



HAL
open science

Theoretical and experimental study of the compaction and sintering processes of polytetrafluoroethylene (PTFE)

Rodrigo Bresciani Canto

► **To cite this version:**

Rodrigo Bresciani Canto. Theoretical and experimental study of the compaction and sintering processes of polytetrafluoroethylene (PTFE). Mechanics [physics.med-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Portuguese. NNT : 2007DENS0018 . tel-00624992

HAL Id: tel-00624992

<https://theses.hal.science/tel-00624992>

Submitted on 20 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Rodrigo Bresciani Canto

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE
COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DO
POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

Tese em co-tutela apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo e à École Normale Supérieure de Cachan, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica e do título de *Docteur de l'École Normale Supérieure de Cachan*.

Orientadores: Prof. Dr. Jonas de Carvalho
Prof. Dr. René Billardon

São Carlos
2007

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C232e Canto, Rodrigo Bresciani
Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE) / Rodrigo Bresciani Canto ; orientadores Jonas de Carvalho ; René Billardon. -- São Carlos, 2007.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Projeto Mecânico) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo/École Normale Supérieure de Cachan - França, 2007.

1. Sinterização. 2. PTFE. 3. Compactação de pó.
4. Ensaio triaxiais. 5. TGA. 6. DSC. 7. Dilatometria.
8. Cristalização. 9. Fechamento dos vazios. 10.
Recuperação. 11. Simulação de processos de fabricação.
I. Título.

THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN
et
DE L'ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
en co-tutelle

Présentée par
Rodrigo BRESCIANI CANTO

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine :
MECANIQUE – GENIE MECANIQUE – GENIE CIVIL

et le grade de
DOUTOR EM ENGENHARIA MÊCANICA

Sujet de la thèse :

Etude théorique et expérimentale du procédé de compaction et frittage
du polytetrafluoréthylène (PTFE)

Thèse présentée et soutenue à São Carlos, Brésil, le 23 août 2007 devant le jury composé de :

Sérgio TONINI BUTTON	Professeur-UNICAMP	Président
Rosario Elida SUMAN BRETAS	Professeur-UFSCAR	Rapporteur
Sergio P. B. PROENÇA	Professeur-EESC/USP	Rapporteur
Nicolas SCHMITT	Maître de conférences-ENS Cachan	Examineur
Jonas de CARVALHO	Professeur-EESC/USP	Co-directeur de thèse
René BILLARDON	Professeur des universités-Paris 6	Co-directeur de thèse


Laboratoire de Mécanique et Technologie (LMT-Cachan)
(ENS CACHAN/CNRS(UMR 8535)/Université Paris 6)
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Departamento de Engenharia Mécânica
Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP)
Av. Trabalhador São-Carlense 400, 13566-590 SÃO CARLOS-SP (Brasil)

FOLHA DE JULGAMENTO


Candidato: Engenheiro **RODRIGO BRESCIANI CANTO**

Tese defendida e julgada em 23/08/2007 perante a Comissão Julgadora:



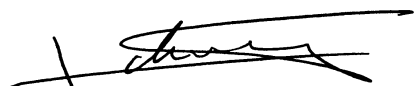
Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado.




Prof. Dr. **RENÉ BILLARDON (Co-tutor)**
(Université de Paris VI)

Aprovado




Prof. Dr. **NICOLAS SCHMITT**
(Ecole Normale Supérieure de Cachan)

Aprovado




Prof. Associado **SERGIO PERSIVAL BARONCINI PROENÇA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO




Prof. Dr. **ROSÁRIO ELIDA SUMAN BRETAS**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado



Prof. Dr. **SERGIO TONINI BUTTON**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO



Prof. Associado **JONAS DE CARVALHO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica



Prof. Associado **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

à Juliana.

às nossas famílias.

Agradecimentos

Este trabalho é resultado também de um esforço coletivo, portanto, quero aqui manifestar o meu reconhecimento e os meus agradecimentos:

Agradeço intensamente ao Prof. Jonas de Carvalho, orientador no Brasil, pela confiança em mim depositada e por todo apoio, fundamentais para a concretização deste trabalho.

Agradeço intensamente ao Prof. René Billardon, orientador na França, por seus valiosos ensinamentos, pela experiência a mim transmitida ao longo desses anos, e pelo incondicional apoio neste trabalho em conjunto.

Agradeço de forma inestimável ao Prof. Nicolas Schmitt pelo apoio incondicional, pela sua participação crucial e permanente disponibilidade, por seus valiosos ensinamentos, no âmbito profissional e pessoal, além de sua amizade.

Agradeço ao Prof. Sergio P. B. Proença por acompanhar todo o período de minha Pós-Graduação, com suas aulas, conselhos, incentivos e inestimável amizade.

Agradeço aos membros da banca examinadora, a Profa. Rosário Elida Suman Bretas, o Prof. Sergio P. B. Proença e o Prof. Sérgio Tonini Button, os quais me deram a honra de contribuir com este trabalho.

Agradeço a B. Raka pela participação fundamental na realização dos ensaios triaxiais, pela amizade e pelos bons momentos.

Agradecimentos sinceros a X. Pinelli pelo auxílio técnico essencial para a realização dos ensaios experimentais e pelos bons momentos de descontração.

Agradecimentos a José Carlos Risardi pelo auxílio técnico essencial na fabricação de dispositivos no Brasil.

Agradecimentos à Sra. Marta Faria, à Sra Bogdana Savu-Neuville e Prof. Thierry Maurin pelo apoio e esforço para possibilitar a concretização do duplo-diploma de tese (co-tutela).

