo

Os parâmetros de processo foram monitorados durante a produção das juntas por F-ICJ para melhor compreensão do processo e cálculo do aporte térmico. A Figura 4.1 apresenta curvas típicas da velocidade de rotação (curva vermelha com círculos), pressões desenvolvidas (curva azul com triângulos) e o torque gerado pela rotação da ferramenta em contato com a junta (curva preta contínua).

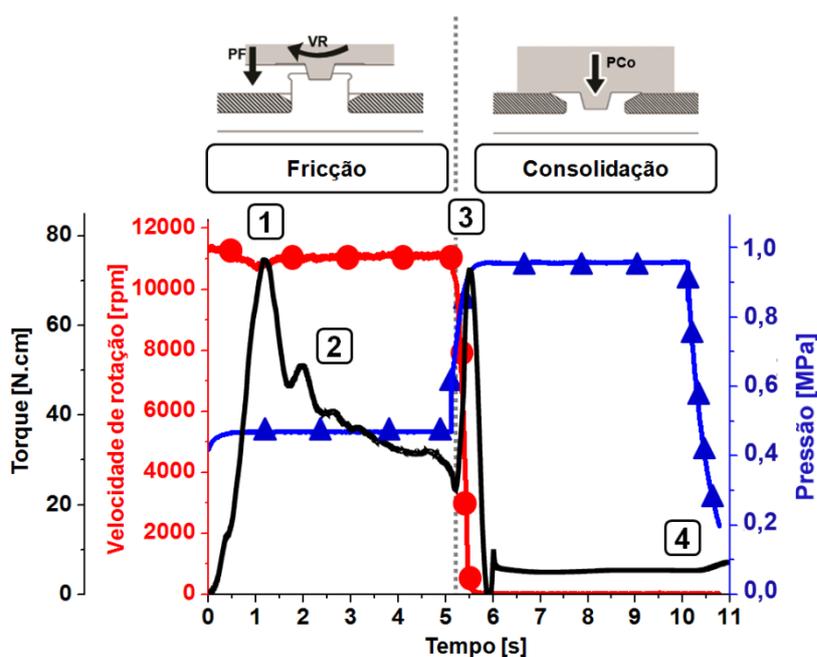


Figura 4.1 - Curvas típicas do monitoramento de torque (linha preta contínua), velocidade de rotação da ferramenta (vermelho com círculos) e pressão (azul com triângulos) do processo F-ICJ. Produção de uma junta da Cond P: VR: 12000 rpm; TF: 5000 ms; TC: 5000 ms; PC: 1 MPa; PF: 0,5 MPa)

Durante a fase de fricção a velocidade de rotação (curva vermelha com círculos) é constante a uma determinada pressão de fricção. A curva de pressão (curva azul com triângulos) possui um menor nível de pressão durante a fase de fricção e maior nível de pressão na fase de consolidação. A curva de torque (preta contínua) apresenta vários picos que correspondem principalmente ao toque da ferramenta com o componente metálico da junta (durante o tempo de recalque). O primeiro pico de torque ocorre quando a ferramenta toca o componente metálico. Há diminuição de torque com o tempo, pois as condições de deslizamento entre as superfícies mudam com o tempo de ensaio. Durante a fase de fricção, há geração de calor por aquecimento viscoso e certo aquecimento devido ao contato entre ferramenta e componente metálico. A fase de consolidação começa com a diminuição da rotação e aumento da pressão (pressão de consolidação, PC), responsável pelo resfriamento do polímero sob pressão.

4.1.1 Aporte térmico em união F-ICJ

Como citado na Seção 3.2.5.1, é possível usar a Equação (3.2) para estimar o trabalho mecânico (E_{work}), ou aporte térmico (*energy input*), necessário para produção de uma junta a partir das curvas de torque em função do tempo. O aporte térmico, uma das respostas avaliadas no projeto de experimento fatorial fracionário, representa a energia dispensada pelo motor em rotação que pode ser transformada em calor friccional. Pela Equação (3.2), vê-se que o aporte térmico não foi calculado considerando a fase de consolidação. Assim, os parâmetros de consolidação não influenciam o aporte térmico gerado pelo processo F-ICJ. Quando dois fatores de um projeto fatorial fracionário não são relevantes para uma determinada resposta, o projeto pode ser reavaliado como um fatorial completo com o dobro de réplicas [114]. Assim, ao eliminar os dois fatores da fase de consolidação (PCo e TCo), o projeto fatorial fracionário 2^{5-1} se torna um fatorial completo 2^3 , com 8 condições e seis

réplicas. Este novo projeto criado, que é estatisticamente mais robusto, avalia apenas a relevância de VR, TF e PF na geração de calor por fricção. A Figura 4.2 apresenta as médias e respectivos desvios padrão do aporte térmico, calculados de acordo com a Equação (3.2) para cada condição de processamento das juntas. Nestes experimentos o aporte térmico variou entre 354 ± 77 J (Cond AT1) e 2005 ± 313 J (Cond AT8).

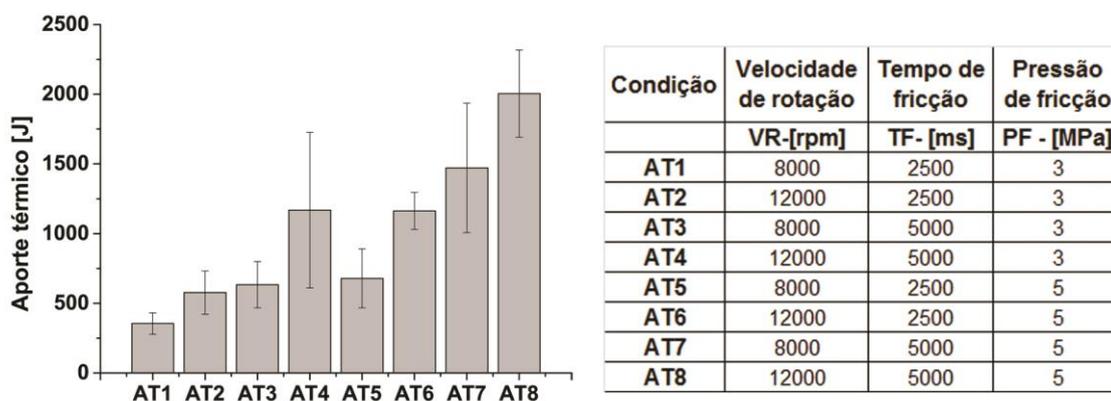


Figura 4.2 - Aporte térmico desenvolvido pelo processo F-ICJ obtido através da Equação (3.2 e condições do fatorial completo $2^3 = 8$ com seis réplicas

Utilizando um projeto de experimento fatorial completo, foi possível estimar um modelo estatístico que determina o aporte térmico produzido a partir dos parâmetros do processo da fase de fricção. O modelo proposto, juntamente com a análise dos resíduos, é mostrado no APÊNDICE B. Este modelo possui alto poder de explicação da variação de aporte térmico ($R^2(\text{ajust}) = 79,2\%$), mostrando que os parâmetros de processo da fase de fricção afetam diretamente a geração de calor por fricção. O objetivo do modelo é analisar a importância de cada parâmetro na geração de calor por fricção, uma vez que o aporte térmico fornecido pelo processo pode influenciar a degradação polimérica. Isto foi realizado por meio do uso do diagrama de Pareto (Figura 4.3). O efeito padronizado apresentado neste tipo de gráfico é calculado dividindo-se o coeficiente de cada fator do modelo pelo seu

respectivo erro [114]. Os parâmetros de processo com efeito padronizado maior que 2,021 (calculado a partir de um nível de confiança de 95%, linha vertical vermelha na Figura 4.3) exercem influência estatisticamente relevante sobre a resposta analisada.

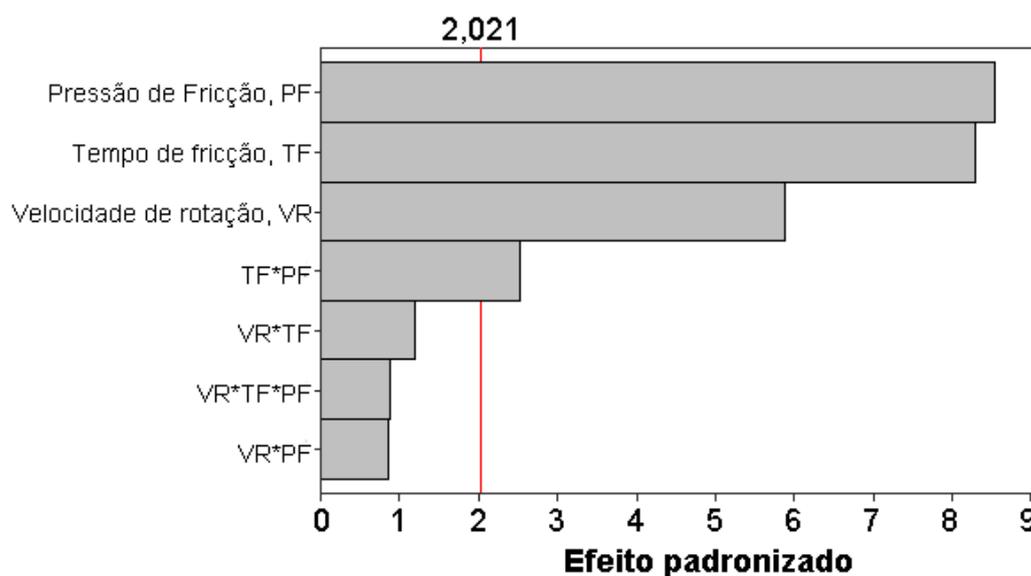


Figura 4.3 - Diagrama Pareto para o efeito padronizado do aporte térmico do processo F-ICJ.

O fator mais importante para a geração de calor é a pressão de fricção (PF), seguido por tempo de fricção (TF) e velocidade de rotação (VR). Além disso, a interação TF*PF é relevante no aporte térmico do processo. Para entender por que os parâmetros de fricção e as interações são significantes é preciso saber como o nível de cada parâmetro afeta o aporte térmico.

O gráfico “média das médias”, do inglês *mean of means* (Figura 4.4) compara a média aritmética da resposta aporte térmico, para níveis máximos e mínimos dos fatores, com a média aritmética total de todas as amostras. Assim, é possível perceber que maiores níveis de PF, TF e VR geram os maiores aportes térmicos.

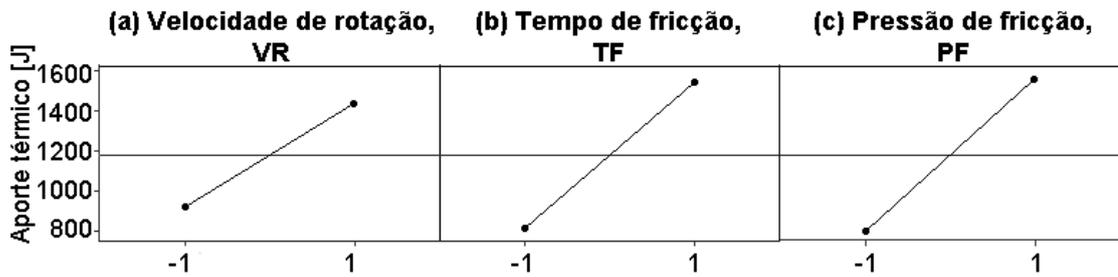


Figura 4.4 - Efeito dos parâmetros de processo sobre o aporte térmico médio do processo F-ICJ (a) VR; (b) TF e (c) PF

Altos valores de VR, TF, PF geram alto aporte térmico (E_{work}) pois, como visto na Equação (3.2) da Seção 3.2.5, o valor de E_{work} é diretamente proporcional à VR e ao torque total (TTQ) desenvolvido no processo. O TTQ é a integração da curva de torque do tempo zero ao tempo TF, o que explica a influência positiva desse fator. Além disso, quanto maior a PF, maior o torque necessário para rotacionar a ferramenta, pois maior o contato com a superfície polimérica.

Como mostrado no diagrama de Pareto, a interação TF*PF possui relevância no aporte térmico do processo. O gráfico de interações (Figura 4.5) é útil para entender a importância da interação. Na construção deste gráfico, variam-se simultaneamente dois fatores e analisa-se o comportamento da resposta.

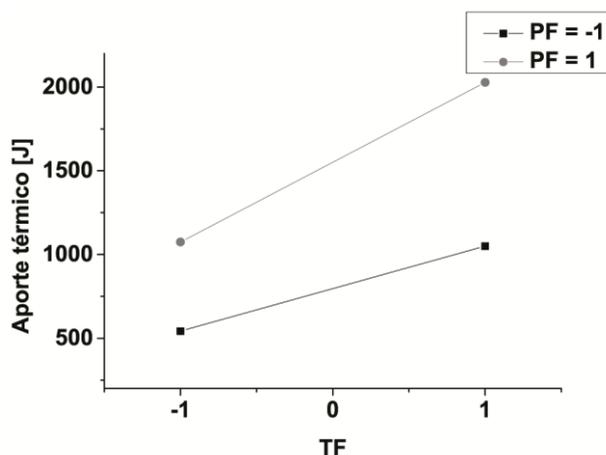


Figura 4.5 - Gráfico da interação de fatores TF*PF para o aporte térmico do processo F-ICJ.

Na interação TF*PF (Figura 4.5), para maiores níveis de PF (curva com círculos cinza), o aumento de TF gera maior aumento no aporte térmico (maior inclinação da curva). Ou seja, o aumento na pressão é mais significativo para o aporte térmico quando há mais tempo para ocorrer fricção, provavelmente devido ao maior tempo de recalque. Quando se aplica maior PF, a ferramenta avança e toca o componente metálico mais rapidamente. A rotação da ferramenta em contato com o metal por um tempo maior exige aporte térmico ou trabalho mecânico (E_{work}) maior. Assume-se que o calor fornecido ao componente metálico devido à este contato com a ferramenta pode diminuir a taxa de resfriamento do rebite polimérico, sendo importante para consolidação da junta.

4.1.2 Histórico térmico

O processo F-ICJ foi monitorado com uma câmera de radiação no infravermelho a fim de avaliar a influência dos parâmetros de processo na temperatura atingida nas juntas, como descrito na Seção 3.2.5.2. As Figura

4.6a-b apresentam imagens geradas pela câmera de infravermelho com as máximas temperaturas monitoradas na ferramenta e no rebite polimérico, respectivamente. A Figura 4.6c mostra um ciclo completo de união, obtido a partir do monitoramento das temperaturas máximas nas regiões mostradas nas Figura 4.6 a- b.

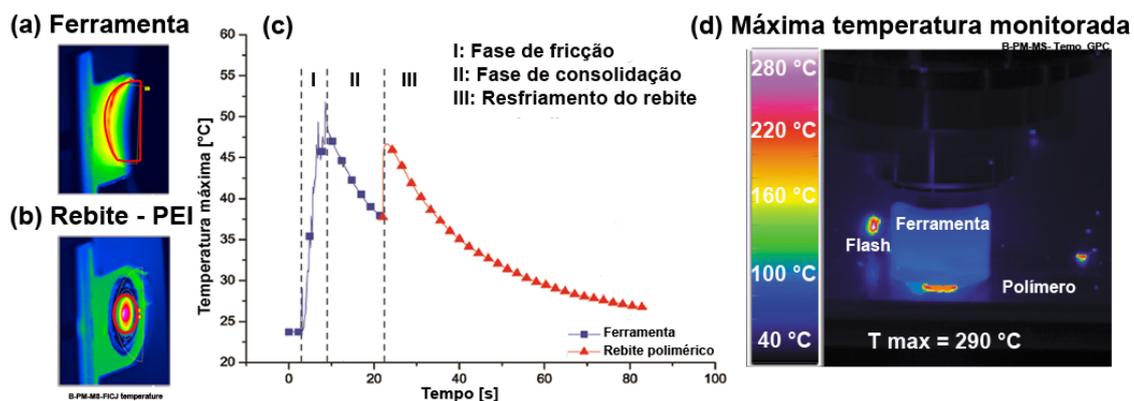


Figura 4.6 - Monitoramento térmico da técnica F-ICJ mostrando imagens geradas pela câmera de infravermelho com as máximas temperaturas monitoradas na (a) ferramenta e no (b) rebite polimérico formado e em (c) um ciclo completo de união. Junta produzida por VR = 10000 rpm, PF = 0,4 MPa, TF = 2,5 s, PC = 0,8 MPa, TC = 12,5 s, (d) temperatura máxima monitorada durante o processo evidenciando as altas temperaturas do polímero

Os valores de temperatura monitorados são baixos, porém, eles estão diretamente relacionados com a temperatura de interesse, a temperatura da interface polímero e ferramenta. O monitoramento da temperatura da ferramenta durante o processo foi uma solução adotada para avaliar qualitativamente a geração de calor durante a fase de fricção. Ao observar a Figura 4.6c, percebe-se que a temperatura da superfície da ferramenta aumenta rapidamente durante a fase de fricção, uma vez que o calor gerado por atrito na interface polímero-metal é transferido para a ferramenta. Na fase

de consolidação, observa-se a diminuição da temperatura da superfície da ferramenta, já que não houve considerável geração de calor nesta fase.

Durante a fase de fricção, foram monitoradas temperaturas próximas a 300 °C no material polimérico que foi expelido durante o processo (Figura 4.6d). Abibe [12], ao unir PEI/alumínio por F-ICJ utilizando parâmetros de processo de VR = 7500 rpm, PF = 0,45 MPa, TF = 2500 ms, PC = 1 MPa, TC = 5000 ms, monitorou temperaturas de 385 °C no rebite polimérico ao final da fase de fricção. Grande parte do calor é gerado durante o tempo de recalque, quando a ferramenta toca a superfície do componente metálico e cisalha o polímero plastificado. O calor gerado pelo atrito entre ferramenta e alumínio pode ser transferido para o rebite plástico e também pode reduzir a difusão de calor do rebite para o componente metálico [12]. Porém no atual estado da arte, não se conhece ao certo o percentual de contribuição da interação entre ferramenta e parte metálica. Estudos aprofundados são necessários para quantificar tal contribuição. Entretanto, Abibe [12] demonstrou que o volume alterado pelo processo na microestrutura do alumínio é muito pequeno, um sinal de que o calor friccional e deformação oriundos do contato com a ferramenta foram limitados, na faixa de parâmetros de união, que foram as mesmas do trabalho atual.

Após a retração da ferramenta, monitorou-se o resfriamento do rebite polimérico (curva vermelha com triângulos, Figura 4.6c). Na Figura 4.7 são apresentadas as médias, para três réplicas, das temperaturas máximas obtidas no rebite após a retração da ferramenta. As temperaturas médias variaram entre 43 ± 4 °C (Cond E) e 95 ± 9 °C (Cond P). Neste caso, como os fatores de consolidação exercem influência na temperatura do rebite, as médias foram obtidas a partir do projeto fatorial fracionário original. Essas temperaturas são um indicador do aporte térmico aplicado diretamente ao rebite polimérico. Isso pode ser confirmado através da boa correlação ($R^2(\text{ajust}) = 88\%$) entre aporte térmico aplicado no processo e a temperatura monitorada no rebite polimérico após retração da ferramenta, como pode ser visualizado na Figura 4.8.

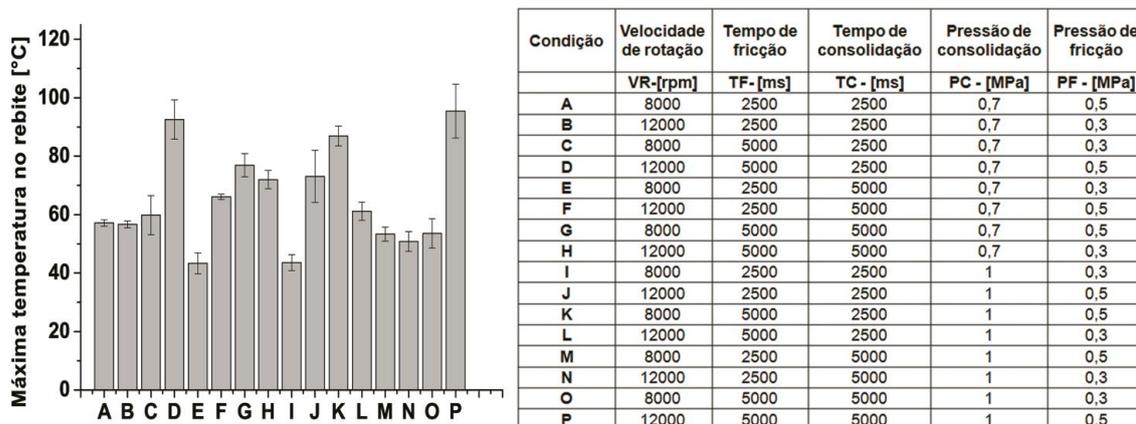


Figura 4.7: Média das máximas temperaturas monitoradas no rebite polimérico após retração da ferramenta para cada condição

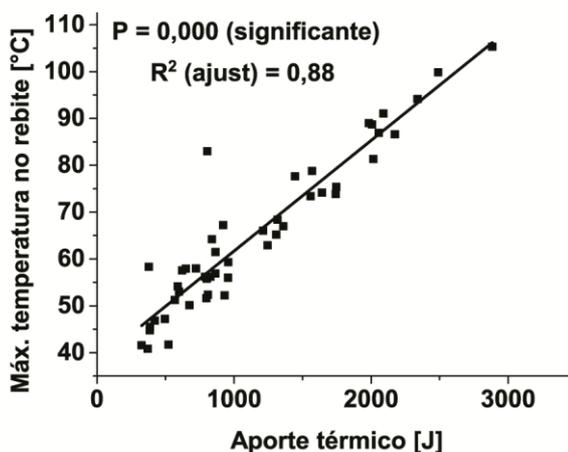


Figura 4.8 - Correlação entre aporte térmico realizado no processo F-ICJ e a máxima temperatura no rebite após retração da ferramenta.

Observa-se que existe dependência linear entre o aporte térmico e a temperatura do rebite. Este resultado reforça a eficácia da utilização da câmera de radiação infravermelho como ferramenta para avaliar o calor transferido ao polímero pelo processo F-ICJ. Resultados de modelamento estatístico da temperatura do rebite, que podem ser visualizados no Apêndice C, foram muito semelhantes aos apresentados na Seção 4.1.1 de aporte térmico.

4.2 Alterações moleculares do PEI

Esta seção traz informações de como o calor friccional e o cisalhamento do processo F-ICJ afetam a estrutura molecular do PEI. Buscou-se avaliar a ocorrência de degradação polimérica e entender como ela ocorre através de mudanças na estrutura química do PEI. Além disso, avaliou-se a influência de cada parâmetro de processo em propriedades relacionadas à degradação polimérica através de um modelo estatístico.

4.2.1 Distribuição de massa molar

A Figura 4.9 mostra a distribuição de massa molar (DMM) obtida por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) do material de base e de PEI retirado de três juntas produzidas com diferentes aportes térmicos: baixo (Cond E com $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J), médio (Cond F com $E_{\text{work}} = 1293 \pm 74$ J) e alto (Cond P com $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421$ J). A partir da DMM foram obtidos os valores de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersividade (M_w/M_n). Estes valores, para todas as condições estão contidos no Apêndice D.

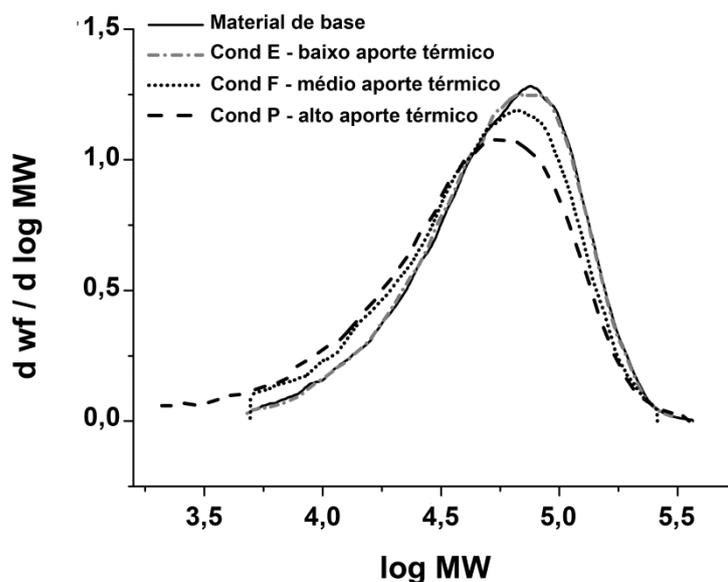


Figura 4.9 - Curvas de distribuição de massa molar do material de base (linha preta) e de PEI retirado de juntas com baixo (Cond E com $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J), médio (Cond F com $E_{\text{work}} = 1293 \pm 74$ J) e alto (Cond P com $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421$ J) aporte térmico

PEI de juntas produzidas com baixo aporte térmico (Cond E – curva traço-ponto) tem DMM bem próxima do polímero material de base (curva contínua). PEI processado por alto aporte térmico (Cond P – curva tracejada) possui DMM mais larga e deslocada para menores valores de massa molar (MM). O alargamento da curva ou aumento da polidispersividade indica que se formaram cadeias de tamanhos diferentes. O deslocamento da curva para menores MM é um indicativo de cisão de cadeia. O PEI processado na condição de médio aporte térmico (Cond F, curva com pontos) apresentou comportamento intermediário.