Agradecimentos aos valiosos conselhos dos professores Andrzej Galeski, Jacques Verdu e Gilles Régnier durante as longas e frutuosas reuniões realizadas na *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM)* em Paris.

Ao meu irmão Leonardo Bresciani Canto pelo apoio, contribuição e sugestões valiosas que muito contribuíram neste trabalho.

Agradeço a todos os funcionários da EESC por todo apoio e auxílio: Maragno, Cristina, Ana Paula, João Pedro, Elenise, Heleninha...

Quero também expressar com prazer os meus agradecimentos por todo apoio, suporte técnico, disponibilidade e conselhos a: Ahmed Benallal, Bumedijen Raka, Catherine Genin, Carlos A. Fortulan, Cédric Doudard, Dominique Hache, Évelyne Dupré, Francis Ventura, François Hild, Gerson Mantovani, Jean-Marie Virely, Jean Lemaitre, Jean-Pierre Bernard, Marc François, Olivier Allix, Olivier Hubert,

Patrick Aïmediou, Philippe Rougeot, Philippe Sanchez, Robert Cabanes, Benedito de Moraes Purquerio, Stéphane Pattofatto, Wilson Sergio Venturini, Volnei Tita, Xavier Fayolle, Xavier Pinelli.

Agradeço à minha esposa Juliana pelo amor, incentivo, paciência, dedicação, confiança,... e a quem dedico este trabalho.

Pelo imprescindível apoio familiar, agradeço a: meus pais Roni e Maria Aparecida, aos meus sogros Waldir e Luzia, aos meus irmãos Natália, Daniela e Leonardo, aos meus cunhados Arthur (em memória), Robinson, Alessandra, Hugo e Júnior, aos meus sobrinhos Pedro e Mateus, e todos os demais familiares.

Pelos bons momentos indescritíveis e pela grande amizade, agradeço a: Elisabeth e Philippe Martineau e seus filhos Adrien, Audrey e Amaury, igualmente ao Sr. E Sra. Zambelli, e a Janka e Benoit Rocher.

Agradeço de forma especial aos outros amigos do laboratório no Brasil: Amauri, Cassius, Cláudia, Geraldo, Maria Alejandra, Neilor, Ricardo, Rogério, Romeu, Thaís, Volnei e Sandra Tita, Zilda,e a Fábio A. Martins.

Agradeço ainda de forma especial aos outros amigos do laboratório na França: Abdulfatah, Béatrice, Benoit Vereecke, Charles, David e Delphine, David e Joanne, Eléonore, Elli, Emmanuelle, Eric e Andréa, Guillaume Vivier, Guilhem, Ibrahim, Jean-François, Jean-Loup, Juan, Karine, Ludovic, Martin Poncelet, Moez, Nicolas e Joumana, Nicolas Garraud, Paul, Pierre Gosselet, Rami, Rodrigo de Codes, Stéphane Otin, Sébastien Grange e família, Sébastien Vincent, Sylvain Cloupet, Sylvain e Paula, Wesley e Késia.

Agradeço à Universidade de São Paulo e a Escola de Engenharia de São Carlos pelo apoio institucional e operacional no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à École Normale Supérieure de Cachan pelo apoio institucional, pelo acolhimento e pela bolsa de estudos de parte de minha estada nesta instituição.

Pelo apoio financeiro nas diferentes etapas deste trabalho, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que me concedeu parte da bolsa de estudos no Brasil e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que me concedeu parte da bolsa de estudos no Brasil e na França.

Agradeço à Tecnofluor Indústria e Comércio LTDA pelo fornecimento dos materiais para a realização deste trabalhos, pelas discussões, informações e apoio ao meu deslocamento para a realização das visitas e reuniões nesta empresa.

Por fim, diante de uma lista incessante de pessoas que certamente contribuíram de maneira direta ou indireta neste trabalho, fica ainda a minha eterna gratidão a todos os demais aqui não mencionados.

Resumo

CANTO, R. B. *Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)*. São Carlos, 2007. 188p. Tese (doutorado em co-tutela) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo / LMT-Cachan, École Normale Supérieure de Cachan.

Este trabalho apresenta um estudo dos processos de prensagem e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE) com o objetivo principal de investigar a influência dos parâmetros desses processos na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material após sinterização. O PTFE faz parte do grupo dos termoplásticos, mas assim como outros polímeros de alto peso molecular, apresenta elevada viscosidade no estado fundido que impede sua utilização em moldagem por injeção, e seu processamento é realizado por compactação a frio do pó polimérico seguida de sinterização. No processo de sinterização é aplicado um tratamento térmico acima da temperatura de fusão do material que é responsável por grandes deformações anisotrópicas que, por sua vez, são dependentes do histórico de carregamentos induzidos na fase de compactação. Com o objetivo de desenvolver modelos de comportamento termomecânicos para realizar simulações computacionais dessas etapas de fabricação, ensaios experimentais foram realizados para se investigar os diferentes mecanismos de evolução microestrutural e de deformações nas etapas de compactação e sinterização. O estudo experimental do processo de compactação compreendeu a realização de ensaios de compactação uniaxial (oedométrico), de compactação hidrostática em prensa isostática e ensaios triaxiais verdadeiros em um dispositivo original acoplado numa prensa triaxial com seis atuadores eletrohidráulicos. Através dos resultados obtidos dos ensaios de compactação foi possível identificar os parâmetros do modelo de Drucker-Prager/cap, disponível na biblioteca de leis de comportamento do programa de cálculo pelo método dos elementos finitos ABAQUS™, que permitiu de simular numericamente alguns casos simples. O estudo experimental do processo de sinterização foi realizado com o auxílio de ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isótopos e anisótopos com diferentes índices de vazios. Através dos resultados obtidos destes ensaios foi possível identificar que a deformação global de sinterização é composta por uma deformação térmica reversível, uma deformação devido à mudança de fase cristalina em fase amorfa -ou vice-versa-, uma deformação devido ao fechamento dos vazios e uma deformação de recuperação. Este estudo foi realizado em dois tipos de materiais, sendo o PTFE puro e o PTFE reforçado com 5wt% de Ekonol™ e 5wt% de fibras de carbono, respectivamente comercializados pelos nomes de Teflon™ 6407 e Teflon™ 6507.