A Figura 4.10 mostra a correlação entre os valores de M_n , M_w e polidispersividade e o aporte térmico para as condições de processamento listadas na Tabela 3.4. Cada ponto do gráfico corresponde a uma réplica das 16 condições do projeto fatorial fracionário 2^{5-1} .

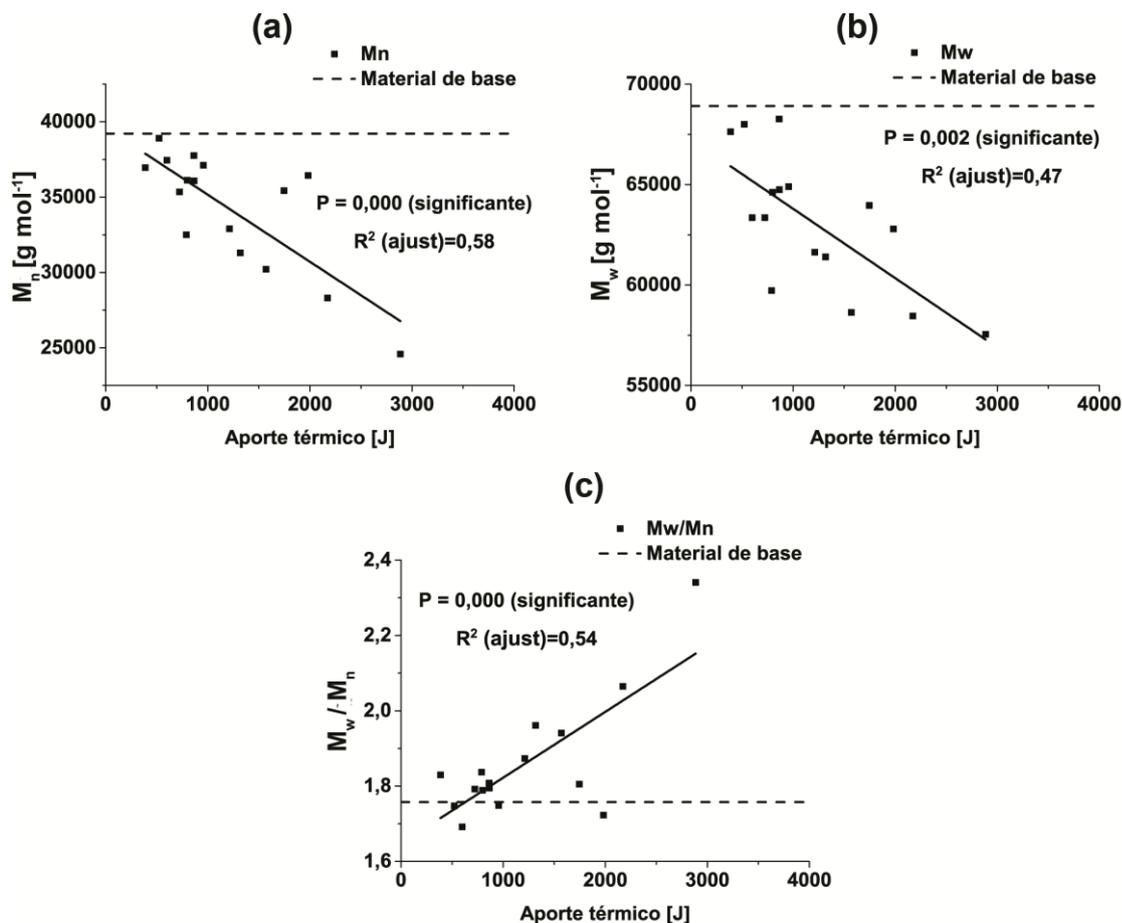


Figura 4.10 - Correlação entre os valores de (a) M_n , (b) M_w e (c) polidispersividade (M_w/M_n) do PEI nas juntas e os valores de aporte térmico do processo F-ICJ (condições listadas na Tabela 3.4). As linhas pontilhadas horizontais mostram o valor da propriedade para o material de base

O objetivo desta análise, com construção de um modelo linear, é facilitar a observação de uma tendência de comportamento. Através do valor de P , (teste F da ANOVA com nível de confiança de 95%, Seção 3.2.4) percebe-se que o nível de aporte térmico afeta significativamente a MM do PEI.

Há tendência de aumento de M_w/M_n e diminuição de M_n e M_w com aumento do aporte térmico do processo. Assim, o processo F-ICJ altera a estrutura molecular do PEI. A extensão desta alteração depende do aporte térmico do processo, que determina a temperatura e o cisalhamento impostos

ao polímero. Ou seja, quanto maior o aporte térmico do processo, maior a taxa de cisalhamento imposta pela rotação da ferramenta e mais calor é gerado por fricção, causando maior degradação polimérica. O comportamento dos valores de M_n do gráfico “média das médias” da Figura 4.11 é semelhante ao do aporte térmico (Figura 4.4). Maiores níveis de VR, PF e TF, além de gerar maior calor por fricção, também causam maior redução de M_n , ou seja, maior degradação do PEI. Os parâmetros de consolidação, PCo e TCo, não exercem efeito significativo na variação de M_n do PEI, pois não geram calor ou deformação.

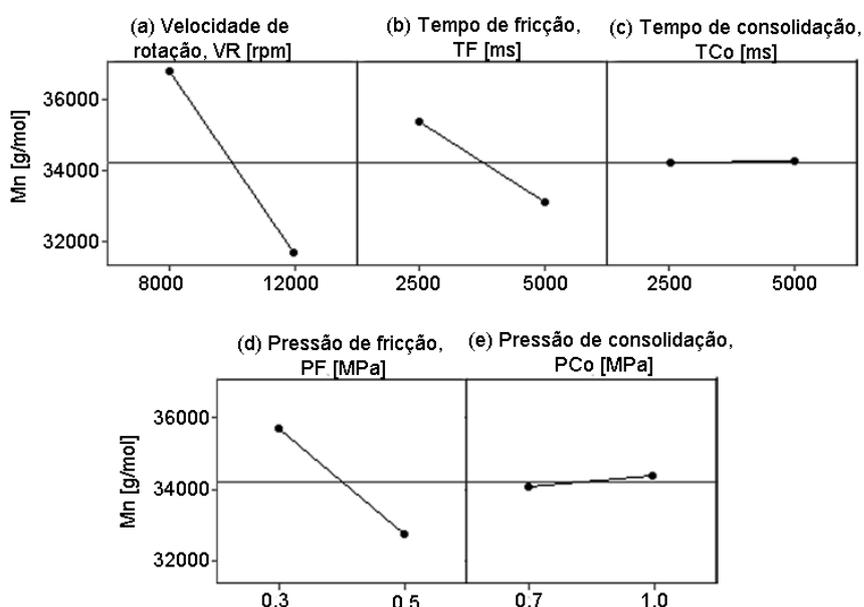


Figura 4.11 - Efeito dos parâmetros de processo na M_n do PEI nas juntas.

A redução de M_n indica cisão de cadeia. Para avaliar se este mecanismo de degradação é dependente da massa molar (MM) do PEI, utilizou-se a função de distribuição de cisão de cadeia (*chain scission distribution function* - CSDF). Esta função, descrita na Seção 2.3.1, foi aplicada para amostras de PEI retiradas de juntas produzidas em três condições de processamento com baixo, médio e alto aporte térmico (Figura 4.12).

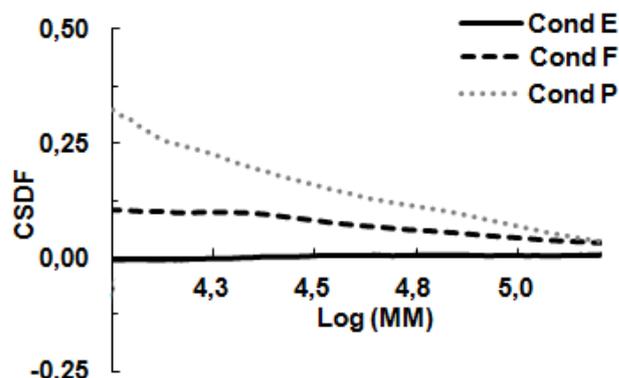


Figura 4.12 - Curvas de CSDF para o PEI nas juntas produzidas nas condições de baixo (Cond E com = 462 ± 81 J), médio (Cond F com = 1293 ± 74 J) e alto (Cond P com = 2427 ± 421 J) aporte térmico

A condição E (baixo aporte térmico) apresentou distribuição de cisão de cadeia (CSDF) praticamente nula em todo o intervalo de valores de MM, o que significa que não houve degradação significativa. A condição P, com alto aporte térmico, apresentou valores positivos de CSDF e com declividade negativa da curva. A condição F, com médio aporte térmico, apresentou a mesma tendência que a condição P, porém, de forma menos acentuada. O comportamento das curvas de CSDF das amostras unidas nas condições F e P sugere que o mecanismo degradativo dominante no processo de F-ICJ do PEI é o de cisão de cadeias (valores positivos). Além disso, a degradação não é aleatória, mas sim função da MM (curvas com declividades não nulas) [104]. Neste caso, a variação de MM na fração mássica de baixa MM foi maior que a variação de MM na fração mássica de alta MM, evidenciado pela declividade negativa dessas curvas. Em outras palavras, a degradação gera maior quantidade de cadeias pequenas do que destrói cadeias grandes (Seção 2.3.1).

Visando-se determinar o mecanismo dominante de cisão de cadeias preferencial (cisão dependente da massa molar, cisão de fins de cadeias ou cisões múltiplas) evidenciado pela curva de CSDF plotou-se a Figura 4.13. A figura é construída a partir dos dados de MM obtidos no SEC. Este gráfico mostra a porcentagem de moléculas (eixo y) com determinada MM (eixo x) do

material de base e do PEI processado na Cond P, de maior aporte térmico. Observa-se que há diminuição na quantidade de moléculas de alta MM (entre 50.000 e 200.000 g mol^{-1}) e criação de cadeias muito pequenas, com MM entre 2.000 g mol^{-1} e 5.000 g mol^{-1} .

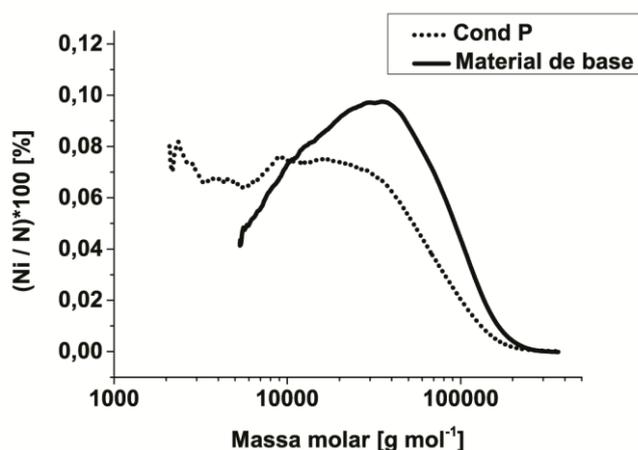


Figura 4.13 - Distribuição de massa molar na forma porcentagem de moléculas em função da massa molar, comparando o material de base com uma condição de alto aporte térmico (Cond P, com $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421 \text{ J}$).

Portanto o mecanismo de cisões múltiplas (Seção 2.3.1) parece explicar o resultado observado na Figura 4.13. Neste mecanismo, quando as cadeias sofrem a primeira cisão, os fragmentos formados continuam a quebrar dando origem a cadeias menores do que as cadeias originais (menor que 5.000 g mol^{-1}). Tal mecanismo foi observado em hidrólise enzimática de um polissacarídeo [98] e degradação mecânica de PS [102].

O comportamento degradativo por cisão de cadeias do PEI unido por F-ICJ parece diferir da degradação termomecânica de poliolefinas em extrusora. Na extrusão de poliolefinas como polipropileno (PP), há quebra preferencial das cadeias maiores em seu centro, como descrito pela teoria de Bueche [91]. Este mecanismo de degradação gera curvas de SEC com DMM mais estreitas e deslocadas para baixas MM, e curvas de CSDF com declividades positivas [92,104,121]. No caso da degradação termomecânica do PEI no F-ICJ são

observadas curvas de SEC com DMM mais largas e deslocadas para baixas MM. Resultados semelhantes também foram observados em outros processos de união de PEI por fricção [76]. Além disso, as curvas de CSDF apresentaram declividade negativa, indicando maior formação de cadeias pequenas que diminuição de cadeias grandes. Isto sugere ocorrência de cisões múltiplas de cadeias durante a geração de calor por fricção. Esta diferença de mecanismo de degradação termomecânica pode estar relacionada com as diferenças nas estruturas químicas de PEI e PP. Enquanto poliolefinas são sintetizadas por polimerização em cadeia, com monômeros simples, o PEI possui polimerização em etapas (policondensação) [68] com grupos químicos complexos de reatividade diferentes. Após a primeira cisão, podem se formar pontas que induzam cisões subsequentes.

4.2.2 Alterações na estrutura química do PEI

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para evidenciar reações características da degradação do PEI. A Figura 4.14 apresenta o espectro característico do PEI do material de base comparado ao espectro de PEI retirado de uma junta produzida pela Cond P, de alto aporte térmico.

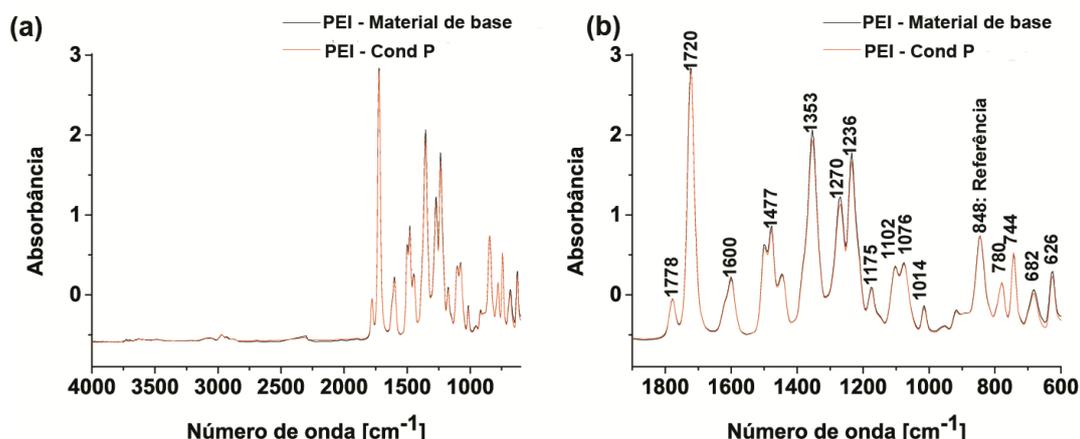
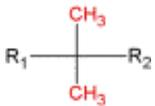
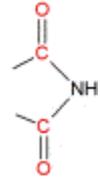
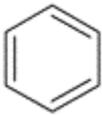
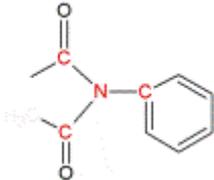
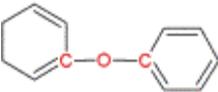
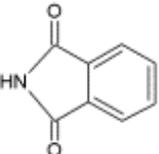


Figura 4.14: - Espectro de FTIR do PEI do material de base e de PEI retirado de junta de alto aporte térmico (Cond P, com $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421$ J): (a) espectro completo (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) e (b) detalhe da região do espectro de 1900 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

Cada banda marcada na Figura 4.14 é característica de um grupo químico na estrutura molecular do PEI (Tabela 4.1). O espectro do PEI retirado das juntas das condições de A a P são apresentados no Apêndice E. Como explicado na Seção 2.3.2, a degradação de PEI gera bandas sobrepostas a bandas já existentes no polímero não processado (ver Tabela 2.4). Assim, o estudo da degradação por FTIR é feito através da altura normalizada de bandas de interesse, como explicado na Seção 3.2.6.3 usando a Equação (3.3).

Tabela 4.1 - Correlação entre número de onda das bandas e os grupos químicos de PEI

Bandas [cm ⁻¹]	Grupos químicos		Vibração	Referências
3700 - 3600	Hidroxila	-OH	Alongamento	[122,123]
	Amina	-NH	Alongamento	[123,124]
3076	Anel aromático		Alongamento	[122-125]
2970	Propilideno		Alongamento assimétrico	[73,123,125]
2874	Propilideno		Alongamento simétrico	
1778	Carbonila de imida		Alongamento simétrico	[108,122-132]
1722	Carbonila de imida		Alongamento assimétrico	
1600	Alceno de anel aromático			[123,128]
1500	Anel aromático			[129,133]
1477	Anel aromático			[123]
1353	Ligação imida		Alongamento	[108,125,127, 128,130]
1270 - 1014	Éter			[73,122,125, 128-130]
848	Anel aromático		Dobramento fora do plano	[73,108,122,128]
744	Anel de ftalimida			[108,125,134]

Ao calcular a altura normalizada (A_{norm} , Equação (3.3)) das bandas assinaladas na Figura 4.14b dos espectros das condições A à P, obtêm-se valores semelhantes às A_{norm} encontradas no espectro do material de base. Estes valores são apresentados no Apêndice E. As bandas que apresentaram maior redução de A_{norm} , quando comparado aos valores de A_{norm} obtidos no material de base, foram a do o grupo imida (1353 cm^{-1}) e do grupo éter (1076 cm^{-1}). A Figura 4.15 mostra a média das A_{norm} destes grupos juntamente com a A_{norm} destas bandas no material de base.

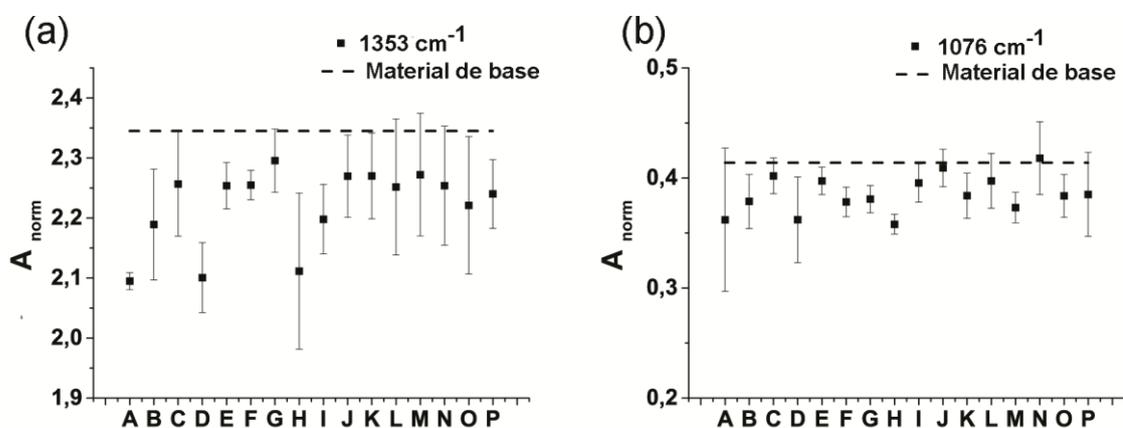


Figura 4.15 - Altura normalizada (A_{norm}) das bandas características do (a) grupo imida (1353 cm^{-1}) e (b) éter (1076 cm^{-1}) do PEI de amostras retiradas das juntas processadas nas diferentes condições (A-P) comparadas ao material de base

Os espectros de PEI das juntas apresentam bandas referentes os grupos imida (1353 cm^{-1}) e éter (1076 cm^{-1}) com altura menor do que o espectro do material de base. Isto pode indicar que as ligações imida e éter são as mais afetadas durante a degradação do PEI. Segundo a literatura [85,87], estes são os sítios mais fracos e suscetíveis à cisão da estrutura química do PEI.

O grupo imida é o mais suscetível à degradação na presença de água [87,89]. Segundo o estudo de Tayal e Khan [98], a hidrólise enzimática pode ocorrer por cisões múltiplas de cadeias, mecanismo indicado como preferencial

nas análises de DMM. Assim, a presença de água pode facilitar degradação por cisões múltiplas dos grupos imida por hidrólise em um processo termomecânico como o F-ICJ. Como mostrado na reação de hidrólise na Figura 2.16, após a quebra da ligação imida pela água, ocorre subsequente quebra da ligação éter (Reações II e III).

4.2.3 Temperatura de transição vítrea

Para estudar o efeito de cada parâmetro de processo F-ICJ sobre a degradação do PEI, foram utilizados, adicionalmente, valores de temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Como apresentado na Seção 2.3.3, Equação (2.4), a T_g é uma função de M_n , portanto depende da massa molar (MM) do material, que por sua vez é afetada pela degradação (Seção 2.3.1). Os valores de T_g considerados nesta análise são referentes ao segundo aquecimento no ensaio de DSC, como explicado na Seção 2.3.3. Todas as três réplicas das 16 condições do projeto de experimento foram analisadas como descrito na Seção 3.2.6.4. As médias de T_g obtidas para cada condição são apresentadas na Figura 4.16. As médias de T_g variaram de $215,3 \pm 0,9^\circ\text{C}$ (Cond P) a $219,15 \pm 0,7^\circ\text{C}$ (Cond I) enquanto que o material de base possui T_g igual a $219,2 \pm 0,7^\circ\text{C}$.

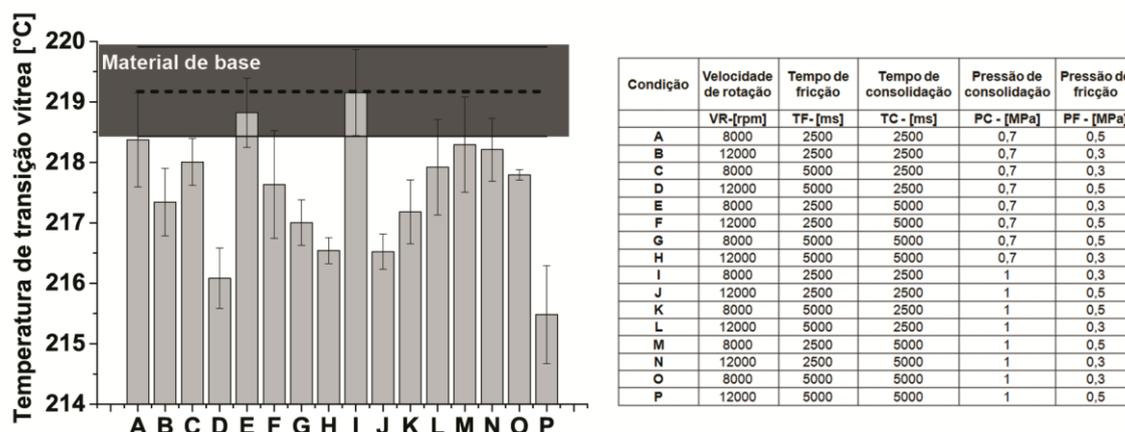


Figura 4.16 - Média dos valores de T_g (segundo aquecimento) do PEI retirado de juntas produzidas por F-ICJ nas condições de A a P comparados à T_g média do material de base onde região cinza representa o desvio padrão da média.

A Figura 4.17 apresenta uma correlação entre os valores T_g e os de massa molar obtidas através de SEC (M_n , M_w e M_w/M_n). Existe uma boa correlação linear entre os pontos, confirmando que os valores de T_g do segundo aquecimento são confiáveis para indicar o nível de degradação das amostras.

Acredita-se que os valores de T_g são confiáveis para indicar o nível de degradação das amostras devido aos valores de $P < 0,05$ e $R^2(\text{ajust})$ entre 0,56 e 0,71 encontrados na correlação linear entre T_g e M_n , M_w e a polidispersividade (Figura 4.17).