Palavras-chave: PTFE, compactação de pó, sinterização, ensaios triaxiais, TGA, DSC, dilatométrica, cristalização, fechamento dos vazios, recuperação, simulação de processos de fabricação.

Resumé

CANTO, R. B. *Etude théorique et expérimentale du procédé de compaction et frittage du polytetrafluoréthylène (PTFE)*. São Carlos, 2007. 188p. Thèse (doctorat en co-tutelle) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo / LMT-Cachan, École Normale Supérieure de Cachan.

Ce travail a pour objectif principal d'étudier l'influence des paramètres des procédés de compaction à froid et de frittage sur la microstructure et les propriétés mécaniques des pièces en polytetrafluoréthylène (PTFE) ainsi fabriquées. Comme d'autres polymères à haute masse moléculaire, bien que faisant partie des polymères thermoplastiques, le PTFE présente une viscosité à l'état fondu trop élevée pour permettre sa mise en œuvre par moulage par injection, ce qui conduit au procédé de fabrication par compaction à froid et frittage. La phase de frittage correspond à un traitement thermique au delà de la température de fusion qui induit des déformations finies, en général anisotropes et fonction de l'histoire du chargement mécanique subi par le matériau au cours de l'étape préalable de compaction à froid. Afin de développer des modèles de comportement thermomécaniques utilisables lors de la simulation numérique de l'ensemble du procédé de fabrication, différents essais ont été réalisés pour étudier les différents mécanismes responsables des évolutions microstructurales et des déformations lors de la compaction et du frittage. L'étude expérimentale du procédé de compaction a été menée grâce à des essais de compaction uniaxiale (œdométriques), des essais de compaction hydrostatique réalisés dans une presse hydraulique isostatique et des essais triaxiaux réalisés grâce à un dispositif original installé dans une machine d'essais électrohydraulique à six vérins. Ces essais ont permis d'identifier un modèle de comportement élasto-plastique de type "Drucker-Prager/cap" disponible dans la bibliothèque de lois de comportement du programme de calcul par éléments finis industriel ABAQUS™, ce qui a permis de simuler numériquement quelques cas simples. L'étude expérimentale du procédé de frittage a été menée grâce à la réalisation d'essais de thermogravimétrie (ATG), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et d'essais de dilatométrie réalisés sur des éprouvettes isotropes ou anisotropes avec différentes valeurs de la porosité. Ces essais ont permis de décomposer la déformation de frittage en une déformation thermique réversible, une déformation liée au changement de phase cristalline en phase amorphe -ou vice versa-, une déformation liée à la refermeture des pores et enfin une déformation dite de recouvrance. Cette étude a été réalisée sur deux poudres, de PTFE pur ou de PTFE chargé par environ 5wt% d'Ekonol™ et 5wt% de fibres de carbone, respectivement commercialisées sous le nom de Teflon™ 6407 et de Teflon™ 6507.

Mots-clés: PTFE, compaction de poudre, frittage, essais triaxiaux, ATG, DSC, dilatométrie, cristallisation, recouvrance, fermeture de vides, simulation de procédés de fabrication.

Abstract

CANTO, R. B. *Theoretical and experimental study of the compaction and sintering processes of polytetrafluoroethylene (PTFE)*. São Carlos, 2007. 188p. Thesis (cotutorship doctorate) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo / LMT-Cachan, École Normale Supérieure de Cachan.

The main objective of this work is to study the influence the process parameters on the microstructure and the mechanical properties of components manufactured by compaction at room temperature and sintering of polytetrafluoroethylene (PTFE). Similarly to other High Molecular Weight Polymers and although it belongs to the group of thermoplastic polymers, since it cannot be processed in the melt state because its very high viscosity, PTFE, is powder processed -that consists in sintering compacted powder-. Sintering corresponds to a heat treatment up to temperatures higher than the melting temperature, inducing finite deformations that are generally anisotropic and dependent on the mechanical loading the material has been submitted to during the pre-compaction at room temperature. In order to develop thermo-mechanical constitutive equations that could be used during predictive numerical simulations of the whole process, different tests have been performed to study the different mechanisms that are responsible for microstructural evolutions and deformations during compaction and sintering. The experimental study of the compaction process has been performed via uniaxial (oedometric) compaction tests, hydrostatic compaction tests that were made with an isostatic hydraulic press and triaxial tests that were made with an original device installed on an electrohydraulic testing machine with six actuators. A "Drucker-Prager/cap" type elasto-plastic model -as available in the constitutive equations library of ABAQUS™ industrial finite element software- has been identified from the results of these tests, so that a few simple cases have been numerically simulated. The experimental study of the sintering process has been performed via Thermo-Gravimetric Analyses (TGA), Differential Scanning Calorimetric analyses (DSC) and dilatometry tests that were performed on isotropic or anisotropic specimens with different values of the porosity. From the results of these tests it has been possible to decompose the sintering deformation into different mechanisms, viz. a reversible thermal expansion, a strain that is linked to the transition from the crystalline phase to the amorphous phase -or vice versa-, a pore closure strain and a recovery strain. This study has been performed on a powder made of pure PTFE and a powder of PTFE filled with 5wt% Ekonol™ and 5wt% of carbon fibers, respectively available as Teflon™ 6407 and Teflon™ 6507.