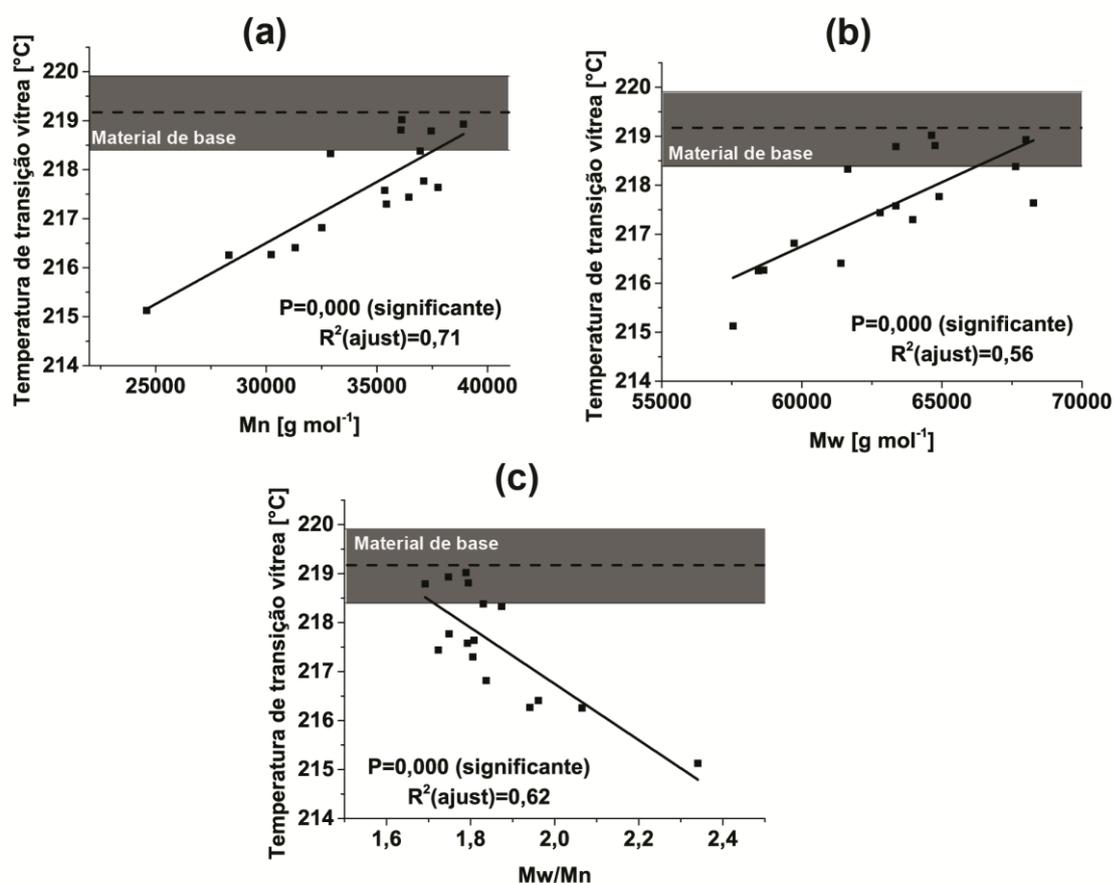


Figura 4.17 - Correlação entre os valores de T_g e (a) M_n , (b) M_w e (c) M_w/M_n do PEI retirado de juntas produzidas por F-ICJ (condições de A a P) e do material de base, onde região cinza representa o desvio padrão da média

A Figura 4.18 mostra a correlação entre o aporte térmico do processo e a T_g . Como ocorreu com os valores de massa molar (Figura 4.10), maiores aportes térmicos geram PEI com menores T_g , ou seja, novamente indicando maior degradação por cisão de cadeias.

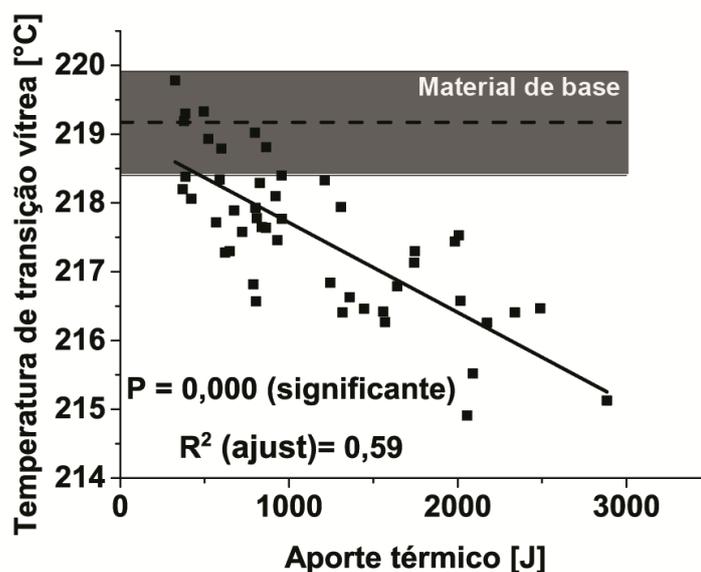


Figura 4.18 - Correlação entre os valores de T_g do PEI e o aporte térmico do processo F-ICJ para juntas produzidas nas condições de A a P e do material de base, onde região cinza representa o desvio padrão da média

A análise da influência dos parâmetros de processo sobre a degradação do PEI foi feita através de um modelamento a partir dos dados do projeto de experimento fatorial fracionário. O modelo proposto para a variação da T_g com os parâmetros do processo F-ICJ encontra-se no APÊNDICE F. Este modelo explica $R^2(\text{ajust}) = 70\%$ da variação na T_g , com nível de confiança de 95%. A relevância de cada parâmetro ou interação para o modelo de variação de T_g é apresentada no diagrama de Pareto da Figura 4.19.

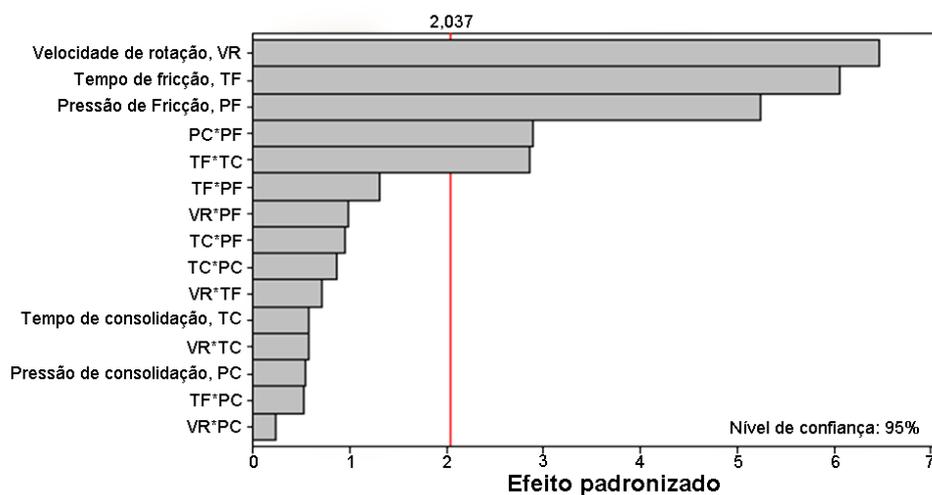


Figura 4.19 - Diagrama Pareto para o efeito padronizado da influência dos parâmetros de processo F-ICJ sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) do PEI

Como mostrado na Figura 4.18, o nível de degradação, representado por T_g , é significativamente influenciado ($P < 0,05$) pelo aporte térmico do processo. Assim, como ocorreu com o aporte térmico, os parâmetros da fase de fricção, VR, TF e PF, são os principais fatores que influenciam a T_g , e portanto, a degradação do PEI. Enquanto no modelo de aporte térmico (Figura 4.3) PF era o fator mais importante, VR tem o maior efeito na degradação. Isso pode indicar que para degradação observada no PEI unido por F-ICJ, o cisalhamento promovido por VR tem maior importância do que a geração de calor friccional gerado por altas PF.

Altos valores de VR, TF e PF resultam em PEI com menores T_g (mais degradados), como pode ser visualizado na Figura 4.20. Assim, o alto aporte térmico, criado por altos níveis de VR, TF e PF, resultam em degradação polimérica por cisão de cadeias mais intensa, com PEI apresentando menores valores de T_g .

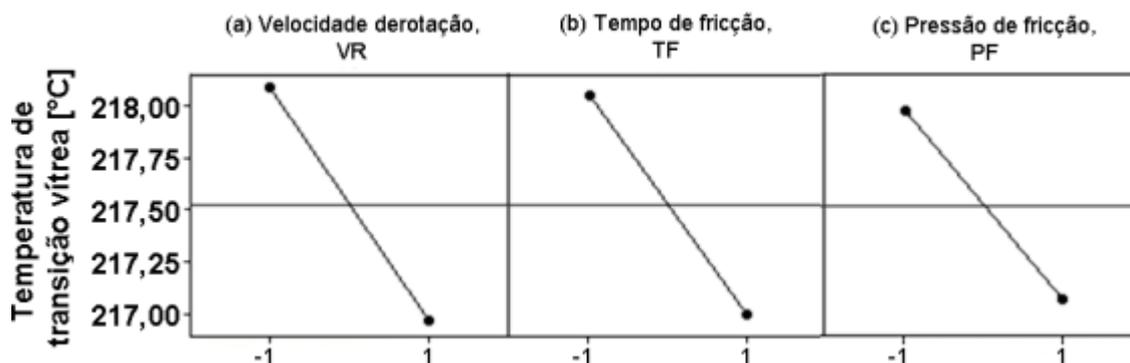


Figura 4.20 - Efeito dos parâmetros de processo da temperatura de transição vítrea (T_g) : (a) VR; (b) TF e (c) PF

As interações de parâmetros PC*PF e TF*TC também se mostraram relevantes, como mostrado na Figura 4.21.

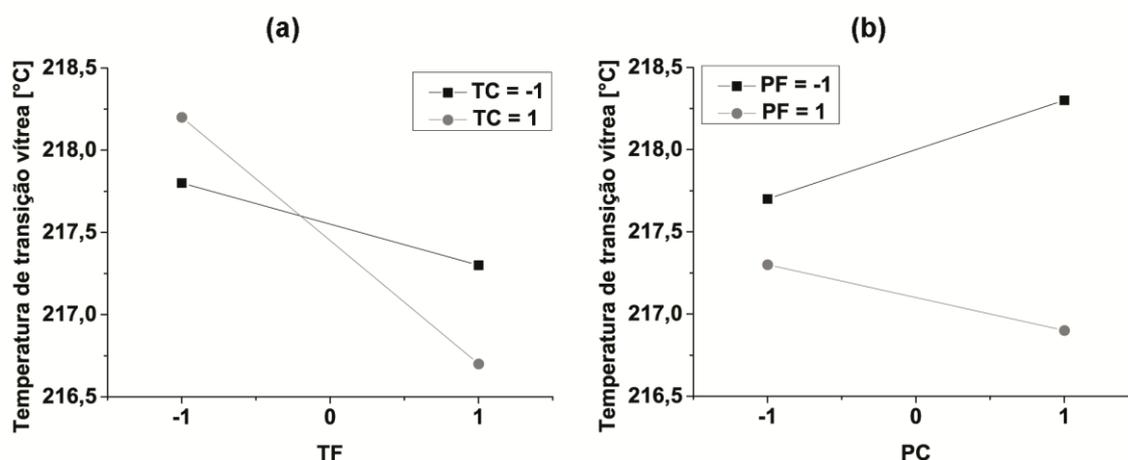


Figura 4.21 - Gráfico da interação dos fatores para temperatura de transição vítrea (T_g) (a) TF*TC e (b) PC*PF.

A interação TF*TC (Figura 4.21 a) indica que para longos TF (TF = 1), o aumento de TC (quadrado preto para círculo cinza) causa maior redução na T_g . Isto pode ocorrer, pois em longos TF há maior geração de calor devido ao tempo de recalque estendido, o que aumenta a temperatura da ferramenta aquecida. Assim, o contato por mais tempo com a ferramenta aquecida (TC mais longo) pode favorecer as reações de cisão de cadeia. Já para curtos TF (TF = -1), o aumento de TC (quadrado preto para círculo cinza) gera maior T_g .

Neste caso, a temperatura da ferramenta não é tão alta, podendo não ser suficiente para causar alta percentagem de cisão de cadeias do PEI.

A interação PC*PF (Figura 4.21 b) indica que para níveis de PF baixos, o aumento da PC diminui a degradação por cisão de cadeia, aumentando a T_g do PEI. Para níveis de PF altos, o aumento de PC causa aumento da degradação, resultando em menores valores de T_g . Esta interação também foi relevante na análise estatística para aumento da máxima temperatura do rebite (Apêndice C – Tabela C.1). Assim, quanto maior a temperatura atingida pelo processo F-ICJ é provável que maior será a degradação do PEI por cisão de cadeias e, portanto, menores valores de T_g serão observados.

4.3 Efeito do aporte térmico e das alterações moleculares do PEI sobre a microestrutura das juntas F-ICJ

A seguir será apresentado o efeito do calor friccional e da degradação do PEI na microestrutrua das juntas produzidas por F-ICJ. O aporte térmico gerado pelo processo produz alterações na microestrutura e na estrutura molecular do componente polimérico. Estas alterações influenciam o desempenho mecânico da junta e, portanto, devem ser compreendidas.

4.3.1 Alterações microestruturais em PEI unido por F-ICJ

A seção transversal de juntas unidas por F-ICJ foi analisada em microscópio ótico a fim de se observar as principais características das juntas, como o preenchimento das cavidades metálicas, as zonas microestruturais e a presença de defeitos, como poros e linhas de solda. De forma geral, todas as condições estudadas geraram juntas com preenchimento do chanfro metálico

satisfatório. As imagens da seção transversal das juntas produzidas com cada condição estudada são apresentadas no Apêndice G.

A Figura 4.22 apresenta a seção transversal de juntas tipificando o comportamento microestrutural em função do nível de aporte térmico (baixo, Cond. E, $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J, e alto Cond. H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169$ J) empregado. As setas com linhas tracejadas na Figura 4.22 ajudam na delimitação das diferentes zonas microestruturais presentes nas juntas (região acima da linha tracejada). O calor gerado por fricção e o cisalhamento impostos pela rotação da ferramenta geram reorientação das cadeias poliméricas de PEI na ZTMA. Esta reorientação causou mudança no índice de refração do polímero [135] tornando possível a visualização por contraste diferencial de zonas microestruturais no microscópio ótico. Como explicado na Seção 2.1.3.3, a zona termomecanicamente afetada (ZTMA) é formada pela ação de calor e cisalhamento (aporte térmico) criados pela fricção, sendo a região mais severamente afetada pelo processo F-ICJ. Logo abaixo da ZTMA ocorre a zona termicamente afetada (ZTA), que é de difícil visualização uma vez que é estreita e, sendo apenas afetada pelo calor provindo da ZTMA, não apresenta diferenças visuais de coloração.

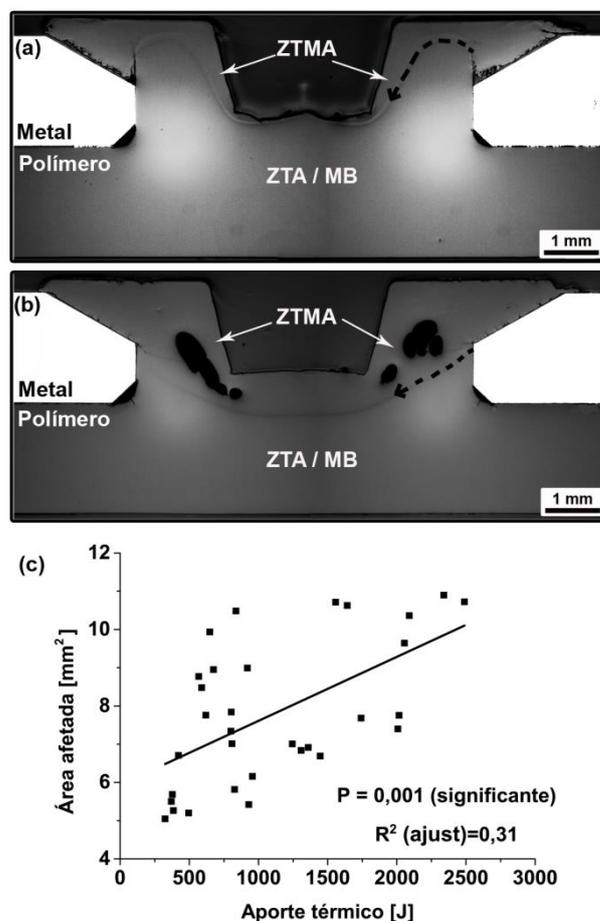


Figura 4.22 - Características microestruturais típicas das juntas produzidas por F-ICJ: (a) junta produzida com uma condição de baixo aporte térmico (Cond E, $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J); (b) junta produzida com uma condição de alto aporte térmico (Cond H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169$ J) e (c) correlação entre o aporte térmico do processo com área da zona afetada pelo processo.

A Figura 4.22a mostra uma junta produzida pela condição E ($E_{\text{work}} = 461 \pm 81$ J), com baixo aporte térmico. Já a Figura 4.22b apresenta uma junta produzida pela condição H ($E_{\text{work}} = 1506 \pm 169$ J), com alto aporte térmico. Pode-se observar que o tamanho da ZTMA – demarcada pela linha tracejada – das duas juntas são diferentes. A junta H, de maior aporte térmico, possui ZTMA maior que a ZTMA da junta E, mostrando que condições com altos níveis dos parâmetros de fricção afetam termomecanicamente maior

quantidade de polímero. Utilizando o software Image J (ver Seção 3.2.7.1), foi possível medir a área da ZTMA criada pelo processo F-ICJ. A Figura 4.22c relaciona esta área afetada com o aporte térmico no processo para as juntas do planejamento experimental fracionado. Nota-se uma tendência ($p < 0,05$) de que condições de F-ICJ que geram maior aporte térmico promovam a formação de maior zona termomecanicamente afetada, como esperado. No entanto o $R^2(\text{ajust})$ é baixo devido à possíveis erros na estimativa da área da ZTMA na seção transversal de cada amostra. O volume medido da ZTMA, por exemplo através de uma outra técnica analítica não-destrutiva como a microtomografia de raios-X, seria um melhor parâmetro para determinar a influência do aporte térmico. Entretanto essa análise está fora do escopo desse mestrado.

A Figura 4.23a apresenta, em maiores detalhes, os vazios ou poros presentes na junta apresentada na Figura 4.22b. Estes poros estão presentes em todas as juntas produzidas no intervalo de parâmetros de processos estudados. Estes são também observados quando o PEI é aquecido a altas temperaturas em outros processos de união[25,78].

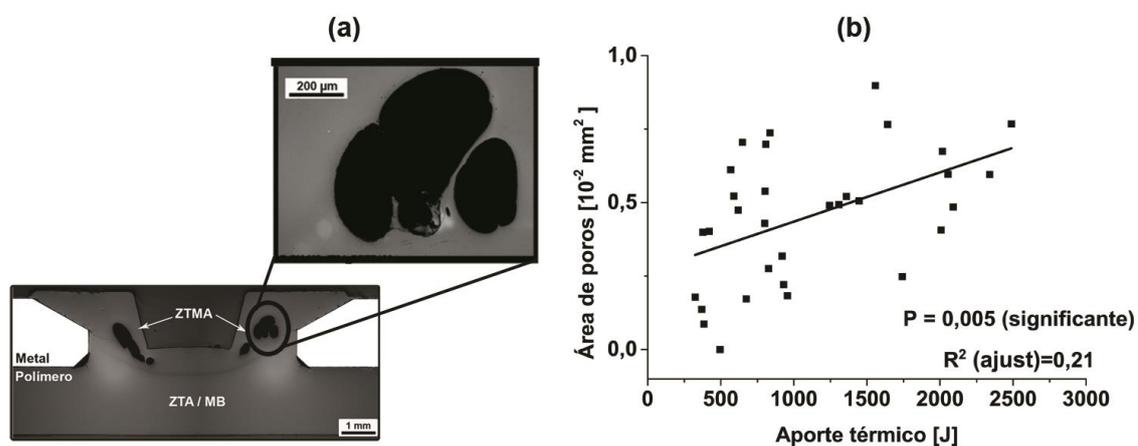


Figura 4.23 - (a) Junta produzida com alto aporte térmico (Cond H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169$ J) mostrando os poros em detalhes e (b) correlação entre o aporte térmico do processo com a área dos poros presentes na seção transversal das juntas

Os poros estão localizados dentro da ZTMA e possuem uma superfície interna lisa (Figura 4.23a), indicando que são formados devido à evolução de gases [12,136]. O PEI usado neste estudo não passou por processo de secagem, e sendo um polímero hidrofílico, os poros são formados possivelmente devido à evolução da água absorvida. Contudo, volatilização de compostos de baixa massa molar oriundos de monômeros residuais ou degradação polimérica também podem gerar esses poros. [12,78,83] Da mesma forma que para o volume da ZTMA, nota-se a tendência de que o aumento do aporte térmico aumente a quantidade ou a área destes defeitos, como pode ser visualizado na Figura 4.23b. Os poros são indesejáveis, pois são defeitos concentradores de tensão, que podem prejudicar o desempenho mecânico da junta. O efeito prejudicial da presença de poros no desempenho mecânico da junta será avaliado na Seção 4.4.

A Figura 4.24a mostra em maiores detalhes a linha de solda presente na junta produzida com baixo aporte térmico (Cond E, $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J), mostrada anteriormente na Figura 4.22a. Linhas de solda se formam quando há encontro de frentes de fluxo de polímero amolecido ou quando estas encontram material ainda sólido [137]. Baixas temperaturas dos fluxos diminuem a difusão de cadeias entre eles, o que dificulta o emaranhamento das cadeias, gerando uma região de baixa resistência mecânica [138]. Altas temperaturas promovem maior interdifusão de cadeias entre as frentes de fluxo, promovendo emaranhamento e desaparecimento de linhas de soldas. Altas pressões também favorecem a interdifusão de cadeias e desaparecimento de linhas de solda. Este tipo de defeito é mais comum em juntas produzidas com baixo aporte térmico, nas quais a temperatura experimentada pelo polímero é menor, dificultando a interdifusão molecular na linha de encontro de fluxos [138,139]. O efeito do aporte térmico na formação de linhas de solda é apresentado no gráfico de caixa da Figura 4.24b. O maior aporte térmico que gerou linha de solda foi 955 J enquanto que o menor aporte térmico onde não houve este defeito ocorreu em 619 J.

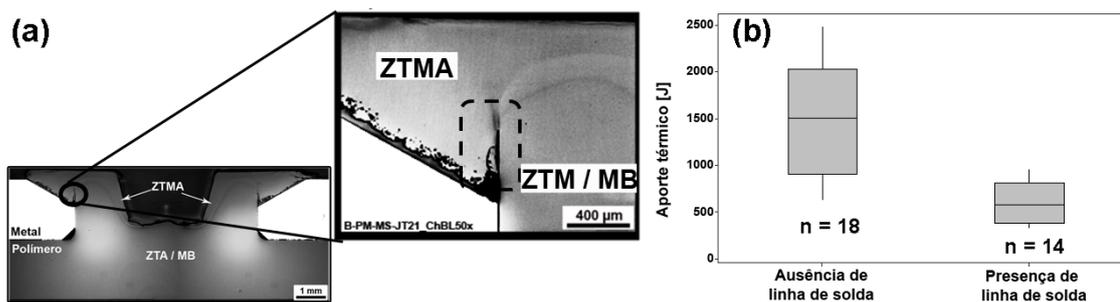


Figura 4.24 - Linha de solda de (a) junta produzida com baixo aporte térmico (Cond E, $E_{\text{work}} = 462 \pm 81$ J) e (b) Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando a relação entre aporte térmico e presença de linha de solda em juntas produzidas por F-ICJ.

Linhas de solda são indesejáveis em juntas produzidas por rebiteamento plástica. Estudos por simulação por elementos finitos em ensaios de cisalhamento de juntas sobrepostas mostram que a presença de linha de solda gera tensões na cabeça do rebite, gerando pontos concentradores de tensão e facilitando a nucleação e propagação de trincas [12].

Resultados microestruturais semelhantes foram observados por Abibe [12]. Constatou-se que o tempo de recalque, onde a ferramenta cisalha e mistura a camada de polímero plastificado, possui forte influência sobre a presença de defeitos e zonas microestruturais. Longos tempos de recalque de juntas produzidas com alto aporte térmico promovem aumento das zonas microestruturais, aumento da presença de poros e diminuição de linhas de solda.

O componente metálico da junta também pode sofrer alterações microestruturais durante o processo F-ICJ devido, ao contato com a ferramenta durante o tempo de recalque. As alterações microestruturais sofridas pelo componente metálico não são o foco deste trabalho, mas podem ser visualizadas no Apêndice H.

4.3.2 Efeitos na distribuição de resistência mecânica local

Como mostrado anteriormente, o calor e cisalhamento gerados durante a fricção alteram a microestrutura e a estrutura molecular do PEI, resultando na formação de zonas microestruturais, como a ZTMA. É importante avaliar se estas alterações afetam a resistência mecânica local da ZTMA, para melhor compreensão do processo. A resistência mecânica local da ZTMA foi avaliada por mapas de distribuição de microdureza.

O mapa de distribuição de microdureza das juntas com aporte térmico alto (Cond H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169 \text{ J}$) e baixo (Cond E, $E_{\text{work}} = 461 \pm 81 \text{ J}$), mostradas na Figura 4.22 pode ser visto na Figura 4.25.

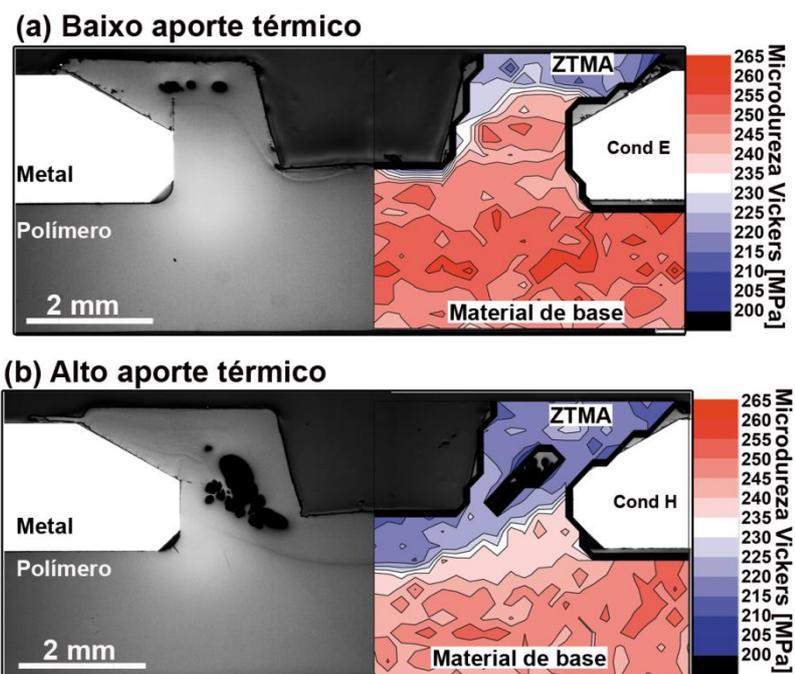


Figura 4.25 - Distribuição de microdureza de juntas com (a) baixo aporte térmico (Cond E, $E_{\text{work}} = 461 \pm 81 \text{ J}$) e (b) alto aporte térmico (Cond H, $E_{\text{work}} = 1506 \pm 169 \text{ J}$)

Os mapas de midrodureza de juntas F-ICJ apresentam duas regiões distintas. A primeira zona apresenta microdureza variando entre 235 a

260 MPa (zona vermelha do mapa). Esta zona é o material de base (PEI não afetada pelo processo). Acredita-se que zona em azul, que possui microdureza de 205 a 230 MPa, seja a ZTMA devido a semelhança de formato com a imagem da micrografia e por ela ser a região de polímero mais drasticamente afetada pelo processo. Não foi possível identificar uma ZTA utilizando resolução de mapa de microdureza de 200 μm entre idetações. A Figura 4.25a mostra a condição E, produzida com menor aporte térmico, onde a ZTMA, de menor microdureza, consiste basicamente no material que preenche o chanfro metálico e no topo do rebite polimérico. Aumentando-se o aporte térmico aplicado para a produção da junta, aumenta-se o volume de polímero afetado pelo processo, como mostra a Figura 4.25b.

A variação na resistência mecânica de polímeros amorfos após tratamento termomecânico pode ser causada por efeitos de reorientação de cadeias, degradação térmica e alteração no empacotamento entre cadeias devido ao novo ciclo térmico aplicado [140-145].

A orientação molecular pode alterar a microdureza de polímeros amorfos uma vez que causa redução do volume livre entre as moléculas [140,141]. Assim, quanto maior a orientação das cadeias poliméricas, maior o empacotamento molecular, menor o volume livre e maior a microdureza apresentada pelo material. O polímero presente na ZTMA é consideravelmente cisalhado e orientado devido à rotação da ferramenta no processo F-ICJ. Já o material de base possui apenas a orientação provinda da extrusão da chapa polimérica com 6,25 mm de espessura. Assim, é razoável supor que a orientação da ZTMA é maior que a orientação do material de base. Contudo, a ZTMA apresenta menor dureza que o material de base, de menor orientação. Assim, conclui-se que uma eventual contribuição positiva na microdureza devido orientação molecular não é visível nos ensaios apresentados.

A degradação apresentada pelo PEI durante o processo F-ICJ gerou aumento da polidispersividade, como apresentado na Seção 4.2.1. Calleja, Flores e Michler [146] estudaram o efeito da DMM de polímeros vítreos nas propriedades mecânicas locais e observaram redução de microdureza de PS com o aumento da polidispersividade. A presença de cadeias muito grandes e

cadeias muito pequenas (alta polidispersividade) gera segregação e formação de regiões mais macias e mais fracas mecanicamente, resultando em menor microdureza. Além disso, a cisão de cadeias aumenta a quantidade de fins de cadeias, aumentando o volume livre do polímero e reduzindo a microdureza [146].

O novo ciclo térmico aplicado ao polímero da ZTMA, durante o processo F-ICJ, pode causar variação de volume livre ou densidade de empacotamento das cadeias, o que também pode afetar a microdureza. Quanto maior o empacotamento das cadeias, menor o volume livre entre elas, resultando em maior microdureza. [143-145].

O empacotamento das cadeias e a orientação de cadeias são fenômenos reversíveis termicamente, enquanto que a degradação polimérica, não. Para avaliar qual a principal causa de variação de microdureza, um mapa parcial de distribuição de microdureza (linhas pontilhadas na Figura 4.26a) foi feito antes e depois de um tratamento térmico de uma junta (Figura 4.26 b-c, respectivamente). O tratamento térmico consistiu em aquecer a junta de alto aporte térmico (Cond P, com $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421 \text{ J}$) a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g - 15 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 horas para promover envelhecimento físico do polímero [147]. O envelhecimento físico ocorre em temperaturas abaixo, mas próximas, da T_g do polímero [148]. Para o PEI, envelhecimento físico ocorre fortemente em temperaturas próximas à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [147,149]. Nesta condição, as cadeias poliméricas possuem energia para se movimentar e se empacotar, tentando atingir a conformação mais termodinamicamente estável [150]. Assim, o polímero fica mais empacotado e com menor volume livre com o tempo, sob altas temperaturas [148]. Deste modo, comparou-se valores de microdureza de uma junta antes e depois do tratamento térmico para avaliar se a diminuição de microdureza observada é um resultado de degradação ou de mudanças termicamente reversíveis.

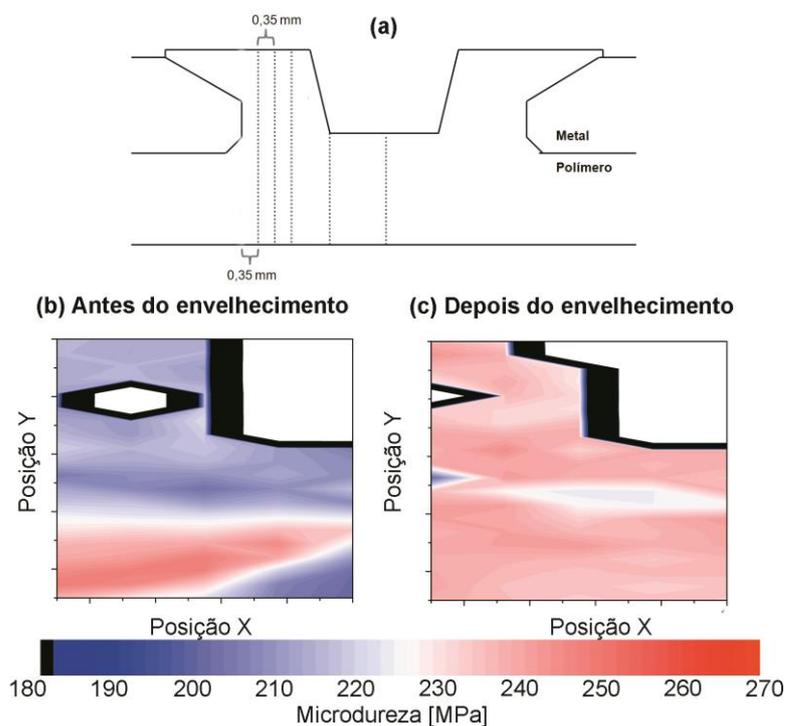


Figura 4.26 - Comparação de mapa de distribuição de microdureza de junta produzida com aporte térmico alto (Cond P, $E_{\text{work}} = 2427 \pm 421$ J) (a) antes e (b) depois de tratamento térmico.

Nota-se que antes do tratamento térmico a junta possuía regiões de microdureza menor (região azul) que os valores do material de base (região vermelha). Após o tratamento térmico, a distribuição de microdureza no rebite tornou-se homogênea, com valores próximos aos do material de base. Assim, a variação de microdureza é reversível termicamente. É provável que o material de base, proveniente de uma chapa extrudada de 6,25 mm de espessura de PEI, tenha sido resfriado lentamente. Tal resfriamento permite às cadeias poliméricas se aproximarem da condição mais termodinamicamente estável, ficando mais empacotadas. Em contraste, o polímero da ZTMA é resfriado rapidamente (da ordem de 10^3 °C/min) [12]. A máxima temperatura observada no rebite, logo após a retração da ferramenta, ou seja, 12 segundos após a fase de fricção, foi de 105°C. Tal temperatura está aproximadamente 110 °C abaixo da T_g do PEI (225°C), o que dificulta uma significativa ocorrência de envelhecimento físico. Além disso, o processo F-ICJ cria um novo

empacotamento de cadeias na ZTMA, diferente do empacotamento gerado pelo envelhecimento físico após extrusão do material original. Assim, as cadeias do PEI na ZTMA estão empacotadas em menor grau resultando em maior volume livre do polímero em relação ao material de base, o que parece explicar os menores valores de microdureza medidos nesta região. No tratamento térmico realizado, o componente polimérico foi submetido a 200 °C por 24 horas, o que promoveu o mesmo grau de empacotamento (envelhecimento físico) para todas as cadeias, incluindo a ZTMA. Portanto, houve homogeneização da microdureza da junta, como mostrado na Figura 4.26c. Desta forma, conclui-se que a redução de microdureza apresentada na ZTMA pelo processo F-ICJ não é causada por degradação e sim por variações da densidade de empacotamento das cadeias, que é reversível termicamente.

4.4 Efeito das alterações moleculares e microestruturais do PEI sobre o desempenho mecânico das juntas F-ICJ

Nas seções anteriores comprovou-se a ocorrência de degradação do PEI durante o processo F-ICJ e sua dependência com o aporte térmico gerado pelos parâmetros de processo. Além da degradação, o calor imposto influencia características microestruturais do componente polimérico, como a extensão das zonas microestruturais e presença de defeitos. Nesta seção, é analisada se os níveis de degradação e de alterações microestruturais causadas pelo processo F-ICJ exercem influência significativa nas propriedades mecânicas estáticas da junta. Para isso, as juntas foram analisadas por ensaio de cisalhamento de junta sobreposta (CJS) e de tração da cabeça do rebite (TCR) (Seção 3.2.8). As análises foram feitas observando a variação das propriedades mecânicas em função de variáveis moleculares e microestruturais apresentadas nas seções anteriores. Modelos lineares (com valores de R^2 (ajust) e P) foram propostos para facilitar a visualização da tendência e sua significância estatística.

O efeito da degradação polimérica sobre a resistência mecânica foi estudado usando os valores de M_n , já que este valor é mais sensível à pequenas reduções na massa molar do polímero. Uma análise semelhante foi realizada com os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) do PEI. Como as tendências apresentadas foram semelhantes às tendências com M_n elas foram disponibilizadas no Apêndice I.

O efeito das alterações microestruturais (devido ao aporte térmico e degradação polimérica) sobre as propriedades mecânicas das juntas foram avaliados em termos de área afetada pelo processo (ZTMA), área de poros e presença de linha de solda.

As relações entre os mecanismos de fratura em TCR, explicados na Seção 2.1.3.4, com M_n e a força máxima e deslocamento suportada pela junta também são mostradas nesta seção.

4.4.1 Efeitos da degradação e da microestrutura sobre as propriedades mecânicas em cisalhamento de junta sobreposta – CJS (*Lap shear testing*)

O ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas - CJS (*lap shear testing*) solicita o pino polimérico por cisalhamento. As curvas de força-deslocamento das juntas F-ICJ avaliadas neste estudo por ensaio CJS são apresentadas no APÊNDICE Jpêndice J. A Figura 4.27 mostra a variação da média da força máxima (F_m) e do deslocamento na força máxima (DF_m) observada em cada condições em função da M_n do PEI afetado pelo processo, da área da ZTMA e da área de poros.

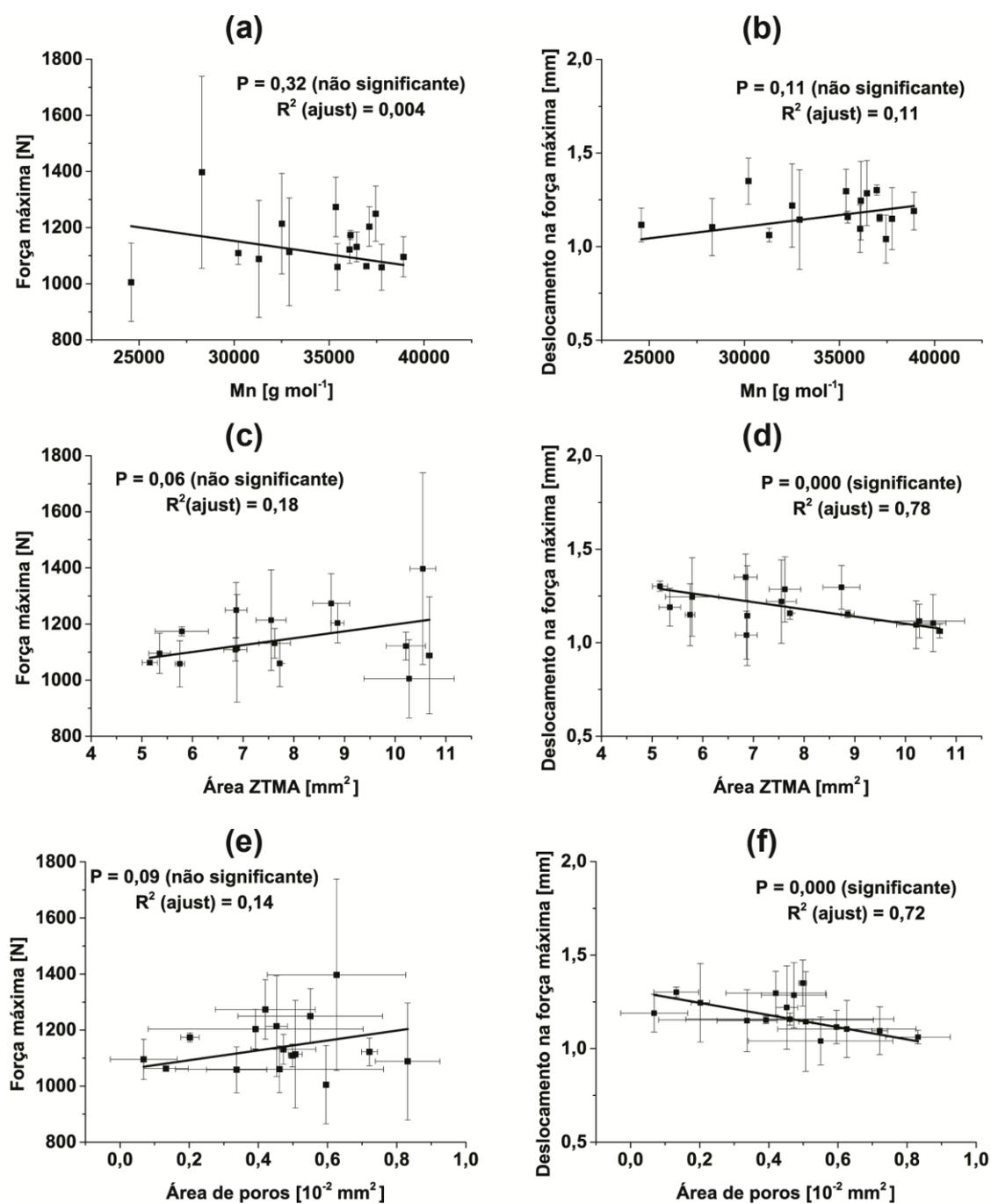


Figura 4.27 - Correlações lineares da força máxima (Fm) e deslocamento na força máxima (DFm) em CJS com alterações no PEI. Efeito da massa molar numérica média (M_n) em (a) força máxima (Fm) e (b) deslocamento na força máxima (DFm). Efeito da área da ZTMA em (c) Fm e (d) DFm. Efeito da área de poros em (e) Fm e (f) DFm

A partir dos valores de P mostrados na Figura 4.27 a -b, percebe-se que a F_m e DF_m não dependem significativamente da M_n do PEI retirado do rebite da junta. Assim, há indícios de que o nível de degradação polimérica resultante do F-ICJ não é alto o suficiente para afetar significativamente as propriedades da junta em ensaio de CJS. Observa-se que a extensão da área da ZTMA (Figura 4.27c) e a área dos poros (Figura 4.27e) também não exercem influência significativa na força máxima em ensaio de CJS. De forma diferente, o DF_m diminui com o aumento da área afetada (Figura 4.27d) e da área de poros (Figura 4.27f), como mostra o valor de $P < 0,05$.

Para melhor entendimento dos efeitos dessas variáveis no desempenho das juntas em CJS, é preciso levar em consideração os mecanismos de falha descritos na literatura para juntas F-ICJ [57]. Como explicado na Seção 2.1.3.4, durante o ensaio de CJS formam-se duas trincas. Uma trinca radial (TR) na cabeça do rebite (dominada pela ZTMA) e uma trinca principal (TP) na base do rebite, onde não há polímero afetado pelo processo. Assim, a degradação polimérica, zonas microestruturais e defeitos podem afetar diretamente somente a TR. Após a propagação de TR até um tamanho crítico, a junta perde a sustentação mecânica promovida pela cabeça do rebite, o momento fletor secundário se torna mais pronunciado e a carga suportada pela junta começa a diminuir até a placa polimérica falhar. Assim, F_m e DF_m normalmente coincidem com a falha da cabeça do rebite devido ao aumento da trinca radial (TR) [12,57]. A Figura 2.11 da Seção 2.1.3.4 apresenta um desenho esquemático da propagação de trincas juntamente com um gráfico típico de força em função do deslocamento obtidos em ensaio de CJS.

Foi observado que a redução de M_n não afeta estas propriedades mecânicas quasi-estáticas em CJS, contudo, há indícios de que o aumento de área afetada e da área dos poros reduzem DF_m . A ZTMA é uma região fraca, que além de possuir porosidades e certo nível de degradação (menor M_n), possui também menor microdureza. A redução de resistência mecânica local é causada por maior volume livre (resfriamento rápido) e não devido à degradação, como descrito na Seção 4.3.2. Uma possível explicação para a

influência da área de ZTMA na diminuição de DFm é que a menor microdureza possa facilitar a propagação de TR, levando a menores DFm. Já os poros são defeitos que podem acelerar a propagação de trincas na cabeça do rebite, pois são caminhos preferenciais para a propagação de TR [12].

Na representação do mecanismo de fratura da Figura 2.11 da Seção 2.1.3.4 percebe-se que linhas de solda (Figura 4.22d) estão situadas na região de nucleação e propagação da trinca radial (TR). Enquanto que os poros facilitam a propagação de TR, a linha de solda pode influenciar na nucleação de TR, ao funcionar como um concentrador de tensão. Contudo, este efeito não pode ser observado no gráfico de caixa da Figura 4.28, onde as distribuições de Fm e DFm para amostras com e sem linha de solda são similares. É importante ressaltar que o efeito da linha de solda na nucleação de trincas pode ser encoberto por influências de outras características microestruturais, como área da ZTMA e área de poros.

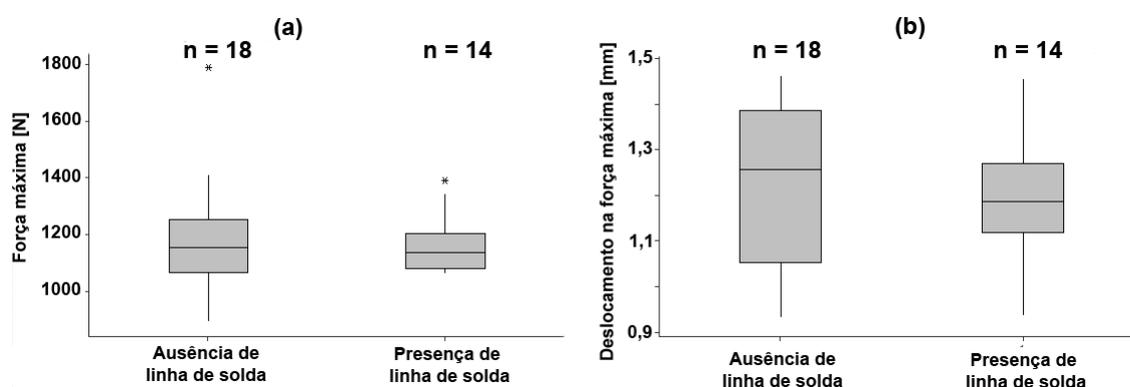


Figura 4.28 - Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando efeito da linha de solda na (a) força máxima (Fm) e (b) deslocamento na força máxima (DFm) das juntas em ensaio de CJS.

Conclui-se que a degradação do PEI, de modo geral, parece não exercer influência significativa nas propriedades mecânicas da junta em ensaio de CJS. Apenas a presença de porosidade e aumento das zonas microestruturais, estas com menor microdureza devido ao maior volume livre gerado por resfriamento

rápido, podem facilitar a propagação de trinca na cabeça do rebite, o que reduz DFm.

4.4.2 Efeitos da degradação e da microestrutura sobre as propriedades mecânicas em tração da cabeça do rebite -TCR (*Cross tensile testing*)

O ensaio de tração da cabeça do rebite (TCR), explicado na Seção 2.1.3.4 solicita principalmente a cabeça do rebite, a região com PEI mais afetado pelo processo. As curvas de força-deslocamento das juntas avaliadas neste estudo em ensaio TCR são apresentadas no APÊNDICE J. As correlações entre a média da força máxima ($F_{m_{TCR}}$) e do deslocamento na força máxima ($DF_{m_{TCR}}$) observadas em cada condição de união em função da M_n do PEI, da área da ZTMA e da área de poros são apresentadas na Figura 4.29.

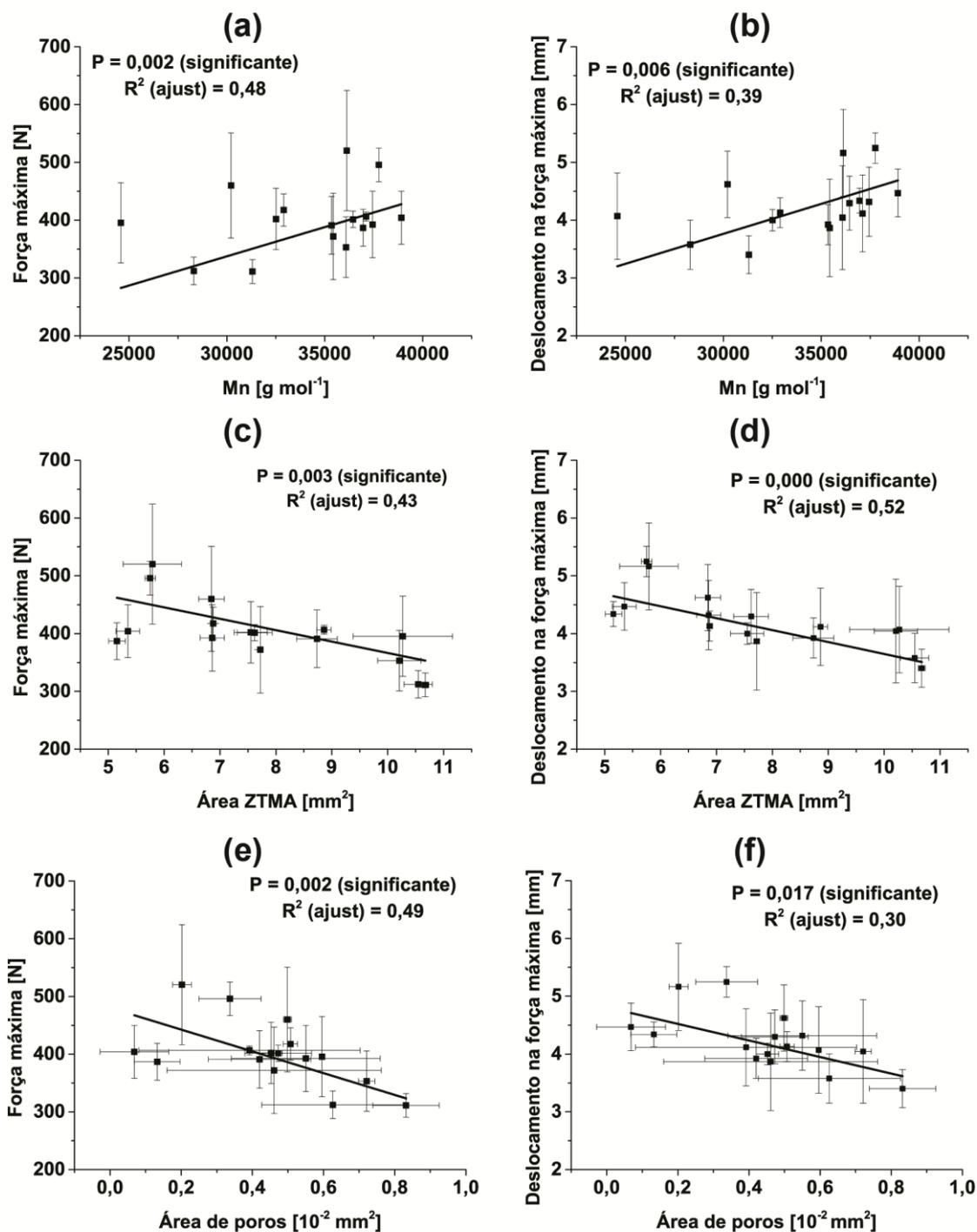


Figura 4.29 - Correlações lineares da força máxima (F_m) e deslocamento na força máxima (DF_m) em TCR com alterações no PEI. Efeito da massa molar numérica média (M_n) em (a) $F_{m_{TCR}}$ e (b) $DF_{m_{TCR}}$. Efeito da área da ZTMA em (c) $F_{m_{TCR}}$ e (d) $DF_{m_{TCR}}$. Efeito da área de poros em (e) $F_{m_{TCR}}$ e (f) $DF_{m_{TCR}}$.