Keywords: PTFE, powder compaction, sintering, triaxial tests, TGA, DSC, dilatometry, crystallization, recovery, void closure, numerical simulation of manufacturing processes.

Lista de Figuras

Figura 1 - Metodologia proposta para o projeto de um produto em PTFE auxiliado por simulação numérica desenvolvida a partir de estudos teóricos e experimentais.....	29
Figura 2 - Diagrama de transformações da fase cristalina do PTFE - a linha tracejada indica a tensão (40 MPa) de compactação máxima geralmente utilizada na indústria (RAE e DATTELBAUM, 2004).....	33
Figura 3 - Fotografias obtidas em microscópio estereoscópico: (a) Material Teflon 6407 (PTFE puro) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes dos grãos (pellets)	35
Figura 4 - Fotografias obtidas em microscópio estereoscópico: (a) Material Teflon 6507 (PTFE reforçado com 5wt% de EkonolTM e 5wt% de fibras de carbono) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes dos grãos (pellets)	35
Figura 5 - Fotografias obtidas em MEV, (a) Teflon 6507 (PTFE reforçado com 5wt% de EkonolTM e 5wt% de fibras de carbono) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes da superfície de um grão, com as fibras de carbono	36
Figura 6 - Granulometrias dos materiais puro e reforçado	36
Figura 7 - Evolução do estado do VER e das variáveis principais ao longo de todo processo de fabricação, os índices utilizados referem-se a p=powder, g=green e s=sintered.....	39
Figura 8 - Montagem do anel (PTFE 6507) no pistão (aço) de amortecedor automotivo	48
Figura 9 - Processo de fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo....	48
Figura 10 - Usinagem (corte) dos anéis a partir da peça tubular - detalhe da fixação da peça tubular no torno indicando a perda de material.....	49
Figura 11 - Região da ruptura em corpos-de-prova do material reforçado submetidos a ensaio de tração simples: (a) material sinterizado após compactação à uma pressão radial de 26,2 MPa ($e_g = 5\%$), onde nota-se ruptura dúctil, (b) material sinterizado após compactação à uma pressão radial de 5,5 MPa ($e_g = 30\%$), onde nota-se ruptura com menor ductilidade.....	51
Figura 12 - Curvas de ensaios de tração em corpos-de-prova cilíndricos realizados com o material reforçado após sinterização a partir de dois diferentes níveis de compactação, indicando a influência do índice de vazios a verde, resultante da compactação, no comportamento mecânico após a sinterização	52
Figura 13 - Plano dos invariantes de tensão p vs. q: trajetos possíveis com ensaios padrões (tração simples, compressão simples, oedométrico e hidrostático) e área de estudo com exemplo de trajeto de carregamento não-proporcional possível de ser realizado com dispositivo triaxial desenvolvido neste trabalho.....	57
Figura 14 - Esquema do dispositivo para ensaios triaxiais utilizado por GU et al. (2001)	58
Figura 15 - Esquema do dispositivo para ensaios triaxiais verdadeiros desenvolvido neste trabalho.....	60
Figura 16 - ASTREE- prensa triaxial do LMT-Cachan (altura aproximada de 4 metros e capacidade máxima na direção vertical de 250 kN).....	60
Figura 17 - Vistas em perspectivas do dispositivo montado entre os atuadores da prensa triaxial	61

Figura 18 - (a) e (b) montagem do dispositivo na prensa triaxial, (c) corpo-de-prova compactado do material reforçado, (d) corpo-de-prova compactado do material puro (e) corpo-de-prova do material puro entre os blocos horizontais após compactação e descarregamento dos atuadores.....	62
Figura 19 - Sensor de pressão e detalhe da montagem nos blocos (dimensões em mm)	63
Figura 20 - Detalhe da face do bloco AB3 com o sensor acoplado.....	64
Figura 21 - Circuito utilizado para a eletrônica dos sensores.....	64
Figura 22 - Matriz metálica utilizada para ensaio oedométrico.....	65
Figura 23 - Ensaio oedométricos sob diferentes velocidades de compactação: 10, 5 e 1 mm/min que correspondem aproximadamente à taxas de deformação volumétrica da ordem de 0,02 ; 0,01 e 0,002 s ⁻¹ , respectivamente (material reforçado).....	66
Figura 24 - Ensaio hidrostático em prensa isostática utilizando um molde elastomérico flexível esférico e bipartido.....	68
Figura 25 - Ensaio hidrostático em prensa isostática: pressão do fluido da prensa em função da deformação permanente da massa de PTFE compactada, densidade aparente inicial do material puro é de 0,86 g/cm ³ e do material reforçado é de 0,61 g/cm ³	69
Figura 26 - Ensaio hidrostático em prensa isostática: evolução da densidade e do índice de vazios em função da pressão do fluido da prensa	70
Figura 27 - Comparação dos resultados obtidos de ensaios hidrostáticos na prensa isostática com ensaios hidrostáticos realizados na prensa triaxial com o dispositivo de compactação triaxial.....	71
Figura 28 - Ensaio 9 - compressão triaxial com carregamento hidrostático no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo e estimadas pelas forças globais medidas nas células de carga dos atuadores, que incluem as forças de atrito do sistema.....	76
Figura 29 - Ensaio 9 - compressão triaxial com carregamento hidrostático no material puro: (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q.....	77
Figura 30 - Ensaio 12 - compressão triaxial com carregamento triaxial no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo.....	78
Figura 31 - Ensaio 12 - compressão triaxial com carregamento triaxial no material puro: (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q.....	79
Figura 32 - Ensaio 14 - compressão triaxial com carregamento oedométrico no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo.....	80
Figura 33 - Ensaio 14 - compressão triaxial com carregamento oedométrico no material puro: (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q.....	81
Figura 34 - Trajetos de carregamento e curvas de isodensidades de diferentes ensaios triaxiais verdadeiros traçados no plano dos invariantes de tensão p vs. q (material puro)	82
Figura 35 - Ensaio 16 - deslocamentos aplicados para a realização de ensaio hidrostático seguido de carregamento de isodensidade e descarregamento (material puro).....	83

Figura 36 - Evolução do volume da cavidade do corpo-de-prova prescrito pelo deslocamento dos atuadores e o volume obtido experimentalmente durante a realização de três ensaios com carregamento hidrostático seguido de carregamento de isodensidade e descarregamento.....	84
Figura 37 - Ensaio 18 - evolução das tensões nas três direções em função do tempo e do volume da cavidade do corpo-de-prova (material puro).....	84
Figura 38 - Ensaio 18 - evolução da tensão média (p) e da tensão de von Mises (q) em função do tempo e do volume da cavidade do corpo-de-prova (material puro).....	85
Figura 39 - Ensaio 18 - evolução da tensão de von Mises q em função da tensão média p (material puro).....	86
Figura 40 - Ensaio 18 - visualização do trajeto de carregamento hidrostático seguido do trajeto de isodensidades visualizados em função da tensão média (p), da tensão de von Mises (q), deformação desviadora (ϵ_d) e da deformação volumétrica (ϵ_{vol}) (material puro).....	87
Figura 41 - Ensaios 16, 17 e 18 - evolução da tensão de von Mises (q) em função da tensão média (p) (a indicação do trecho de isodensidade do ensaio 18 foi destacada na Figura 39).....	88
Figura 42 - Curva tensão vs. deformação na direção 3 obtida no ensaio 20 com 5 descarregamentos (material puro).....	89
Figura 43 - Ensaios de compressão hidrostática no dispositivo triaxial à diferentes taxas de deformação volumétrica logarítmica (material reforçado).....	90
Figura 44 - Superfícies de plastificação do modelo de Drucker-Prager/cap no plano dos invariantes de tensão p vs q	91
Figura 45 - Ensaio de compressão uniaxial realizado com o corpo-de-prova proveniente do ensaio triaxial 11 (material puro).....	93
Figura 46 - Obtenção da inclinação da superfície de Drucker-Prager a partir de pontos provenientes de uma ensaio de compressão uniaxial simples e um ensaio de compressão triaxial não-proporcional (material puro).....	93
Figura 47 - Trajetos de carregamento e curvas de isodensidades ajustadas pelo modelo de Drucker-Prager/cap (material puro)	94
Figura 48 - Modelo axissimétrico para a simulação da compactação uniaxial confinada	96
Figura 49 - Comparação de resultados experimentais e teóricos: curvas de carga vs. deslocamento para o caso da compactação uniaxial (material puro).....	97
Figura 50 - Isovalores de densidade da peça compactada por uma tensão nominal média de 20 MPa.....	98
Figura 51. Modelo axissimétrico do dispositivo utilizado para a prensagem uniaxial dos tubos para a fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo, vista 3D (revolução de 290°) e seção modelada com as dimensões, condições de contorno e coeficientes de atrito (material reforçado).....	99
Figura 52. Simulação da prensagem uniaxial do tubo para a fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo com isovalores de densidade ou de índice de vazios do material a verde mostrados em vistas 3D (revolução de 290°) do modelo axissimétrico: (a) resultado após primeira prensagem pela superfície superior e (b) resultado após segunda prensagem pela superfície inferior.....	99
Figura 53 - Porcentagem de massa em função da temperatura no ensaio de termogravimetria à velocidade de aquecimento constante de 10°C/min	103
Figura 54 - Taxa de perda de massa em função da temperatura no ensaio de	

termogravimetria à velocidade de aquecimento constante de 10°C/min	104
Figura 55 - Ensaio de DSC conduzido numa amostra de 5 mg de PTFE puro (as temperaturas indicadas referem-se aos picos, precisão de leitura do aparelho de 1°C)	105
Figura 56 - Ensaio de DSC conduzido numa amostra de 5 mg de PTFE reforçado (as temperaturas indicadas referem-se aos picos, precisão de leitura do aparelho de 1°C)	106
Figura 57 - Material puro: picos de fusão para três ciclos de aquecimento seguidos de resfriamento com velocidades de 5°C/min. A primeira fusão do material (virgem) ocorre numa temperatura maior e com maior grau de transformação, indicando o alto grau de cristalinidade do material no estado polimerizado (virgem)	107
Figura 58 - Material reforçado: picos de fusão para três ciclos de aquecimento seguidos de resfriamento com velocidades de 5°C/min. A primeira fusão do material (virgem) ocorre numa temperatura maior e com maior grau de transformação, indicando o alto grau de cristalinidade do material no estado polimerizado (virgem).....	107
Figura 59 - Material puro: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C).....	109
Figura 60 - Material puro compactado à 60 MPa: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C).....	110
Figura 61 - Material reforçado: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C).....	110
Figura 62 - Material reforçado compactado à 60 MPa: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C).....	110
Figura 63 - Tratamento térmico aplicado em ensaio de DSC cíclico para o estudo da cinética de cristalização (material puro).....	111
Figura 64 - Variável Am calculada para um ciclo (j) em função da temperatura mínima à que o material foi resfriado no ciclo precedente (j-1) (material puro).....	112
Figura 65 - Ensaio de DSC cíclico para o estudo da cinética de cristalização, análise do pico de cristalização do ciclo 10 (gráfico inferior) e a referente evolução do grau de transformação (gráfico superior) em função da temperatura (material puro).....	113
Figura 66 - Ensaio de DSC cíclico para o estudo da influência da velocidade de resfriamento na cristalização (material puro).....	114
Figura 67 - Grau de cristalinidade vs. velocidade de resfriamento obtida por medidas de volume específico, pelo princípio de Arquimedes, e por ensaio de DSC, tomando como referência o grau de cristalinidade do material virgem de 0,89 (material puro).....	115
Figura 68 - Temperatura do pico na cristalização em função da taxa de resfriamento.	117
Figura 69 - Grau de transformação de fase (cristalização) em função da temperatura para diferentes velocidades de resfriamento obtidas da integração dos picos de cristalização dos ciclos de 3 à 8.....	117
Figura 70 – Fabricação dos corpos-de-prova anisótropos por prensagem uniaxial	118
Figura 71 - Dispositivo para a fabricação de corpos-de-prova para ensaios de dilatométrica [mm].....	119
Figura 72 - Curvas da deformação logarítmica aplicada vs. tempo e tensão nominal resultante no pistão vs. tempo, durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatométrica do material reforçado.....	120
Figura 73 - Curva da tensão nominal no pistão vs. deformação logarítmica durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatométrica do material reforçado	121