O desempenho mecânico das juntas em ensaios TCR é mais dependente das propriedades e características da ZTMA, pois esta região é diretamente solicitada durante o ensaio. Com base nos valores de P da Figura 4.29, $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$ são significativamente afetados por degradação e características microestruturais. A degradação polimérica gerada por algumas condições de processamento parece ser suficiente para reduzir $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$ (Figura 4.29 a- b, respectivamente) pois a cabeça do rebite é intensamente solicitada em TCR. Como mostrado por Sanner, Haralur e May [93], a redução de massa molar do PEI, reduz a quantidade de enrosocos, o que diminui a estabilidade de microfibrilamentos (*crazing*), mecanismo presente na deformação em TCR [12]. A ZTMA apresenta degradação e menor resistência mecânica, o que resulta em reduções em $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$ (Figura 4.29 c e d, respectivamente). Os poros facilitam a propagação de trincas, o que pode facilitar a falha e, portanto, reduzindo $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$ (Figura 4.29 e-f, respectivamente).

As linhas de solda presentes em juntas produzidas com baixo aporte térmico (Figura 4.22) também facilitam a nucleação de trincas na cabeça do rebite em ensaio de TCR (Seção 2.1.3.4). Contudo, juntas que apresentam linha de solda apresentaram maiores $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$ em ensaio de TCR, como mostrado na Figura 4.30. Provavelmente, o efeito negativo da linha de solda das juntas produzidas com baixo aporte térmico é compensado pelas menores áreas de ZTMA (Figura 4.22), menor quantidade poros (Figura 4.23) e menor nível de degradação dessas juntas (Figura 4.10). Estudos mais aprofundados, cujo âmbito está fora do escopo deste mestrado, são necessários para melhor entender esse comportamento.

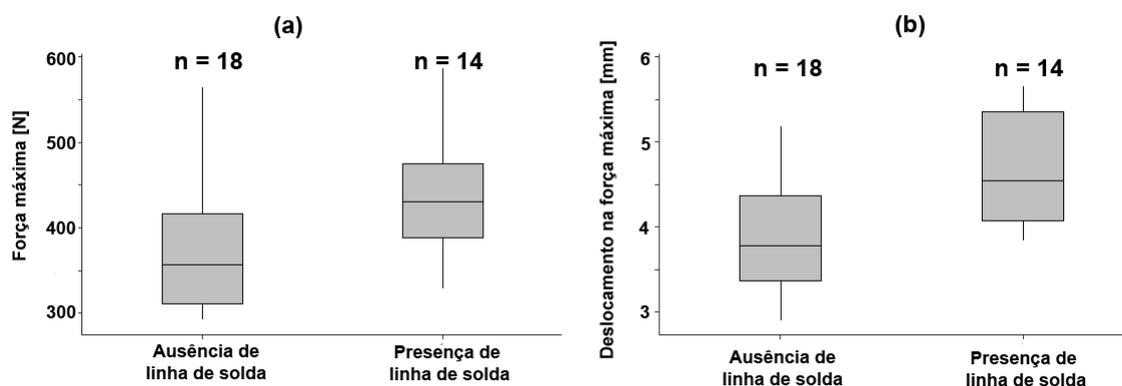


Figura 4.30 - Gráfico de caixa, sendo n o número de observações, mostrando a influência da linha de solda em (a) força máxima (F_m) e (b) deslocamento na força máxima (DF_m) em ensaio de TCR

Como relatado na Seção 2.1.3.4, três modos de falha são observados em juntas F-ICJ ensaiadas em TCR: perda da cabeça do rebite (PCR), falha por dobramento da chapa (DC), e por perda do rebite (PR). A Figura 4.31 mostra as variações de $F_{m_{TCR}}$ (Figura 4.31a) e $DF_{m_{TCR}}$ (Figura 4.31b) com a mudança de M_n do PEI, para cada tipo de falha. A Figura 4.31c mostra a distribuição de cada modo de falha ao longo dos valores de M_n medidos para as condições de união estudadas.

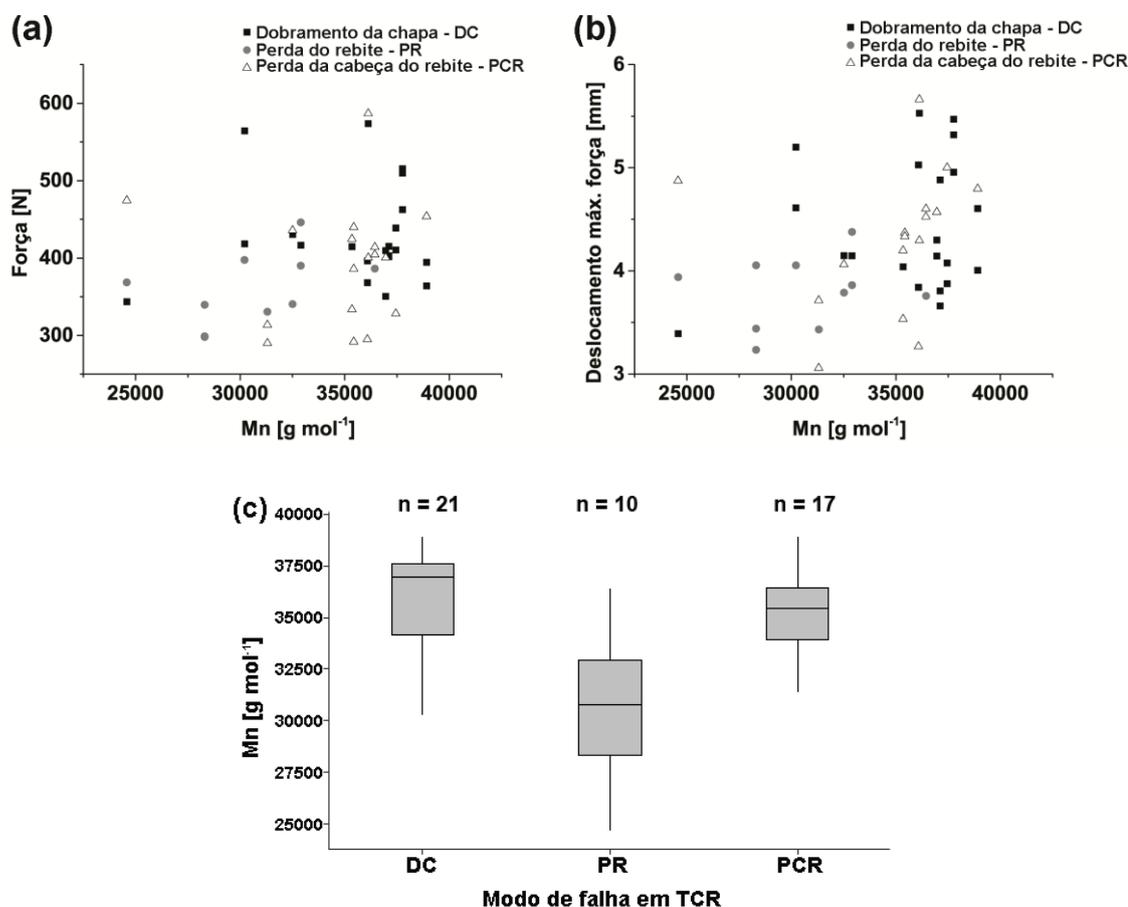


Figura 4.31 - Correlação linear entre tipo de falha e M_n do PEI com (a) força máxima ($F_{m_{TCR}}$) e (b) deslocamento na força máxima ($DF_{m_{TCR}}$), em ensaio de TCR e (c) gráfico de caixa, sendo n o número de observações, relacionando o modo de falha e M_n

Não há tendência bem definida no efeito da degradação sobre os modos de falha PCR (Figura 2.13c) e PR (Figura 2.13d). De forma diferente, nota-se que a falha DC (Figura 2.13b) tende a ocorrer nas juntas que possuem maior M_n (Figura 4.31 c) e suportam as maiores $F_{m_{TCR}}$ e $DF_{m_{TCR}}$. Isso pode ser visto pela maior concentração de falhas DC (quadrado preto) na região superior a esquerda dos gráficos da Figura 4.31 a e b. Ou seja, juntas que possuem cabeças de rebite resistente (maior M_n , menor ZTMA e menos porosidade)

tendem a falhar por DC, pois a propagação de trincas na cabeça do rebite é dificultada.

Com estas análises conclui-se que a degradação e características microestruturais como poros e ZTMA parecem ter um efeito negativo no desempenho mecânico das juntas em ensaio TCR. As linhas de soldas, presentes em juntas de baixo aporte térmico, podem facilitar a nucleação de trincas, mas seu efeito é compensado por menor nível de degradação, menor área de poros e menor ZTMA. Estes resultados são importantes para otimização do processo F-ICJ e para outros processos de união por rebitagem plástica.

5 RESUMO DOS RESULTADOS

- O trabalho mecânico ou aporte térmico (E_{work}), calculado a partir do monitoramento de torque do processo, é um parâmetro confiável para avaliar o calor gerado por fricção. Houve correlação linear com $R^2(\text{ajust})$ de 88% entre o aporte térmico e as temperaturas monitoradas no processo.
- A geração de calor por fricção ocorre principalmente na fase de fricção, sendo que altos níveis de pressão de fricção, tempo de fricção e velocidade de rotação causam os maiores aportes térmicos. Os parâmetros da fase de consolidação não exercem influência significativa na geração de calor por fricção.
- Observou-se alteração da estrutura molecular do PEI devido ao processo F-ICJ. Houve alargamento da curva de distribuição de massa molar – indicando aumento da polidispersividade – e ela foi deslocada para menores valores de massa molar (MM). Altos aportes térmicos causam os maiores níveis de degradação, como esperado. A análise de CSDF mostrou que a degradação provavelmente ocorreu por cisões múltiplas de cadeias, onde há quebras secundárias no fragmento formado inicialmente por primeira cisão de cadeia. Este tipo de degradação gera cadeias menores que as cadeias originais com desaparecimento considerável das cadeias de alta MM. Tal mecanismo de degradação já foi reportado na literatura como resultante de degradação mecânica ou de hidrólise.
- A análise de FTIR indicou que as ligações imida e éter são as mais afetadas pela degradação no processo F-ICJ. Uma hipótese proposta é que a hidrólise da ligação imida e da ligação éter causa o mecanismo de degradação por cisões múltiplas de cadeias.
- Observou-se uma tendência de correlação entre a MM e a temperatura de transição vítrea (T_g) do PEI medida no segundo aquecimento de ensaios de DSC, indicando que a T_g pode ser um bom parâmetro no estudo de degradação de PEI. A análise estatística mostrou que altos

níveis de velocidade de rotação, tempo de fricção e pressão de fricção são os principais responsáveis pela degradação do PEI.

- O aporte térmico do processo influencia a extensão da zona termomecanicamente afetada da junta (ZTMA), a presença de poros e linhas de solda. Juntas com menor aporte térmico apresentam menor área afetada pelo processo e menor quantidade de poros, mas apresentam linha de solda.
- Os volumes de PEI afetados pelo processo (ZTMA) apresentam menores valores de microdureza que o material de base. Contudo, este efeito é reversível através da indução de envelhecimento físico durante tratamento térmico posterior à união. Isto indica que a redução de microdureza é devido ao resfriamento rápido induzido pelo processo F-ICJ que impede um denso empacotamento das cadeias poliméricas e causa redução da resistência mecânica local do polímero.
- Devido à ocorrência da falha fora da região da cabeça do rebite, alterações moleculares e microestruturais parecem causar pouca influência no desempenho mecânico em CJS, podendo afetar apenas o deslocamento, mas não a força máxima suportada pelas juntas.
- Em ensaio de tração da cabeça do rebite (TCR) a degradação do PEI tende a ser mais relevante, pois a região degradada (cabeça do rebite) é diretamente solicitada. Assim, o aumento das áreas afetadas pelo processo (ZTMA) e a presença de poros tende a diminuir a F_m e DF_m das juntas. O efeito negativo da linha de solda (concentrador de tensão) das juntas produzidas com baixo aporte térmico provavelmente foi compensado pela menor área de ZTMA, menor quantidade de poros e menor nível de degradação dessas juntas. As juntas que apresentam menores níveis de degradação tendem a falhar na chapa polimérica, por dobramento.
- De forma geral, o efeito da degradação não é suficientemente significativo para comprometer o desempenho mecânico das juntas, porém, o efeito do aporte térmico sobre a microestrutura pode alterar o desempenho mecânico das juntas.

6 CONCLUSÕES

Esta dissertação teve como objetivo aprimorar o conhecimento do processo F-ICJ para a obtenção de juntas híbridas de polieterimida (PEI) e alumínio AA6082-T6, com base na relação processamento-estrutura-propriedade. Isto foi feito analisando a influência dos parâmetros de processo em possíveis alterações moleculares ocorridas no polímero e avaliando seus efeitos na microestrutura e propriedade mecânica das juntas.

O calor friccional produzido pela seleção dos parâmetros de F-ICJ adotados neste estudo gerou degradação molecular do PEI, provavelmente por cisão múltiplas de cadeias. O nível de degradação polimérica é dependente do aporte térmico do processo, variando de 1% a 37% em relação à M_n e de 1% a 16,5% com relação a M_w para condições de baixo (Cond E) e alto (Cond P) aporte térmicos, respectivamente. O aporte térmico também influencia a extensão das zonas microestruturais das juntas e a presença de defeitos. O desempenho mecânico em ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas e, principalmente, em ensaio de tração da cabeça do rebite são negativamente afetados pela degradação e presença de defeitos. Houve variação de 28% nos valores de força máxima e de 23% em deslocamento na força máxima obtidos para cada condição em ensaio de cisalhamento de juntas sobrepostas. Já o ensaio de tração da cabeça do rebite apresentou variação de 40% na força máxima e 35% nos valores médios de deslocamento na força máxima. Assim, o aporte térmico do processo, e conseqüentemente a degradação polimérica, quantidade de poros e extensão de polímero afetado pelo processo devem ser otimizados.

Estas informações expandem o atual conhecimento de degradação termomecânica de polímeros unidos por fricção, e mostram pela primeira vez os efeitos da degradação sobre o desempenho mecânico de juntas alumínio-PEI unidas por F-ICJ. Mais precisamente, esses resultados complementam investigações atuais da técnica de F-ICJ, e servem como base para futuros estudos de otimização do processo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo mais aprofundado sobre a degradação do PEI utilizando condições padronizadas de temperatura, oxigênio, água e cisalhamento para melhor compreensão da contribuição de cada um destes fatores nos mecanismos de degradação do PEI em processos de união por fricção.
- Avaliação dos efeitos dos níveis de degradação do PEI em propriedades mecânicas dinâmicas das juntas.
- Otimização dos parâmetros do F-ICJ e geometria da ferramenta considerando a redução do nível de degradação, do número e volume de poros e volume de polímero afetada pelo processo, visando melhoria do desempenho mecânico das juntas.
- Utilização da técnica não destrutiva de microtomografia para quantificação do volume de poros presente na junta
- Utilização da técnica de espectroscopia de massas para identificação dos gases dentro dos poros na ZTMA.
- Utilização da técnica de nanodureza pra determinação de propriedades da ZTA.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CUENOT, F. CO2 emissions from new cars and vehicle weight in Europe; How the EU regulation could have been avoided and how to reach it? **Energy Policy**, v. 37, n. 10, p. 3832-3842, 2009.
- [2] SCHUBERT, E.; KLASSEN, M.; ZERNER, I.; WALZ, C.; SEPOLD, G. Light-weight structures produced by laser beam joining for future applications in automobile and aerospace industry. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 115, n. 1, p. 2-8, 2001.
- [3] AMANCIO-FILHO, S.; DOS SANTOS, J. Joining of polymers and polymer-metal hybrid structures: recent developments and trends. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 8, p. 1461-1476, 2009.
- [4] AGEORGES, C.; YE, L.; HOU, M. Advances in fusion bonding techniques for joining thermoplastic matrix composites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 32, n. 6, p. 839-857, 2001.
- [5] ROTHEISER, J. **Joining of plastics: handbook for designers and engineers**. Hanser Gardner Publications, 1999.
- [6] EAGLES, D. W. Plastic hot air stake assembly. **Assembly Automation**, v. 20, n. 3, p. 205-214, 2000.
- [7] S. BEUTE, B. R. **Staking Plastic wuth Infrared light**. SPE TopCon 2008, 2008.
- [8] GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH. AMANCIO-FILHO, S. T.; DOS SANTOS, J. F.; BEYER, M. **Method and device for connecting a plastic workpiece to a further workpiece**. US 7,780,432 B2. 2010.
- [9] ABIBE, A. B.; AMANCIO-FILHO, S. T.; DOS SANTOS, J. F.; HAGE, E. Development and Analysis of a New Joining Method for Polymer-Metal Hybrid Structures. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 24, n. 2, p. 233-249, 2010.
- [10] HELMHOLTZ ZENTRUM GEESTHACHT ZENTRUM FUR MATERIAL UND KUSTENFORSCHUNG GMBH. ABIBE, A.; AMANCIO-FILHO, S.;

SÔNEGO, M.; DOS SANTOS, J. **A method for joining a plastic workpiece to a further workpiece**. EP 14182938.2. 2014. Alemanha.

[11] ABIBE, A. B.; SÔNEGO, M.; DOS SANTOS, J. F.; CANTO, L. B.; AMANCIO-FILHO, S. T. On the feasibility of a friction-based staking joining method for polymer-metal hybrid structures. **Materials & Design**, v. 92, p. 632-642, 2016.

[12] ABIBE, A. **Friction-based Injection Clinching Joining (F-ICJ): a new joining method for hybrid lightweight structures**. 2015. Tese (doutorado em engenharia). Hamburg University of Technology (TUHH), Hamburgo - Alemanha, 2015.

[13] ABIBE, A. B. **Desenvolvimento de uniao de multimateriais atraves de “rebitagem por injecao” (Injection Clinching Joining)**. 2011. Dissertação (mestrado em engenharia de materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - Brasil, 2011.

[14] BARNES, T.; PASHBY, I. Joining techniques for aluminium spaceframes used in automobiles: Part II—adhesive bonding and mechanical fasteners. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 99, n. 1, p. 72-79, 2000.

[15] BALDAN, A. Adhesively-bonded joints in metallic alloys, polymers and composite materials: Mechanical and environmental durability performance. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 15, p. 4729-4797, 2004.

[16] ADDERLEY, C. Adhesive bonding. **Materials & Design**, v. 9, n. 5, p. 287-293, 1988.

[17] ZOELLNER, O.; EVANS, J. **Plastic-Metal Hybrid-A new development in the injection molding technology (37)**. ANTEC-CONFERENCE PROCEEDINGS-, 2002.

[18] GRUJICIC, M.; SELLAPPAN, V.; OMAR, M.; SEYR, N.; OBIEGLO, A.; ERDMANN, M.; HOLZLEITNER, J. An overview of the polymer-to-metal direct-adhesion hybrid technologies for load-bearing automotive components. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 197, n. 1, p. 363-373, 2008.

[19] BALLE, F.; WAGNER, G.; EIFLER, D. Ultrasonic Metal Welding of Aluminium Sheets to Carbon Fibre Reinforced Thermoplastic Composites. **Advanced Engineering Materials**, v. 11, n. 1-2, p. 35-39, 2009.

- [20] BERGMANN, J. P.; STAMBKE, M. Potential of laser-manufactured polymer-metal hybrid joints. **Physics Procedia**, v. 39, p. 84-91, 2012.
- [21] KATAYAMA, S.; KAWAHITO, Y. Laser direct joining of metal and plastic. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 12, p. 1247-1250, 2008.
- [22] GOUSHEGIR, S.; DOS SANTOS, J.; AMANCIO-FILHO, S. Influence of process parameters on mechanical performance and bonding area of AA2024/carbon-fiber-reinforced poly (phenylene sulfide) friction spot single lap joints. **Materials & Design**, v. 83, p. 431-442, 2015.
- [23] AMANCIO-FILHO, S. T.; BUENO, C.; DOS SANTOS, J. F.; HUBER, N.; HAGE JR, E. On the feasibility of friction spot joining in magnesium/fiber-reinforced polymer composite hybrid structures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 10–11, p. 3841-3848, 2011.
- [24] GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH. AMANCIO-FILHO, S. T.; BEYER, M.; DOS SANTOS, J. F. **Method of connecting a metallic bolt to a plastic workpiece**. US 7,575,149 B2. 2009.
- [25] AMANCIO, S. **Friction Riveting: development and analysis of a new joining technique for polymer-metal multi-materials structures**. 2007. Technischen Universitat Hamburg-Harburg2007.
- [26] AMANCIO-FILHO, S. T. Friction riveting (FricRiveting). Development of a new joining technique for polymer-metal hybrid joints. Part I: process and microstructure. **Soldagem & Inspecao**, v. 16, n. 4, p. 387-395, 2011.
- [27] AMANCIO FILHO, S. Henry Granjon Prize Competition 2009 Winner Category A: “Joining and Fabrication Technology” Friction Riveting: development and analysis of a new joining technique for polymer-metal multi-material structures. **Welding in the World**, v. 55, n. 1-2, p. 13-24, 2011.
- [28] BLAGA, L.; DOS SANTOS, J.; BANCILA, R.; AMANCIO-FILHO, S. Friction Riveting (FricRiveting) as a new joining technique in GFRP lightweight bridge construction. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 167-179, 2015.
- [29] BLAGA, L.; BANCILĂ, R.; DOS SANTOS, J.; AMANCIO-FILHO, S. Friction Riveting of glass–fibre-reinforced polyetherimide composite and titanium grade 2 hybrid joints. **Materials & Design**, v. 50, p. 825-829, 2013.