Figura 74 - Curvas da deformação logarítmica aplicada vs. tempo e tensão nominal resultante no pistão vs. tempo, durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatométrica do material puro.....	122
Figura 75 - Curva da tensão nominal no pistão vs. deformação logarítmica durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatométrica do material puro	122
Figura 76 - Corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatométrica do material puro com diferentes índices de vazios.....	123
Figura 77 – Fabricação de corpos-de-prova isotrópicos por prensagem isostática, dimensões:.....	124
Figura 78 – Evolução da deformação volumétrica ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais	125
Figura 79 – Evolução do volume específico ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais	127
Figura 80 - Evolução da deformação uniaxial ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova anisótropos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais	128
Figura 81 - Deformações durante o resfriamento a partir de referência no estado fundido, de cima para baixo: direção perpendicular à compactação em corpo-de-prova anisótropo (eg =0,7%), em corpo-de-prova isotrópico (eg =0,6%) e direção paralela à de compactação em corpo-de-prova anisótropo (eg =0,7%) (material puro).....	129
Figura 82 - Ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isotrópicos e anisótropos do material puro sem vazios submetidos a um tratamento térmico cíclico (gráfico superior). O segundo gráfico mostra as deformações globais em função do tempo e o gráfico inferior as deformações térmicas reversíveis antes e após a primeira fusão do material	131
Figura 83 - Ensaio de dilatométrica em corpos-de-prova anisótropos dos materiais puro e reforçado com índices de vazios iniciais quase nulos e iguais a 0,7% e 1,3%, respectivamente.....	132
Figura 84 - Ensaio de dilatométrica em corpos-de-prova compactados por prensagem uniaxial (anisótropos) após fusão e recristalização parcial - deformações medidas nas duas direções na etapa de aquecimento à 2°C/min para os materiais puro e reforçado	133
Figura 85 - Coeficiente de expansão térmica linear do PTFE (Hostaflon™ – TF) em função da temperatura (HOECHST, 1977).....	135
Figura 86 – Modelos de PVT ajustados para o PTFE segundo parâmetros da literatura dados por diferentes autores – comparação com a evolução do volume específico ao longo processo de sinterização em um corpo-de-prova isotrópico do material puro sem vazios	138
Figura 87 - Esquema exemplificando a regra das misturas para a modelagem da deformação térmica reversível isotrópica.....	139
Figura 88 - Esquema exemplificando a utilização dos modelos de PVT para o ajuste de uma função (linha tracejada) que descreva a evolução do volume específico da fase amorfa em função da temperatura.....	140
Figura 89 - Estudo da coalescência de dois grãos de polipropileno submetidos à temperatura de 190°C (temperatura de fusão de 165°C) sobre uma placa de vidro, o material em (a) possui tempo de relaxação menor que o material em (b) (extraída de BELLEHUMEUR et al.,1998)	145
Figura 90 - Exemplo da estratégia para identificação da deformação de fechamento de vazios para um dos tratamentos térmicos utilizados (material puro).....	146

Figura 91 - Ensaio de dilatométrica para identificação da cinética de fechamento dos vazios realizados em corpos-de-prova isotrópicos com diferentes índices de vazios iniciais (material puro), submetidos à diferentes tratamentos térmicos.....	147
Figura 92 - Identificação do modelo da cinética de fechamento de vazios	149
Figura 93 - Exemplo da estratégia para identificação da deformação de recuperação para um dos tratamentos térmicos utilizados no material puro (desconsiderando-se a parcela anisotrópica da deformação térmica para o corpo de prova anisotrópico presente antes da temperatura de fusão).....	151
Figura 94 - Resultados da identificação da cinética da deformação de recuperação obtidos de ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isotrópicos e anisotrópicos sem vazios iniciais do material puro, submetidos à diferentes tratamentos térmicos (desconsiderando-se a parcela anisotrópica da deformação térmica para os corpos-de-prova anisotrópicos presente antes da temperatura de fusão).....	152
Figura 95 - Deformação de recuperação em função da temperatura para diferentes tratamentos térmicos no material puro (desconsiderando-se a parcela anisotrópica da deformação térmica para os corpos-de-prova anisotrópicos presente antes da temperatura de fusão).....	153
Figura 96 - Detalhe da alteração da cinética de recuperação a cerca de 75°C para o ensaio realizado à taxa de aquecimento de 2°C/min até temperatura máxima de 380°C (material puro).....	154
Figura 97 - Aplicação do modelo de fechamento de vazios para a peça tubular utilizada na fabricação de anéis de vedação para amortecedor automotivo.....	155
Figura 98 - Ensaio preliminar biaxial com o protótipo do dispositivo.....	172
Figura 99 - Ensaio preliminar triaxial com o protótipo do dispositivo	173
Figura 100 - Desenho detalhado dos blocos AB1 e AB2.....	176
Figura 101 - Desenho detalhado dos blocos CD1 e CD2.....	177
Figura 102 - Desenho detalhado do bloco CD3 (vertical superior).....	177
Figura 103 - Desenho detalhado do bloco AB3 (vertical inferior).....	178
Figura 104 - Desenho detalhado das placas fixadas nas extremidades	178
Figura 105 - Desenho detalhado da placa fixada na extremidade do atuador CD3 (vertical superior) que sustenta o suporte dos blocos CD1, CD2 e CD3.....	179
Figura 106 - Desenho detalhado do suporte para a sustentação dos blocos CD1, CD2 e CD3.....	179
Figura 107 - Coeficiente de dilatação térmica linear do PTFE em função da temperatura (HOECHST, 1977) – a curva tracejada é um ajuste realizado entre as temperaturas de 30 a 340 °C	182
Figura 108 - Erro na medição das deformações entre um ponto na superfície e outro no centro do corpo-de-prova em função da temperatura para diferentes valores de	184
Figura 109 - Modelo utilizado na análise térmica por elementos finitos do corpo-de-prova para ensaios de dilatométrica – os isovalores representam o gradiente de temperaturas num dado instante do tratamento térmico.....	185
Figura 110 - Diferenças de temperatura entre o nó externo e o nó central do corpo-de-prova para diferentes velocidades de aquecimento e resfriamento.....	186

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tipos de PTFE utilizados neste trabalho.....	34
Tabela 2 - Comparação de propriedades mecânicas à tração do material reforçado sinterizado a partir de dois diferentes níveis de compactação.....	52
Tabela 3 - Ensaios realizados com o dispositivo na prensa triaxial.....	74
Tabela 4 - Resumo dos coeficientes do modelo elastoplástico de Drucker-Prager/cap..	95
Tabela 5 - Corpos-de-prova anisótropos compactados por prensagem uniaxial para os ensaios de dilatométrica dos materiais reforçado e puro.....	123
Tabela 6 - Corpos-de-prova compactados por prensagem isostática para os ensaios de dilatométrica dos materiais reforçado e puro.....	124
Tabela 7 - Relações aproximadas para os parâmetros reductores (VAN KREVELEN, 1990).....	137
Tabela 8 - Modelos de PVT e parâmetros ajustados para o PTFE segundo diferentes autores	138
Tabela 9 - Propriedades do PTFE para análise térmica.....	185

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CT - compact tension

DSC - calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

PTFE - politetrafluoretileno

PVT - Pressão-Volume-Temperatura

PVDC - policloreto de vinilideno (*polyvinylidene chloride*)

NMR - ressonância nuclear magnética (*Nuclear Magnetic Resonance*)

TGA - análise termogravimétrica (*Thermal Gravimetric Analysis*)

UHMWPE - polietileno de ultra alto peso molecular (*ultra high molecular weight polyethylene*)

VER - Volume Elementar Representativo

Lista de símbolos

- a - parâmetro do modelo de fechamento de vazios
- a_0 - parâmetro da equação de Simha-Somcynsky
- a_1 - parâmetro da equação de Simha-Somcynsky
- A_c - área da cabeça do sensor de pressão do dispositivo triaxial
- A_m - parâmetro referente à área do pico de fusão no ensaio de DSC cíclico
- A_n - área da seção transversal do núcleo do sensor de pressão do dispositivo triaxial
- B - parâmetro da equação de Tait
- B_0 - parâmetro da equação de Tait
- B_1 - parâmetro da equação de Tait
- c - constante do modelo de compactação uniaxial confinada de CRAWFORD et al. (1982)
- C - constante da equação de Tait
- d - coesão, parâmetro do modelo de Drucker-Prager/cap
- e - índice de vazios
- e_g - índice de vazios do material compactado, no estado a verde
- e_p - índice de vazios do material em pó
- e_s - índice de vazios do material no estado sinterizado
- E - módulo de Young
- F_c - superfície cap do modelo de Drucker-Prager/cap
- F_s - superfície de cisalhamento do modelo de Drucker-Prager/cap
- F_t - superfície de transição do modelo de Drucker-Prager/cap
- h - altura da peça compactada na compactação uniaxial confinada
- H - função de Heaviside
- I_1 - primeiro invariante de tensões
- J_2 - segundo invariante de tensões desviadoras
- K - módulo volumétrico
- l_c - espessura da lamela cristalina
- L - comprimento atual
- L_0 - comprimento inicial
- $L_{||}$ - dimensão do corpo-de-prova de dilatometria na direção de compactação
- L_{\perp} - dimensão do corpo-de-prova de dilatometria na direção perpendicular à compactação
- m - massa
- M** - massa molar da unidade estrutural do polímero (monômero)
- m_a - massa da fase amorfa
- m_c - massa da fase cristalina
- n - porosidade
- n_p - porosidade do material em pó
- P - pressão de compressão hidrostática
- p - tensão média
- p_a - parâmetro de evolução do encruamento da superfície cap
- p_b - parâmetro referente tensão média do modelo de Drucker-Prager/cap
- P_{bot} - tensão axial no atuador inferior do dispositivo de compactação uniaxial
- P_{top} - tensão axial no atuador superior do dispositivo de compactação uniaxial
- \tilde{P} - pressão reduzida (modelos de PVT)
- P^* - parâmetro redutor da pressão (modelos de PVT)
- q - tensão equivalente de von Mises
- r - direção radial na compactação uniaxial confinada