- [30] RODRIGUES, C.; BLAGA, L.; DOS SANTOS, J.; CANTO, L.; HAGE, E.; AMANCIO-FILHO, S. Friction Riveting of aluminum 2024-T351 and polycarbonate: Temperature evolution, microstructure and mechanical performance. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 214, n. 10, p. 2029-2039, 2014.
- [31] ALTMAYER, J.; DOS SANTOS, J.; AMANCIO-FILHO, S. Effect of the friction riveting process parameters on the joint formation and performance of Ti alloy/short-fibre reinforced polyether ether ketone joints. **Materials & Design**, v. 60, p. 164-176, 2014.
- [32] DESOUZA, R.; ZHAO, S.; ZHAI, Z. **Characterization and Guideline Development of the Heat Staking Process**. 2009. (Bacharelado). Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto, Toronto, Canada, 2009.
- [33] YEH, H.; SCHOTT, C.; PARK, J. **Experimental Study on Hot-Air Cold Staking of PC, PC/ABS and Acetal Samples**. Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers Incorporated, 1998.
- [34] HAHN, O.; FINKELDEY, C. Ultrasonic Riveting and Hot-air-sticking of Fiber-reinforced Thermoplastics. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 16, n. 6, p. 521-528, 2003.
- [35] TROUGHTON, M. J. **Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide**. Elsevier Science, 2008.
- [36] **Laser Staking**. Disponível em: < <http://www.lpkf-laserwelding.com/applications/laserstaking.htm> >. Acesso em: 02/09/2015.
- [37] BEUTE, S. **Staking at the speed of light**. SPE ANTEC 2009. Chicago, EUA, 2009.
- [38] BEUTE, S.; REED, B. **Staking Plastic with Infrared Light**. SPE TopCon 2008, 2008.
- [39] PARK, H.-S.; NGUYEN, T.-T. **Numerical Simulation of Infrared Staking Plastic for an Automotive Part**. ICCM2015. Auckland, Nova Zelândia, 2015.
- [40] CHEN, C. J. W., Y. **Finite element analysis of solid stud staking design**. ANTEC. Orlando, USA, 2012.
- [41] **PHASA - automotive plastic assembly applications**. 2012. Disponível em: < <http://www.phasa.co.uk/applications> >. Acesso em: 13/11/2015.

- [42] **Heat Staking**. 2015. Disponível em: <
<http://www.amadamiyachieurope.com/technologies/heat-staking/>>. Acesso em:
27/11/2015.
- [43] ABIBE, A. B.; AMANCIO-FILHO, S. T.; DOS SANTOS, J. F.; HAGE JR, E. Mechanical and failure behaviour of hybrid polymer-metal staked joints. **Materials & Design**, v. 46, n. 0, p. 338-347, 2013.
- [44] SÔNEGO, M.; ABIBE, A. B.; SANTOS, J. F.; CANTO, L. B.; AMANCIO-FILHO, S. T. **Rebitagem por injeção baseada em energia friccional (F-ICJ) em juntas híbridas de PA66 reforçado com fibra de vidro e alumínio 2024** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 21° CBECiMat. Cuiabá - MT, 2014.
- [45] HELD, G. **Making Your Data Center Energy Efficient**. CRC Press, 2011.
- [46] SCHAEFER, R. **Beitrag zum Reibschweißen von Metallen unter besonderer Berücksichtigung der Energieumwandlung während des Schweißprozesses**. 1971. Tese (doutorado em engenharia). RWTH-Aachen, Alemanha, 1971.
- [47] SCHOEBER, D. **Qualitätssicherungssystem für das Reibschweißen von Stahlwerkstoffen**. 1986. Tese (doutorado em engenharia). Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Alemanha, 1986.
- [48] GREWELL, D.; BENATAR, A. Welding of plastics: Fundamentals and new developments. **International Polymer Processing**, v. 22, n. 1, p. 43, 2007.
- [49] STOKES, V. K. Analysis of the friction (spin)-welding process for thermoplastics. **Journal of materials science**, v. 23, n. 8, p. 2772-2785, 1988.
- [50] STOKES, V. Vibration welding of thermoplastics. Part II: Analysis of the welding process. **Polymer Engineering & Science**, v. 28, n. 11, p. 728-739, 1988.
- [51] TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing**. Wiley, 2006.
- [52] UETZ, H.; FÖHL, J. Wear as an energy transformation process. **Wear**, v. 49, n. 2, p. 253-264, 1978.

- [53] CHEN, Q.; LI, D. A computational study of frictional heating and energy conversion during sliding processes. **Wear**, v. 259, n. 7, p. 1382-1391, 2005.
- [54] BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science** Estados Unidos: 1984.
- [55] SHAW, M. T. **Introduction to Polymer Rheology**. Estados Unidos: Wiley, 2012.
- [56] EKH, J.; SCHÖN, J.; MELIN, L. G. Secondary bending in multi fastener, composite-to-aluminium single shear lap joints. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, n. 3, p. 195-208, 2005.
- [57] ABIBE, A.; AMANCIO-FILHO, S.; DOS SANTOS, J.; HAGE JR, E. Mechanical and failure behaviour of hybrid polymer metal staked joints. **Materials & Design**, v. 46, p. 338-347, 2013.
- [58] SPINELLI, H. **Análise estrutural de juntas rebitadas de uso aeronáutico**. 2004. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, Guaratinguetá-SP, 2004.
- [59] MISSORI, S.; SILI, A. Mechanical behaviour of 6082-T6 aluminium alloy welds. **Metallurgical science and technology**, v. 18, n. 1, p. 12-18, 2000.
- [60] BIROL, Y. The effect of processing and Mn content on the T5 and T6 properties of AA6082 profiles. **Journal of materials processing technology**, v. 173, n. 1, p. 84-91, 2006.
- [61] COMMITTEE, A. I. H. Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum and Aluminum Alloys. In: INTERNATIONAL, A. (Ed.). **ASM Handbook - Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials**, v.2, 1993.
- [62] **Aluminium Alloys - Aluminium 6082 Properties, Fabrication and Applications**. 2005. Disponível em: < http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2813#_Applications_of_Aluminium >. Acesso em: 30/09/2015.
- [63] MARTINS, M. M. M. Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082. 2008.
- [64] **Aluminium Alloy 6082 - T6 Extrusions**. AALCO, 2015. Disponível em: < http://www.aalco.co.uk/datasheets/Aluminium-Alloy-6082-T6-Extrusions_338.ashx >. Acesso em: 13/11/2015.

- [65] MOREIRA, P. M. G. P.; DE FIGUEIREDO, M. A. V.; DE CASTRO, P. M. S. T. Fatigue behaviour of FSW and MIG weldments for two aluminium alloys. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 48, n. 2, p. 169-177, 2007.
- [66] LUCCHETTA, G.; MARINELLO, F.; BARIANI, P. Aluminum sheet surface roughness correlation with adhesion in polymer metal hybrid overmolding. **CIRP Annals-Manufacturing Technology**, v. 60, n. 1, p. 559-562, 2011.
- [67] FIORE, V.; ALAGNA, F.; DI BELLA, G.; VALENZA, A. On the mechanical behavior of BFRP to aluminum AA6086 mixed joints. **Composites Part B: Engineering**, v. 48, n. 0, p. 79-87, 2013.
- [68] JOHNSON, R. O.; BURLHIS, H. S. **Polyetherimide: A new high-performance thermoplastic resin**. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1983.
- [69] KEMMISH, D. J. High Performance Engineering Plastics. In: (Ed.): Rapra Technology Limited, 1995. cap. 4.1 Polyetherimide (Ultem),
- [70] **Products and markets guide: Ultem and Siltem resins**. SABIC INNOVATIVE PLASTICS. 2008. Disponível em: http://kbam.geampod.com/kbam/reflection/assets/thumbnail/14106_13.pdf. Acesso em: 26/11/2015.
- [71] MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 7, p. 1439-1444, 2000.
- [72] MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Humid aging of polyetherimide. II. Consequences of water absorption on thermomechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 7, p. 1445-1451, 2000.
- [73] BIJWE, J.; TEWARI, U.; VASUDEVAN, P. Friction and wear studies of bulk polyetherimide. **Journal of materials science**, v. 25, n. 1, p. 548-556, 1990.
- [74] MCKEEN, L. W. **Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, 2nd Edition**. Elsevier Science, 2009.
- [75] BIJWE, J.; INDUMATHI, J.; RAJESH, J. J.; FAHIM, M. Friction and wear behavior of polyetherimide composites in various wear modes. **Wear**, v. 249, n. 8, p. 715-726, 2001.

- [76] AMANCIO-FILHO, S.; ROEDER, J.; NUNES, S.; DOS SANTOS, J.; BECKMANN, F. Thermal degradation of polyetherimide joined by friction riveting (FricRiveting). Part I: Influence of rotation speed. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1529-1538, 2008.
- [77] **ULTEM® PEI Resin Product Guide**. PLASTICIS, G. Disponível em: <http://www.hycompinc.com/pdfs/ultempductbrochure.pdf>.
- [78] STOKES, V. K. A phenomenological study of the hot-tool welding of thermoplastics Part 3. Polyetherimide. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 775-792, 2001.
- [79] STOKES, V. K. **Experiments on the hot tool welding of dissimilar thermoplastics**. ANTEC. New Orleans, 1993.
- [80] STOKES, V. K. Experiments on the hot-tool welding of three dissimilar thermoplastics. **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2469-2477, 1998.
- [81] STAVROV, D.; BERSEE, H. Resistance welding of thermoplastic composites-an overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 1, p. 39-54, 2005.
- [82] HOU, M.; YE, L.; MAI, Y.-W. An experimental study of resistance welding of carbon fibre fabric reinforced polyetherimide (CF Fabric/PEI) composite material. **Applied Composite Materials**, v. 6, n. 1, p. 35-49, 1999.
- [83] AHMED, T.; STAVROV, D.; BERSEE, H.; BEUKERS, A. Induction welding of thermoplastic composites—an overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 10, p. 1638-1651, 2006.
- [84] BLAGA, L.; BANCILĂ, R.; DOS SANTOS, J.; AMANCIO-FILHO, S. Friction Riveting of glass-fibre-reinforced polyetherimide composite and titanium grade 2 hybrid joints. **Materials & Design**, 2013.
- [85] CARROCCIO, S.; PUGLISI, C.; MONTAUDO, G. Thermal degradation mechanisms of polyetherimide investigated by direct pyrolysis mass spectrometry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, n. 10, p. 2345-2355, 1999.
- [86] CARROCCIO, S.; PUGLISI, C.; MONTAUDO, G. New vistas in polymer degradation. Thermal oxidation processes in poly (ether imide). **Macromolecules**, v. 38, n. 16, p. 6849-6862, 2005.

- [87] FARONG, H.; XUEQIU, W.; SHIJIN, L. The thermal stability of polyetherimide. **Polymer degradation and stability**, v. 18, n. 3, p. 247-259, 1987.
- [88] KURODA, S.-I.; TERAUCHI, K.; NOGAMI, K.; MITA, I. Degradation of aromatic polymers—I. Rates of crosslinking and chain scission during thermal degradation of several soluble aromatic polymers. **European polymer journal**, v. 25, n. 1, p. 1-7, 1989.
- [89] PERNG, L.-H. Thermal decomposition characteristics of poly (ether imide) by TG/MS. **Journal of Polymer Research**, v. 7, n. 3, p. 185-193, 2000.
- [90] AUGH, L.; GILLESPIE, J.; FINK, B. Degradation of continuous carbon fiber reinforced polyetherimide composites during induction heating. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 14, n. 2, p. 96-115, 2001.
- [91] BUECHE, F. Mechanical degradation of high polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 4, n. 10, p. 101-106, 1960.
- [92] GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, V. A.; NEIRA-VELÁZQUEZ, G.; ANGULO-SÁNCHEZ, J. L. Polypropylene chain scissions and molecular weight changes in multiple extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 1, p. 33-42, 1998.
- [93] SANNER, M. A.; HARALUR, G.; MAY, A. Effect of molecular weight on brittle to ductile transition temperature of polyetherimide. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 3, p. 1666-1671, 2004.
- [94] YAMAMOTO, T.; FURUKAWA, H. Relationship between molecular structure and deformation-fracture mechanism of amorphous polymers: 2. Craze stress. **Polymer**, v. 36, n. 12, p. 2393-2396, 1995.
- [95] AGEORGES, C.; YE, L. Resistance welding of metal/thermoplastic composite joints. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 14, n. 6, p. 449-475, 2001.
- [96] AGEORGES, C.; YE, L.; MAI, Y.-W.; HOU, M. Characteristics of resistance welding of lap shear coupons. Part I: Heat transfer. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 29, n. 8, p. 899-909, 1998.

- [97] NGUYEN, T. Q. Kinetics of mechanochemical degradation by gel permeation chromatography. **Polymer degradation and stability**, v. 46, n. 1, p. 99-111, 1994.
- [98] TAYAL, A.; KHAN, S. A. Degradation of a water-soluble polymer: molecular weight changes and chain scission characteristics. **Macromolecules**, v. 33, n. 26, p. 9488-9493, 2000.
- [99] SHIH, C. Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of poly (D, L-lactide) in solution. **Journal of controlled Release**, v. 34, n. 1, p. 9-15, 1995.
- [100] GLYNN, P.; VAN DER HOFF, B.; REILLY, P. A general model for prediction of molecular weight distributions of degraded polymers. Development and comparison with ultrasonic degradation experiments. **Journal of Macromolecular Science—Chemistry**, v. 6, n. 8, p. 1653-1664, 1972.
- [101] CASALE, A. Mechanisms. In: (Ed.). **Polymer Stress Reactions**. Estados Unidos: Elsevier Science, 1978. cap. 2, p.8-81.
- [102] NASH, R. J.; JACOBS, D. M. Mechanical degradation of thin polystyrene films. **Faraday Special Discussions of the Chemical Society**, v. 2, p. 210-221, 1972.
- [103] DAVID, C.; TROJAN, M.; DARO, A.; DEMARTEAU, W. Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 37, n. 3, p. 233-245, 1992.
- [104] CANEVAROLO, S. V. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 1, p. 71-76, 2000.
- [105] CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Calculating the chain scission distribution function (CSDF) using the concentration method. **Polymer degradation and stability**, v. 86, n. 3, p. 437-444, 2004.
- [106] PINHEIRO, L.; CHINELATTO, M.; CANEVAROLO, S. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 445-453, 2004.
- [107] PIZZOLATTI, M. G. Espectroscopia de infravermelho. In: (Ed.). **Apostila de espectroscopia no infravermelho**, 2009. cap. 5,

- [108] MUSTO, P.; KARASZ, F.; MACKNIGHT, W. Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend. **Polymer**, v. 34, n. 14, p. 2934-2945, 1993.
- [109] VAN KREVELEN, D. W. Transition temperatures. In: (Ed.). **Properties of Polymers**: Elsevier Science, v.3, 2012. cap. 6, p.129-186.
- [110] EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice**. Munique: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2012.
- [111] **DURATON U1000 PEI**. Quadrant engineering plastic products, 2011. Disponível em: <
http://www.quadrantplastics.com/fileadmin/quadrant/documents/QEPP/EU/Product_Data_Sheets_PDF/AEP/Duratron_U1000_PEI_PDS_E_28042011.pdf>.
Acesso em: 13/11/2015.
- [112] **Aluminium Alloy 6082 - T6~T651 Plate**. Aalco, 2015. Disponível em: <
www.aalco.com.uk/Aalco-Metals-Ltd_Aluminium-Alloy-6082-T6T651-Plate_148.pdf>. Acesso em: 13/11/2015.
- [113] SÔNEGO, M. **Internal Report (August 2012 - Feb 2013)**. Helmholtz-Zentrum Geesthacht - Solid State Joining Processes - WMP,. Alemanha. 2013
- [114] MONTGOMERY, D. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Livros Técnicos e Científicos, 2003.
- [115] MONTGOMERY, V. C. D. **Planejamento de Experimentos usando o Statística**. E-Papers Serviços Editoriais, 2003.
- [116] MOORE, D. S.; MCCABE, G. P. Inferência para regressão. In: (Ed.). **Introdução à prática da estatística**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap. 10, p.363-382.
- [117] ASTM INTERNATIONAL. **E 1356-08**: : Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken, PA, 2014.
- [118] ASTM INTERNATIONAL. **E384-10e**:: Standart Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. West Conshohocken, PA, 2010.

- [119] ASTM INTERNATIONAL. **D5961**: : Standard Test Method for Bearing Response of Polymer Matrix Composite Laminates. West Conshohocken, PA, 2010.
- [120] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. **DIN EN ISO 14272**: : Probenmaße und Verfahren für die Kopfzugprüfung an Widerstandpunkt und Buckelschweißungen mit geprägten Buckeln. Alemanha, 2002.
- [121] HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J.-R.; ZWEIFEL, H. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, n. 1–3, p. 279-293, 1991.
- [122] CHOUKOUROV, A.; HANUŠ, J.; KOUSAL, J.; GRINEVICH, A.; PIHOSH, Y.; SLAVÍNSKÁ, D.; BIEDERMAN, H. Thin polymer films from polyimide vacuum thermal degradation with and without a glow discharge. **Vacuum**, v. 80, n. 8, p. 923-929, 2006.
- [123] MUSTO, P.; KARASZ, F.; MACKNIGHT, W. Hydrogen bonding in polybenzimidazole/polyimide systems: a Fourier-transform infra-red investigation using low-molecular-weight monofunctional probes. **Polymer**, v. 30, n. 6, p. 1012-1021, 1989.
- [124] GUERRA, G.; CHOE, S.; WILLIAMS, D. J.; KARASZ, F. E.; MACKNIGHT, W. J. Fourier transform infrared spectroscopy of some miscible polybenzimidazole/polyimide blends. **Macromolecules**, v. 21, n. 1, p. 231-234, 1988.
- [125] VERLEYE, G. A. L.; ROEGES, N. P. G.; DE MOOR, M. O. **Easy Identification of Plastics and Rubbers**. Rapra Technology, 2001.
- [126] HUMMEL, D.; GÖTTGENS, S.; NEUHOFF, U.; DÜSSEL, H.-J. Linear-temperature programmed pyrolysis of thermoresistant polymers—mass and FT-IR spectrometries Part 3. Poly (1, 4-phenylene terephthalamide) and aromatic polyimides. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 33, p. 195-212, 1995.
- [127] GE, J. J. *et al.* Multiwalled carbon nanotubes with chemically grafted polyetherimides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 28, p. 9984-9985, 2005.

- [128] KURDI, J.; KUMAR, A. Structuring and characterization of a novel highly microporous PEI/BMI semi-interpenetrating polymer network. **Polymer**, v. 46, n. 18, p. 6910-6922, 2005.
- [129] PRAMODA, K.; CHUNG, T.; LIU, S.; OIKAWA, H.; YAMAGUCHI, A. Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 2, p. 365-374, 2000.
- [130] ROMERO, A. I.; PARENTIS, M. L.; HABERT, A. C.; GONZO, E. E. Synthesis of polyetherimide/silica hybrid membranes by the sol-gel process: influence of the reaction conditions on the membrane properties. **Journal of materials science**, v. 46, n. 13, p. 4701-4709, 2011.
- [131] SEO, Y.; HONG, S. M.; HWANG, S. S.; PARK, T. S.; KIM, K. U.; LEE, S.; LEE, J. Compatibilizing effect of a poly (ester imide) on the properties of the blends of poly (ether imide) and a thermotropic liquid crystalline polymer: 1. Compatibilizer synthesis and thermal and rheological properties of the in situ composite system. **Polymer**, v. 36, n. 3, p. 515-523, 1995.
- [132] CHIEFARI, J.; DAO, B.; GROTH, A. M.; HODGKIN, J. H. Water as solvent in polyimide synthesis: thermoset and thermoplastic examples. **High Performance Polymers**, v. 15, n. 3, p. 269-279, 2003.
- [133] PRYDE, C. IR studies of polyimides. I. Effects of chemical and physical changes during cure. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 711-724, 1989.
- [134] SUNDAR, S.; JANG, W.; LEE, C.; SHUL, Y.; HAN, H. Crosslinked sulfonated polyimide networks as polymer electrolyte membranes in fuel cells. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 17, p. 2370-2379, 2005.
- [135] BOWER, D. I. Electrical and optical properties. In: (Ed.). **An Introduction to Polymer Physics**: Cambridge University Press, 2002.
- [136] TAN, X.; ZHANG, J.; SHAN, J.; YANG, S.; REN, J. Characteristics and formation mechanism of porosities in CFRP during laser joining of CFRP and steel. **Composites Part B: Engineering**, v. 70, p. 35-43, 2015.

- [137] WISE, R. J. Thermal welding techniques. In: (Ed.). **Thermal Welding of Polymers**. Inglaterra: Abington Pub., 1999. cap. 2, p.5-22.
- [138] SELDEN, R. Effect of processing on weld line strength in five thermoplastics. **Polymer Engineering & Science**, v. 37, n. 1, p. 205-218, 1997.
- [139] WU, C. H.; LIANG, W. J. Effects of geometry and injection-molding parameters on weld-line strength. **Polymer Engineering & Science**, v. 45, n. 7, p. 1021-1030, 2005.
- [140] DONG, H.; JACOB, K. I. Effect of molecular orientation on polymer free volume distribution: An atomistic approach. **Macromolecules**, v. 36, n. 23, p. 8881-8885, 2003.
- [141] CALLEJA, F. B. Microhardness relating to crystalline polymers. In: (Ed.). **Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods**: Springer, 1985. p.117-148.
- [142] BALTÁ CALLEJA, F. J.; FLORES, A.; MICHLER, G. H. Microindentation studies at the near surface of glassy polymers: Influence of molecular weight. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1951-1956, 2004.
- [143] RUEDA, D. R.; GUTIÉRREZ, M. G.; CALLEJA, F. B.; PICCAROLO, S. Order in the amorphous state of poly (ethylene terephthalate) as revealed by microhardness: Creep behavior and physical aging. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 51, n. 10, p. 897-908, 2002.
- [144] FLORES, A.; AURREKOETXEA, J.; GENSLER, R.; KAUSCH, H. H.; BALTÁ CALLEJA, F. J. Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content. **Colloid and Polymer Science**, v. 276, n. 9, p. 786-793, 1998.
- [145] MINA, M.; ANIA, F.; BALTA CALLEJA, F.; ASANO, T. Microhardness studies of PMMA/natural rubber blends. **Journal of applied polymer science**, v. 91, n. 1, p. 205-210, 2004.
- [146] BALTÁ CALLEJA, F.; FLORES, A.; MICHLER, G. Microindentation studies at the near surface of glassy polymers: Influence of molecular weight. **Journal of applied polymer science**, v. 93, n. 4, p. 1951-1956, 2004.

- [147] BELANA, J. *et al.* Physical ageing studies in polyetherimide ULTEM 1000. **Polymer international**, v. 46, n. 1, p. 29-32, 1998.
- [148] STRUM, L. Physical aging in plastics and other glassy materials. **Polymer Engineering & Science**, v. 17, n. 3, p. 165-173, 1977.
- [149] ECHEVERRIA, I.; SU, P. C.; SIMON, S. L.; PLAZEK, D. J. Physical aging of a polyetherimide: Creep and DSC measurements. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 33, n. 17, p. 2457-2468, 1995.
- [150] HAY, J. N. The physical ageing of amorphous and crystalline polymers. **Pure and applied chemistry**, v. 67, n. 11, p. 1855-1858, 1995.

APÊNDICE A: APLICAÇÃO DA PATENTE PARA F-ICJ

		European Patent Office 80298 MUNICH GERMANY
		Questions about this communication ? Contact Customer Services at www.epo.org/contact
Sónego, Marília BRESIL		Date 22.10.14
Reference	Application No./Patent No. 14182938.2 - 1706	
Applicant/Proprietor Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH		
Designation as inventor - communication under Rule 19(3) EPC You have been designated as inventor in the above-mentioned European patent application. Below you will find the data contained in the designation of inventor and further data mentioned in Rule 143(1) EPC:		
DATE OF FILING	: 29.08.14	
PRIORITY	: //	
TITLE	: A method for joining a plastic workpiece to a further workpiece	
DESIGNATED STATES	: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR	
INVENTOR (PUBLISHED = 1, NOT PUBLISHED = 0):		
1/Bastos Abibe, André/	DE	
1/de Traglia Amancio Filho, Sergio/	DE	BR
1/Sónego, Marília/		
1/F. dos Santos, Jorge/	DE	
DECLARATION UNDER ARTICLE 81 EPC: The applicant(s) has (have) acquired the right to the European patent as employer(s).		
Receiving Section 		

Figura A.1 - Aplicação de patente europeia para processo F-ICJ

APÊNDICE B: MODELO ESTATÍSTICO PARA APORTE TÉRMICO

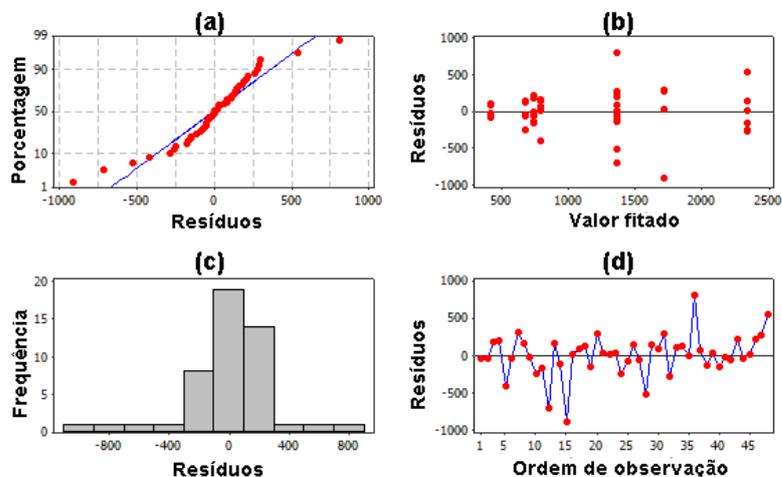


Figura B.1 - Análise de resíduos do modelo estatístico para aporte térmico: (a) análise da probabilidade normal; (b) gráfico de resíduos em função valores fitados (c) histograma dos resíduos e (d) resíduos em função da ordem de observação

Tabela B1 - Modelagem da influencia dos parâmetros de controle no aporte térmico, com nível de significância de 5%.

Fatores	Efeito	Coefficiente	SE Coef	T	P
Constante		1173,83	44,09	26,63	0
Velocidade de rotação, VR	517,68	258,84	44,09	5,87	0
Tempo de fricção, TF	730,33	365,17	44,09	8,28	0
Pressão de fricção, PF	753,91	376,95	44,09	8,55	0
VR*TF	105,55	52,78	44,09	1,2	0,238
VR*PF	75,95	37,98	44,09	0,86	0,394
TF*PF	223,08	111,54	44,09	2,53	0,015
VR*TF*PF	-76,77	-38,38	44,09	-0,87	0,389

APÊNDICE C: MODELO ESTATÍSTICO PARA MÁXIMA TEMPERATURA NO REBITE

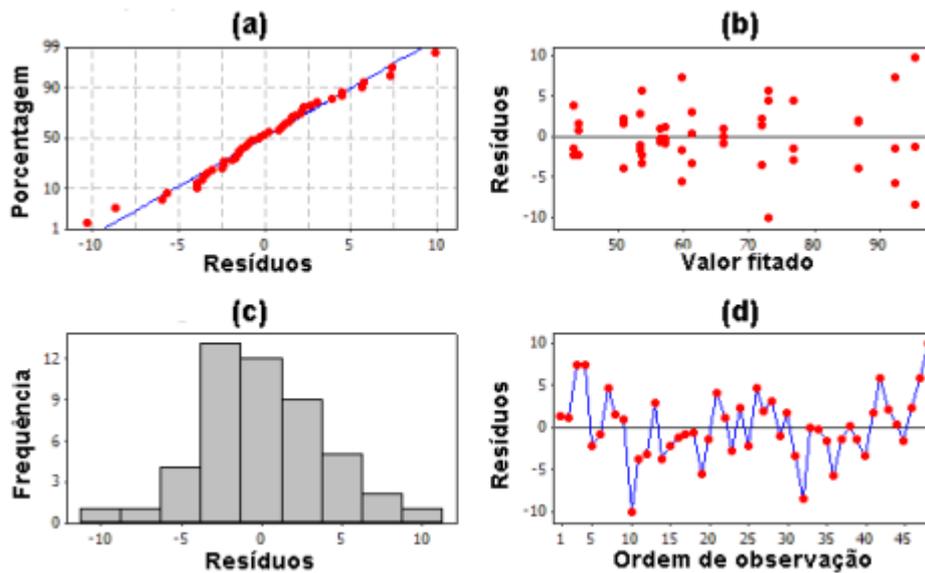


Figura C.1 - Análise de resíduos do modelo estatístico para Max. temperatura no rebite: (a) análise da probabilidade normal; (b) gráfico de resíduos em função dos valores fitados (c) histograma dos resíduos e (d) resíduos em função da ordem de observação

Tabela C.1 - Modelagem da influencia dos parâmetros de controle na temperatura máxima do rebite, com nível de significância de 5%.

Fatores	Efeito	Coeficiente	SE Coef	T	P
Constante		65,151	0,6881	94,69	0
Velocidade de rotação, VR	11,612	5,806	0,6881	8,44	0
Tempo de fricção, TF	19,275	9,637	0,6881	14,01	0
Tempo de forjamento, TC	-2,477	-1,239	0,6881	-1,8	0,081
Pressão de forjamento, PC	-0,734	-0,367	0,6881	-0,53	0,597
Pressão de fricção, PF	20,043	10,021	0,6881	14,56	0
VT*TF	-0,599	-0,3	0,6881	-0,44	0,666
VT*TC	2,725	1,362	0,6881	1,98	0,056
VT*PC	-0,9	-0,45	0,6881	-0,65	0,518
VT*PF	1,632	0,816	0,6881	1,19	0,244
TF*TC	1,852	0,926	0,6881	1,35	0,188
TF*PC	-0,272	-0,136	0,6881	-0,2	0,845
TF*PF	6,253	3,127	0,6881	4,54	0
TC*PC	-0,548	-0,274	0,6881	-0,4	0,693
TC*PF	-2,014	-1,007	0,6881	-1,46	0,153
PC*PF	4,784	2,392	0,6881	3,48	0,001

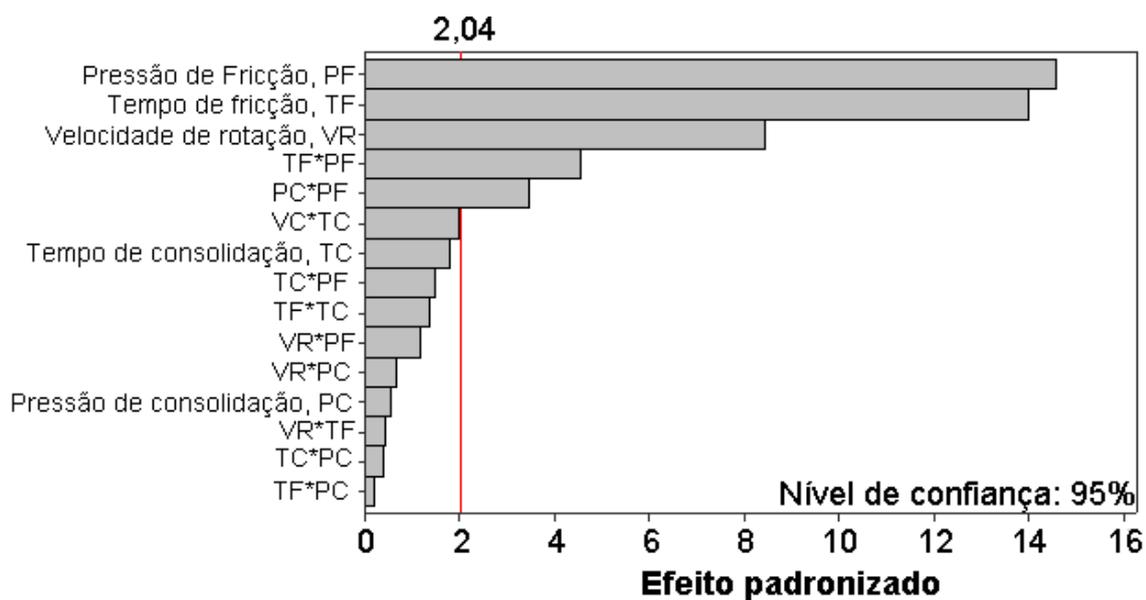


Figura C.2 - Diagrama Pareto para o efeito padronizado da máxima temperatura no rebite.

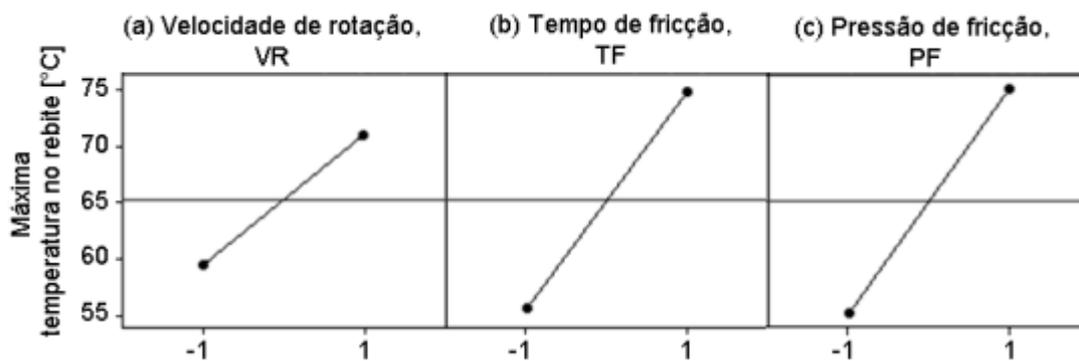


Figura C.3: - Efeito dos parâmetros de processo na temperatura máxima média do rebite após a retração da ferramenta (a)VR; b)TF e c)PF

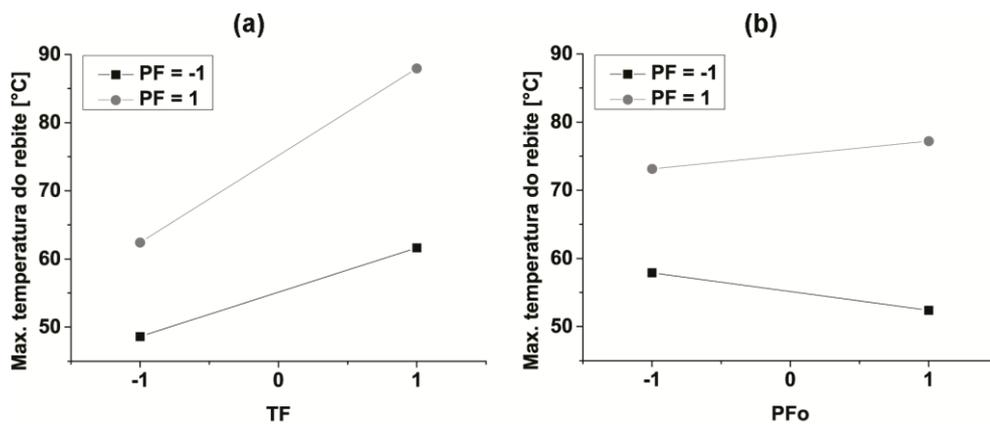


Figura C.4 - Gráfico da interação de fatores para máxima temperatura do rebite (a) TF*PF e b) PC*PF

APÊNDICE D: DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR

Tabela D.1 - Valores de M_n , M_w e polidispersividade (M_w/M_n) de PEI unido nas diferentes condições de F-ICJ adotadas neste estudo (Tabela 3.4) e para o material de base

Condição	Mn- GPC	Mw - GPC	M_w / M_n	Variação com relação ao MB (%)		
	[g mol ⁻¹]	[g mol ⁻¹]	-	M_n	M_w	M_w / M_n
A	37761	68265	1,81	3,7	0,9	2,9
B	32509	59721	1,84	17,1	13,3	4,5
C	35349	63353	1,79	9,9	8,1	2,0
D	28306	58455	2,07	27,8	15,2	17,5
E	38912	67999	1,75	0,8	1,3	-0,6
F	32900	61637	1,87	16,1	10,6	6,6
G	35431	63960	1,81	9,6	7,2	2,7
H	31307	61396	1,96	20,2	10,9	11,6
I	36957	67631	1,83	5,8	1,9	4,1
J	30214	58637	1,94	23,0	14,9	10,4
K	36443	62790	1,72	7,1	8,9	-2,0
L	36082	64750	1,79	8,0	6,0	2,1
M	36125	64624	1,79	7,9	6,2	1,8
N	37448	63352	1,69	4,5	8,1	-3,7
O	37114	64897	1,75	5,4	5,8	-0,5
P	24584	57544	2,34	37,3	16,5	33,2
Material de base	39215	68912	1,76	-	-	-

APÊNDICE E: FTIR

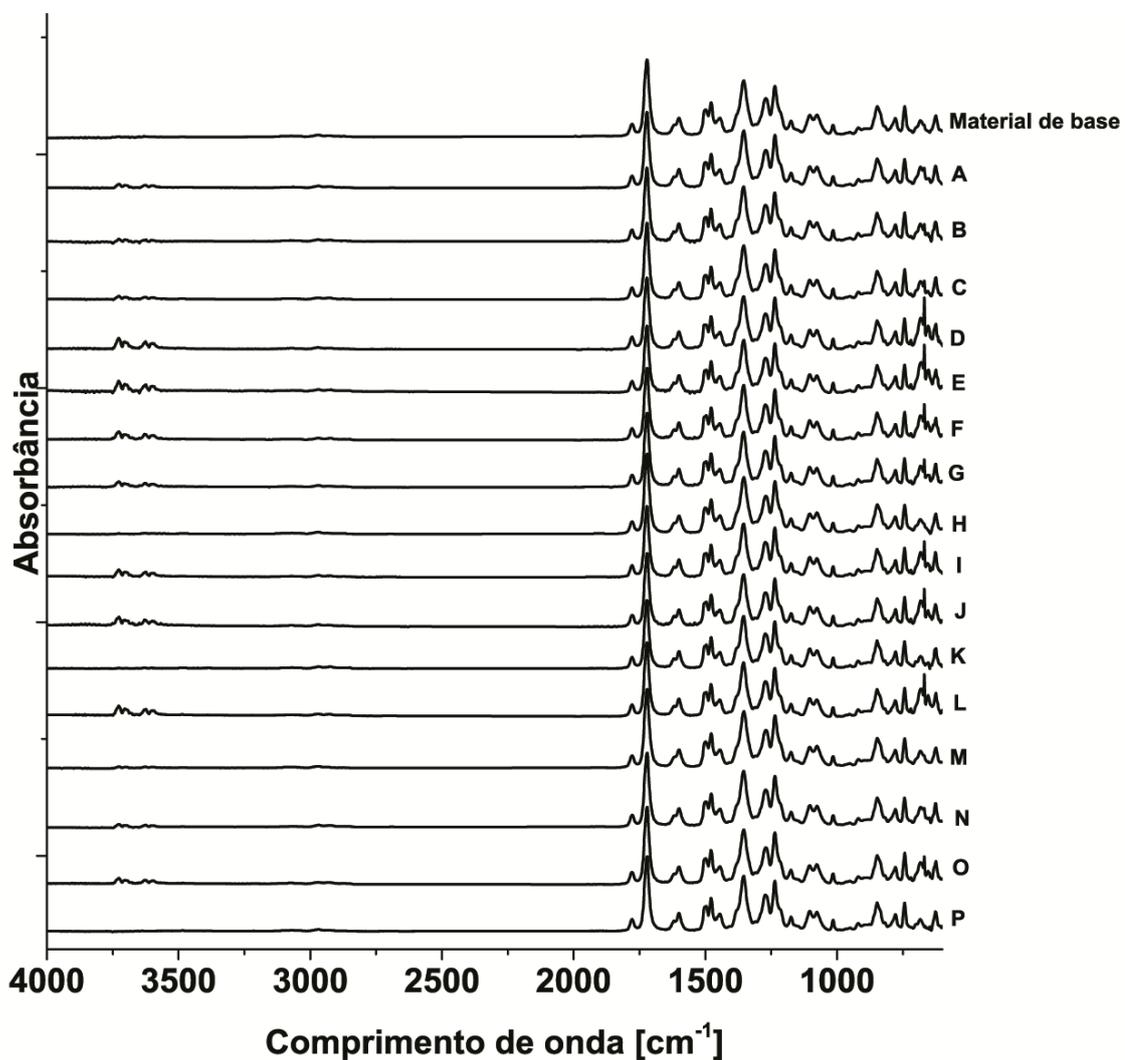


Figura E.1 - Espectros de FTIR típicos de PEI obtidos de juntas unidas nas diferentes condições F-ICJ (A-P) adotadas neste estudo e para o material de base.

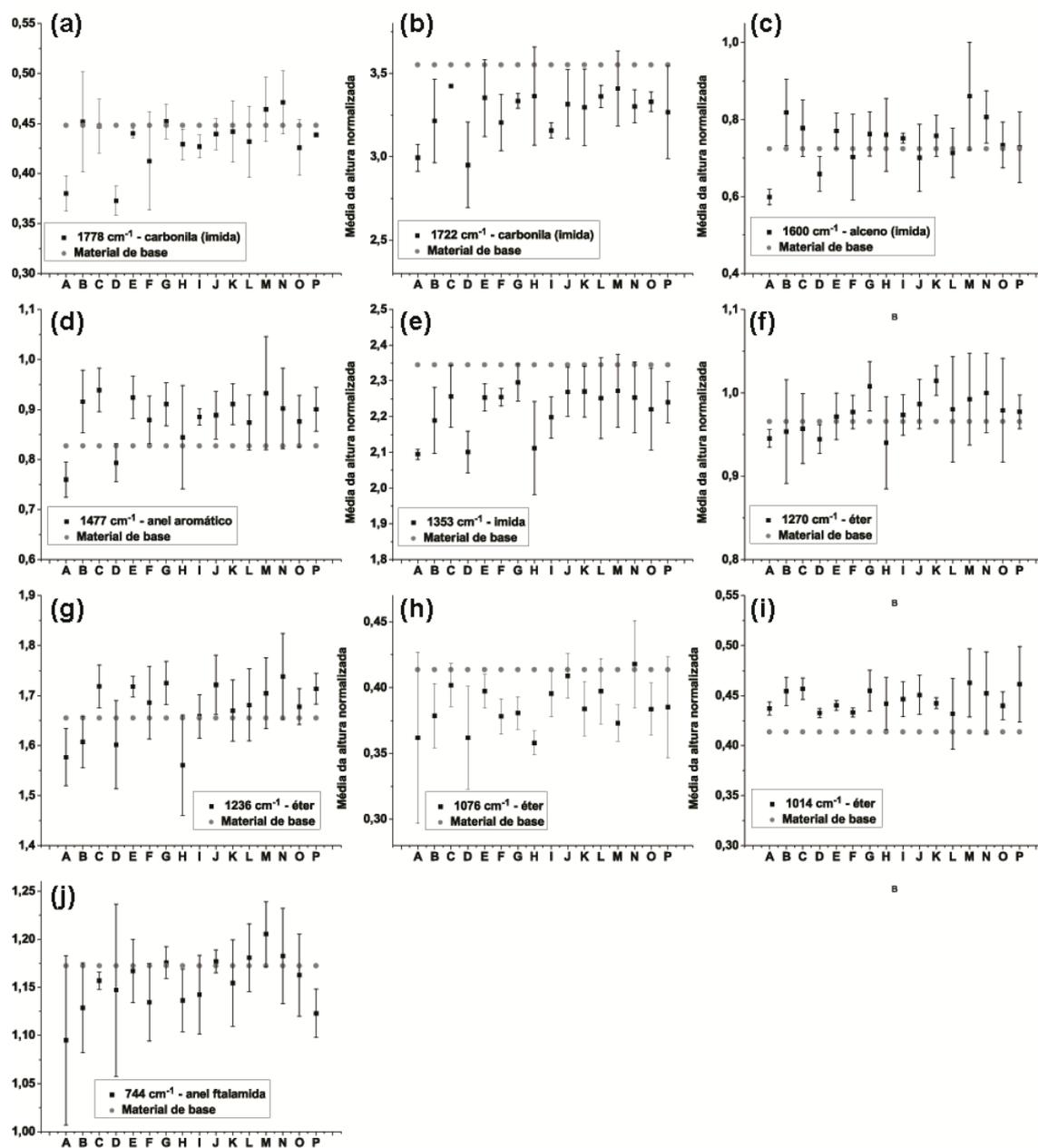


Figura E.2 - Altura normalizada de bandas características do PEI: (a) 1778 cm^{-1} ; (b) 1722 cm^{-1} ; (c) 1600 cm^{-1} ; (d) 1477 cm^{-1} ; (e) 1353 cm^{-1} ; (f) 1270 cm^{-1} ; (g) 1236 cm^{-1} ; (h) 1076 cm^{-1} ; (i) 1014 cm^{-1} ; (j) 744 cm^{-1} de juntas unidas nas diferentes condições F-ICJ (A-P) adotadas neste estudo e para o material de base.

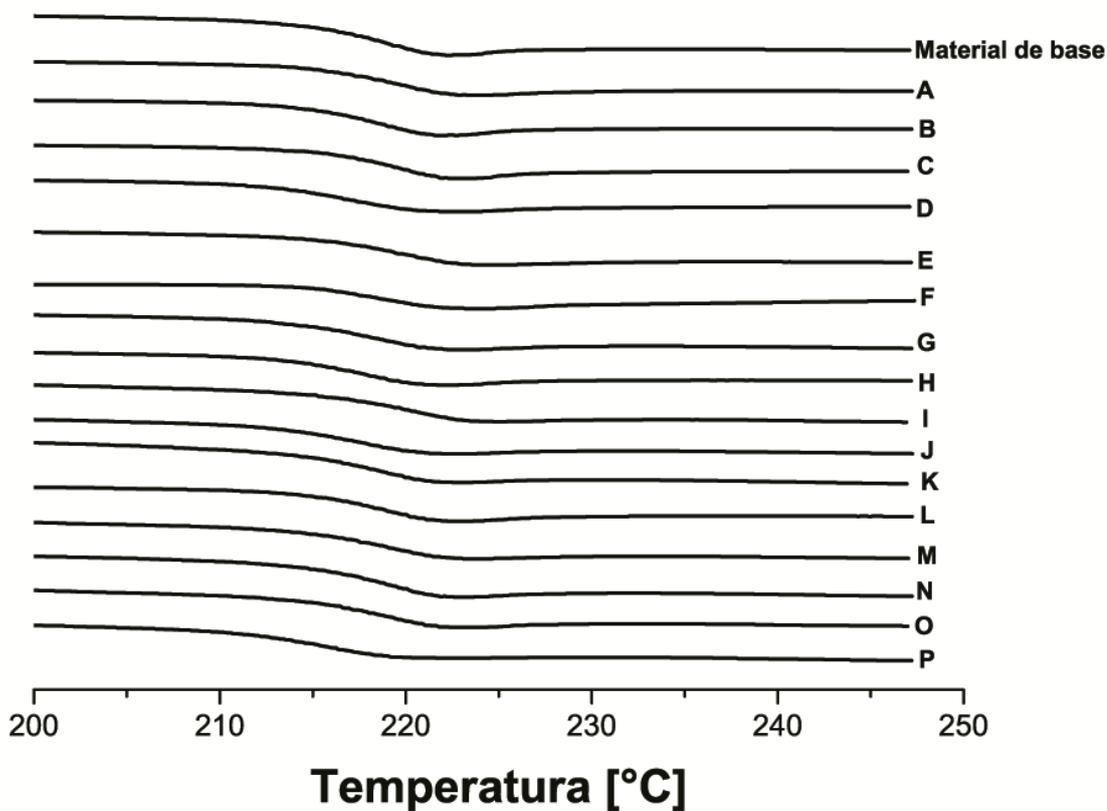
APÊNDICE F: TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Figura F.1 - Curvas típicas obtidas no DSC (segundo aquecimento) mostrando a temperatura de transição vítrea do PEI nas juntas unidas nas diferentes condições F-ICJ (A-P) adotadas neste estudo e para o material de base.

Tabela F.1 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) – *onset*, *midset* e *endset* – no segundo aquecimento das amostras do PEI das juntas unidas nas diferentes condições F-ICJ

1° Aquecimento															
Condição	Onset					Midset					Endset				
				Média	Desv.pad				Média	Desv.pad				Média	Desv.pad
A	215,31	216,43	214,25	215,33	1,09	218,09	218,7	218,12	218,57	0,40	222,75	221,37	222,43	222,18	0,72
B	214,75	214,28	213,58	214,20	0,59	218,55	218,49	217,77	218,27	0,43	221,81	222,78	221,69	222,09	0,60
C	217,68	213,25	216,5	215,81	2,29	222,38	217,7	219,37	219,82	2,37	226,62	222,25	222,47	223,78	2,46
D	213,7	212,21	223,85	216,59	6,33	217,32	217,12	224,63	219,69	4,28	220,85	220,81	225,89	222,52	2,92
E	217,43	216,37	224,54	219,45	4,44	221,64	218,26	225,95	221,95	3,85	223,73	223,16	226,02	224,30	1,51
F	215,28	212,89	215,67	214,61	1,51	218,77	217,7	218,44	218,30	0,55	221,95	222	222,02	221,99	0,04
G	213,2	217,61	213,97	214,93	2,36	217,34	218,76	218,18	218,09	0,71	221,14	220,21	222,16	221,17	0,98
H	213,92	213,59	215,6	214,37	1,08	217,87	217,55	219,1	218,17	0,82	221,3	220,91	222,01	221,41	0,56
I	215,57	215,32	213,96	214,95	0,87	219,41	215,56	219,07	218,01	2,13	223,27	216,03	223,82	221,04	4,35
J	213,74	212,26	213,77	213,26	0,86	217,42	216,91	218,09	217,47	0,59	220,86	221,45	221,77	221,36	0,46
K	213,13	209,8	215,06	212,66	2,66	216,49	216,2	217,51	216,73	0,69	220,65	223,17	220,4	221,41	1,53
L	214,49	214,54	216,85	215,29	1,35	218,42	218,47	219,65	218,85	0,70	222,41	222,11	222,89	222,47	0,39
M	222,98	213,84	214,89	217,24	5,00	223,03	218,75	218,63	220,14	2,51	223,06	222,91	222,3	222,76	0,40
N	214,56	213,64	216,64	214,95	1,54	219,08	217,5	220,62	219,07	1,56	222,8	221,46	224,02	222,76	1,28
O	214,37	214,95	214,62	214,65	0,29	218,52	218,4	218,59	218,50	0,10	222,04	221,93	221,85	221,94	0,10
P	212,57	209,34	210,45	210,79	1,64	216,08	214,94	214,9	215,31	0,67	219,69	220,52	218,95	219,72	0,79

2° Aquecimento															
Condição	Onset					Midset					Endset				
				Média	Desv.pad				Média	Desv.pad				Média	Desv.pad
A	216	215,75	214,78	215,51	0,64	219,19	218,29	217,64	218,37	0,78	222,01	221,18	220,32	221,17	0,85
B	214,71	215,43	214,1	214,75	0,67	217,28	217,93	216,82	217,34	0,56	219,77	220,43	219,86	220,02	0,36
C	215,41	216,14	214,58	215,38	0,78	218,1	218,34	217,58	218,01	0,39	220,64	220,78	220,46	220,63	0,16
D	213,17	212,22	212,73	212,71	0,48	216,47	215,52	216,26	216,08	0,50	219,36	218,56	219,41	219,11	0,48
E	215,45	216,05	215,6	215,70	0,31	218,2	219,33	218,93	218,82	0,57	220,91	222,6	221,99	221,83	0,86
F	215,25	213,15	214,82	214,41	1,11	217,94	216,63	218,33	217,63	0,89	220,3	220,17	221,42	220,63	0,69
G	214,23	213,94	214,59	214,25	0,33	216,58	217,13	217,3	217,00	0,38	219,35	220,16	219,95	219,82	0,42
H	213,71	214,18	212,39	213,43	0,93	216,42	216,79	216,41	216,54	0,22	219,38	219,14	219,83	219,45	0,35
I	216,34	216,69	215,14	216,06	0,81	219,3	219,78	218,38	219,15	0,71	222,05	222,77	221,42	222,08	0,68
J	213,65	212,99	212,49	213,04	0,58	216,84	216,46	216,27	216,52	0,29	219,66	219,75	219,86	219,76	0,10
K	214,19	214,86	214,59	214,55	0,34	216,57	217,53	217,44	217,18	0,53	219,34	220,27	220,12	219,91	0,50
L	215,35	215,07	215,58	215,33	0,26	217,3	217,65	218,81	217,92	0,79	219,75	220,34	221,89	220,66	1,11
M	215,3	214,6	215,97	215,29	0,69	218,4	217,46	219,02	218,29	0,79	220,99	220,21	221,64	220,95	0,72
N	215,37	215,02	216,89	215,76	0,99	218,06	217,78	218,79	218,21	0,52	220,78	220,46	220,98	220,74	0,26
O	214,84	215,15	214,86	214,95	0,17	217,72	217,89	217,77	217,79	0,09	220,5	220,85	220,5	220,62	0,20
P	213,06	211,65	211,75	212,15	0,79	216,41	214,91	215,13	215,48	0,81	219,25	218	218,08	218,44	0,70

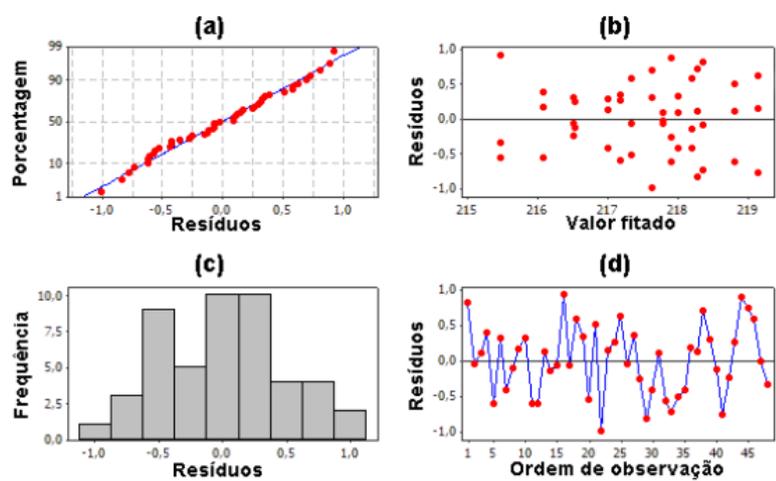


Figura F.2 - Análise de resíduos do modelo estatístico para Temperatura de transição vítrea: (a) análise da probabilidade normal; (b) gráfico de

resíduos em função dos valores fitados (c) histograma dos resíduos e (d) resíduos em função da ordem de observação.

Tabela F.2 - Modelagem da influência dos parâmetros de processo na temperatura de transição vítrea do PEI, com nível de significância de 5%

Fatores	Efeito	Coefficiente	SE Coef	T	P
Constante		217,523	0,086	2530	0
Velocidade de rotação, VR	-1,111	-0,555	0,086	-6,46	0
Tempo de fricção, TF	-1,043	-0,521	0,086	-6,06	0
Tempo de forjamento, TC	-0,101	-0,05	0,086	-0,59	0,562
Pressão de forjamento, PC	0,094	0,047	0,086	0,55	0,588
Pressão de fricção, PF	-0,902	-0,451	0,086	-5,24	0
VT*TF	0,122	0,061	0,086	0,71	0,484
VT*TC	0,1	0,05	0,086	0,58	0,565
VT*PC	0,04	0,02	0,086	0,23	0,818
VT*PF	-0,171	-0,085	0,086	-0,99	0,328
TF*TC	-0,492	-0,246	0,086	-2,86	0,007
TF*PC	0,092	0,046	0,086	0,53	0,598
TF*PF	-0,226	-0,113	0,086	-1,31	0,198
TC*PC	-0,148	-0,074	0,086	-0,86	0,395
TC*PF	0,164	0,082	0,086	0,95	0,347
PC*PF	-0,497	-0,249	0,086	-2,89	0,007

APÊNDICE G: MACROGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS JUNTAS

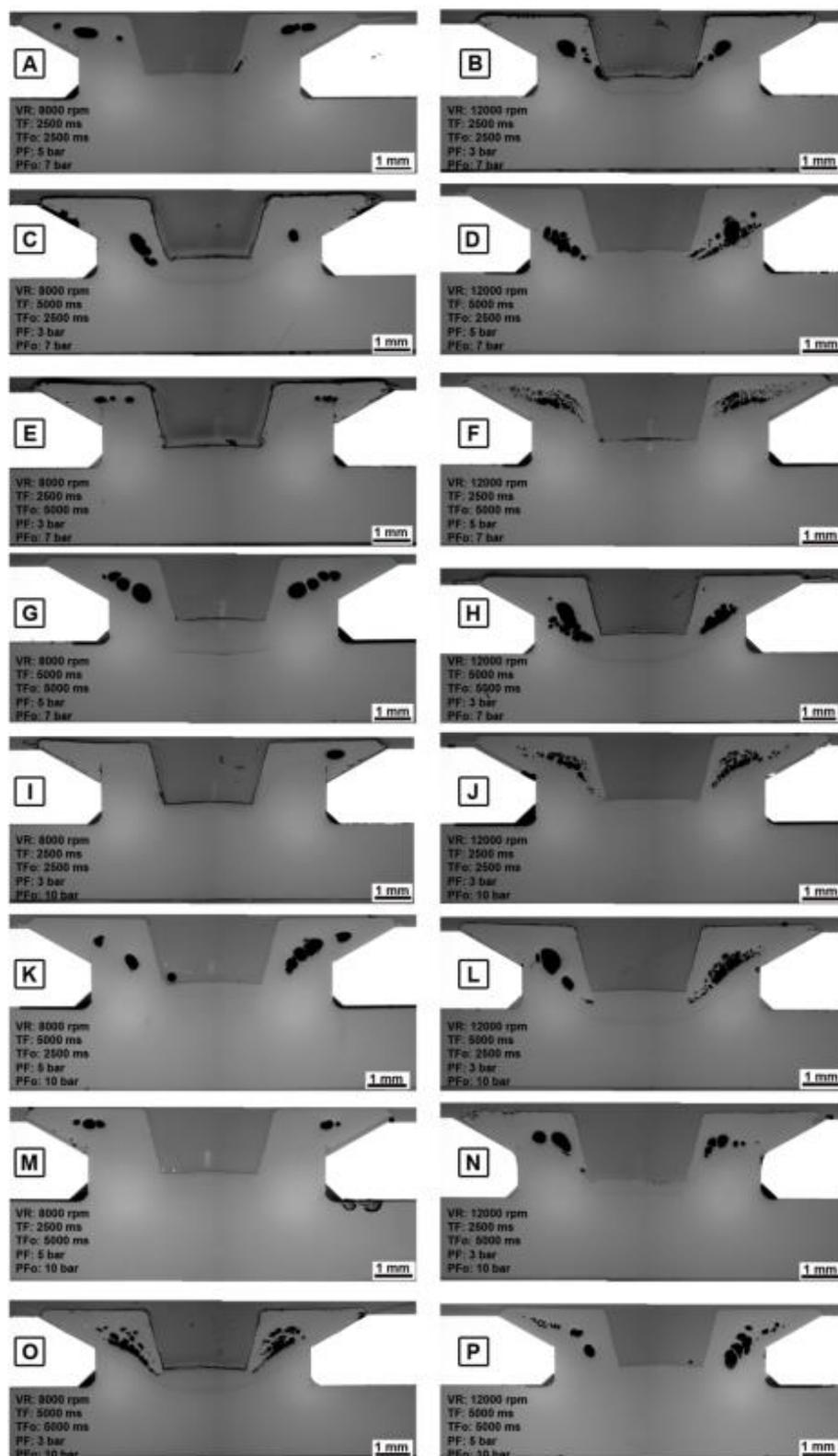


Figura G.1 - Imagens da seção transversal das juntas para cada condição A-P.

APÊNDICE H: MICROESTRUTURA DO COMPONENTE METÁLICO

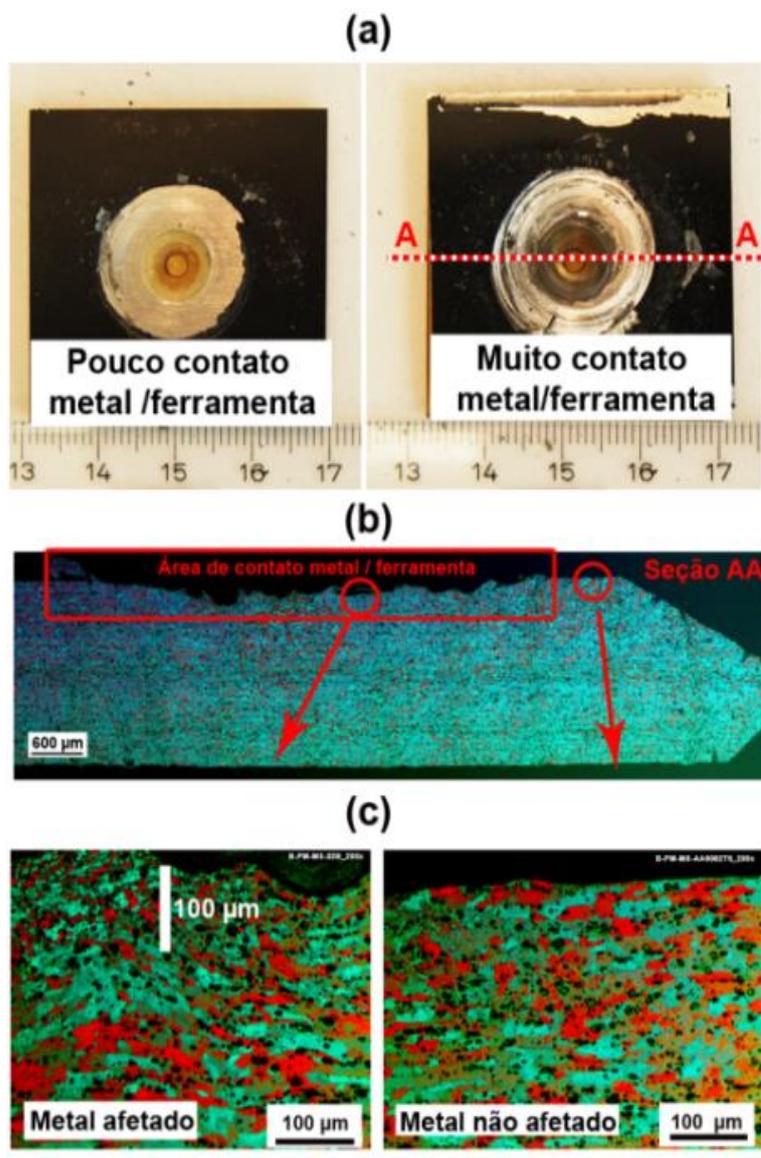


Figura H.1 - Análise microestrutural do alumínio: (a) comparação entre juntas onde houve pouco (Cond E) e muito (Cond P) contato entre ferramenta e componente metálico; (b) seção transversal do componente metálico (Cond P) após ataque químico e (c) microestrutura do alumínio após ataque químico em detalhes.

APÊNDICE I: PROPRIEDADES MECÂNICAS X TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

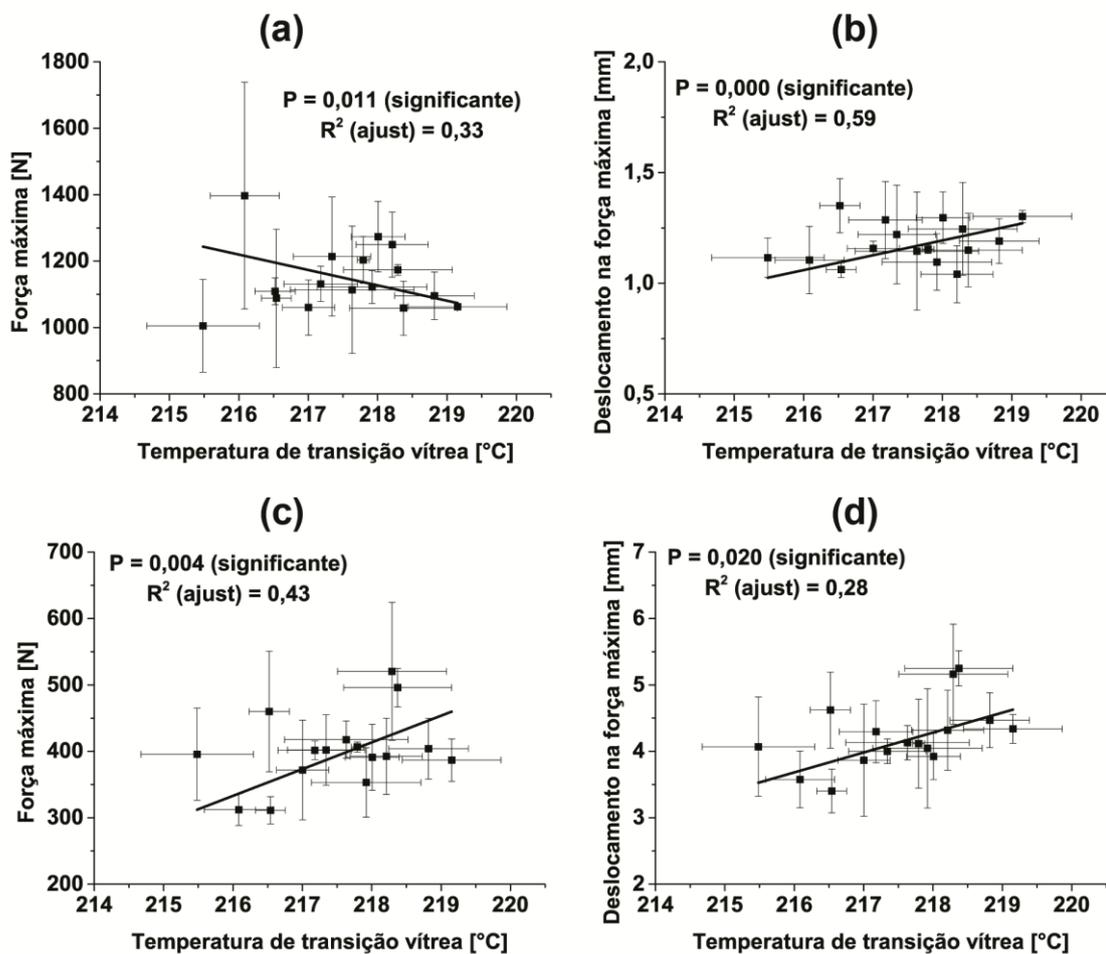


Figura I1 - Correlação entre temperatura de transição vítrea do PEI e (a) força máxima no ensaio de CJS; (b) deslocamento na força máxima no ensaio de CJS; (c) força máxima no ensaio de TCR e (d) deslocamento na força máxima no ensaio de TCR

APÊNDICE J: DIAGRAMA DE FORÇA X DESLOCAMENTO OBTIDOS NOS ENSAIOS MECÂNICOS QUASE-ESTÁTICOS DAS JUNTAS

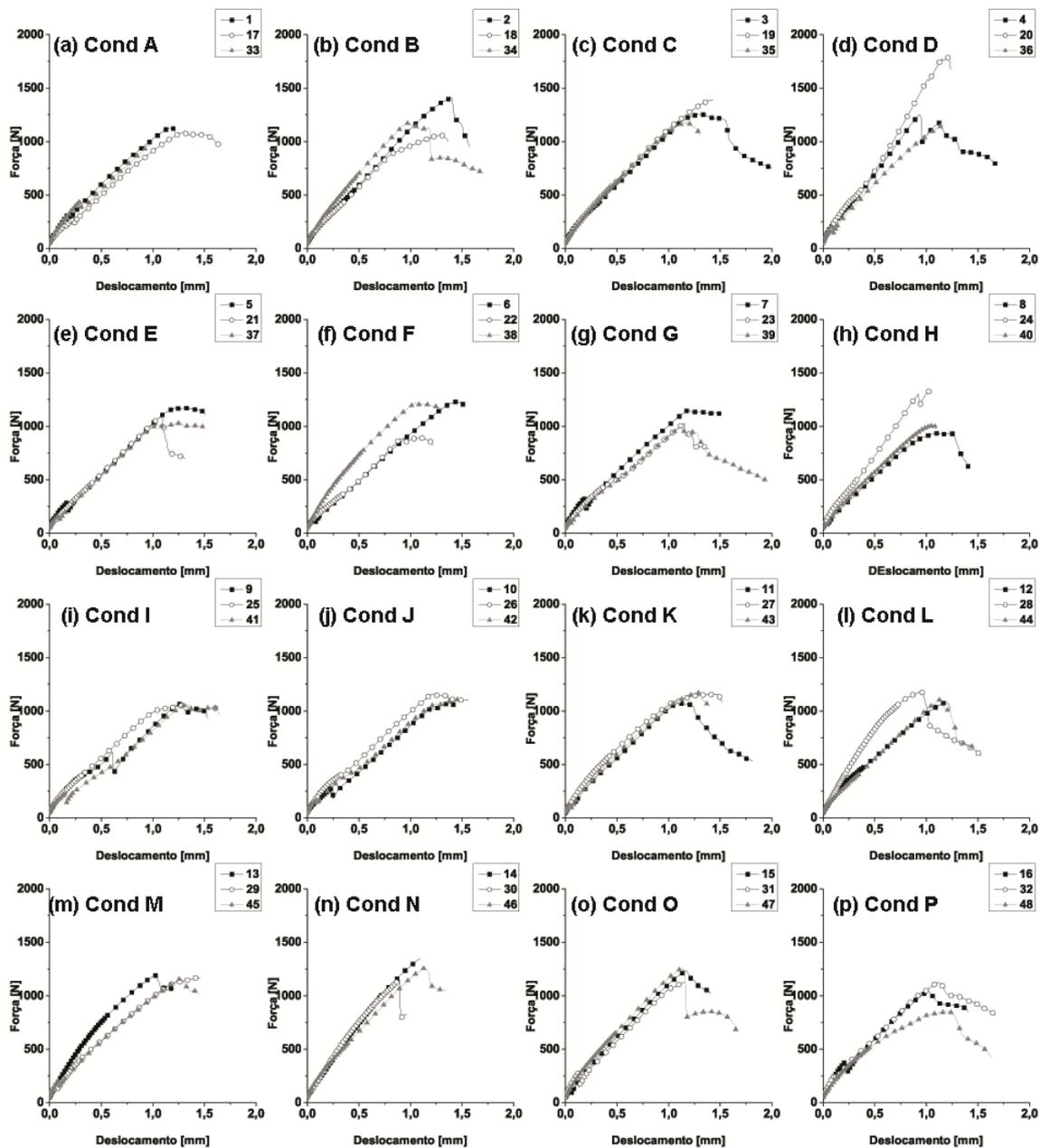


Figura J.1 - Curvas força em função do deslocamento obtidos no ensaio de cisalhamento de junta sobreposta (CJS).

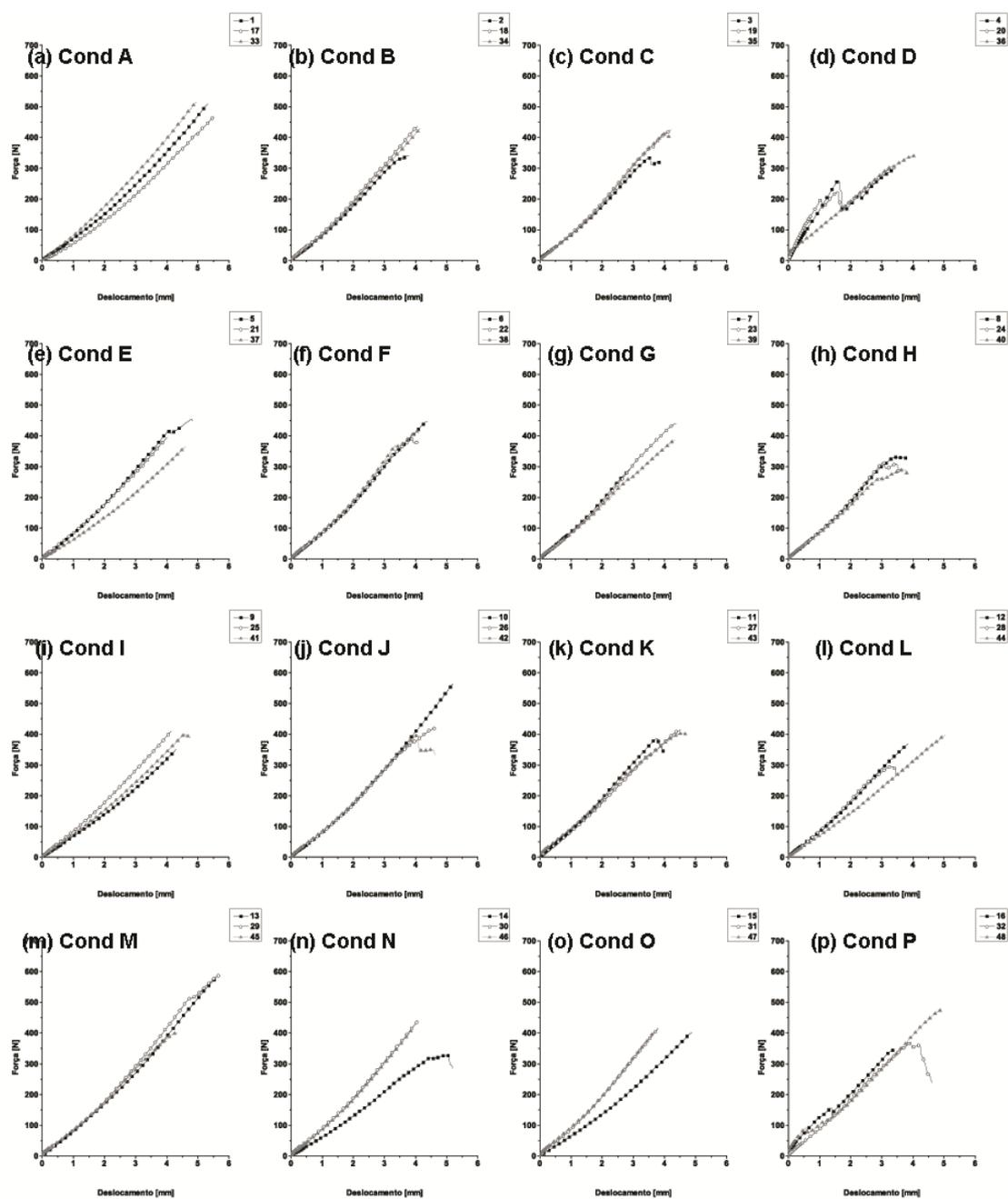


Figura J.2 - Curvas força em função do deslocamento obtidos no ensaio de tração da cabeça do rebite (TCR)