- R - parâmetro de forma da superfície cap do modelo de Drucker-Prager/cap
 t - tempo
 t_s - tempo de sinterização
 t_s^{tot} - tempo total do ciclo de sinterização
 T - temperatura
 T_c - temperatura de cristalização
 T_g - temperatura de transição vítrea
 T_m - temperatura de fusão
 T_m^0 - temperatura de fusão termodinâmica
 T_{ref} - temperatura de referência
 T_s - temperatura de sinterização
 T_y - temperatura limite para início do fechamento dos vazios
 \dot{T} - taxa de variação da temperatura no aquecimento ou resfriamento
 \hat{T} - temperatura reduzida (modelos de PVT)
 T^* - parâmetro redutor da temperatura (modelos de PVT)
 v - volume específico
 V - volume
 v_a - volume específico da fase amorfa
 V_a - volume da fase amorfa
 v_c - volume específico da fase cristalina
 V_c - volume da fase cristalina
 V_v - volume dos vazios
 V_w - volume de van der Waals da unidade estrutural do polímero (monômero)
 V_0 - volume inicial
 \tilde{v} - volume específico reduzido (modelos de PVT)
 v^* - parâmetro redutor do volume específico (modelos de PVT)
 Z - direção axial na compactação uniaxial confinada
 α - parâmetro de forma da superfície cap
 α - coeficiente de dilatação térmica linear secante
 α_a - coeficiente de dilatação térmica linear secante da fase amorfa
 α_c - coeficiente de dilatação térmica linear secante da fase cristalina
 β - inclinação da superfície de Drucker-Prager no plano (q vs. p)
 Δh_c - entalpia de fusão do cristal
 χ - grau de cristalinidade
 χ_g - grau de cristalinidade do material compactado, no estado a verde
 χ_p - grau de cristalinidade do material em pó
 χ_s - grau de cristalinidade do material no estado sinterizado
 ε - deformação
 $\varepsilon^{\text{crys}}$ - deformação devido à alteração do grau de cristalinidade
 ε^{rec} - deformação de recuperação
 ε^{th} - deformação devido à dilatação térmica
 ε^{vcl} - deformação devido ao fechamento dos vazios
 $\varepsilon_{\text{vol}}^{\text{pl}}$ - deformação logarítmica plástica volumétrica
 ε^s - deformação de sinterização ou do material no estado sinterizado
 $\varepsilon_{\text{vol}}^s$ - deformação de sinterização volumétrica
 $\varepsilon_{\text{rr}}^s$ - deformação de sinterização na direção radial
 $\varepsilon_{\text{zz}}^s$ - deformação de sinterização na direção axial
 $\varepsilon_{\theta\theta}^s$ - deformação de sinterização na direção circunferencial
 ε_{sg} - deformação média medida pelos *strain gages* do sensor de pressão

- ε_{vol} - deformação logarítmica volumétrica
- $\underline{\underline{\varepsilon}}$ - tensor de deformações
- $\underline{\underline{\varepsilon}}^s$ - tensor de deformações no estado sinterizado
- $\underline{\underline{\varepsilon}}^{pl}$ - tensor de deformações plásticas na compactação
- $\underline{\underline{\varepsilon}}_d^{pl}$ - tensor de deformações plásticas desviadoras na compactação
- ε_{zz}^{pl} - deformação na direção axial na compactação uniaxial confinada
- $\dot{\varepsilon}$ - taxa de deformação
- $\varepsilon_{||}$ - deformação na direção de compactação
- ε_{\perp} - deformação na direção perpendicular à compactação
- ε_o - deformação do material compactado por compactação hidrostática
- θ - direção circunferencial na compactação uniaxial confinada
- κ - relação da tensão axial e radial na compactação uniaxial confinada
- μ - coeficiente de atrito
- μ_1 - coeficiente de atrito entre metal e metal
- μ_2 - coeficiente de atrito entre metal e PTFE
- ν - coeficiente de Poisson
- ϕ - diâmetro da peça compactada na compactação uniaxial confinada
- ρ - densidade aparente ou massa específica
- ρ_a - densidade da fase amorfa
- ρ_c - densidade da fase cristalina
- ρ_p - densidade aparente do pó
- ρ_s - densidade aparente no estado sinterizado
- σ - tensão
- $\underline{\underline{\sigma}}$ - tensor de tensões
- σ_e - energia livre da superfície do cristal por unidade de superfície
- σ_1 - tensão na primeira direção principal
- σ_2 - tensão na segunda direção principal
- σ_3 - tensão na terceira direção principal

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	8
RESUMO.....	10
RESUMÉ.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	20
LISTA DE SÍMBOLOS.....	21
1. INTRODUÇÃO	27
1.1. Contexto Geral.....	28
1.1.1. Contexto industrial.....	28
1.1.2. Objetivos.....	29
1.1.2.1. Objetivos gerais.....	29
1.1.2.2. Objetivos deste estudo.....	30
1.1.3. Apresentação do texto.....	31
1.2. Materiais.....	32
1.2.1. O politetrafluoretileno	32
1.2.2. Tipos de PTFE estudados.....	34
1.2.3. Definição das variáveis, do volume elementar representativo e do domínio de validade do estudo.....	37
1.3. O processo de fabricação.....	41
1.3.1. Processo de compactação de pós poliméricos.....	42
1.3.2. Processo de sinterização de pós poliméricos.....	43
1.3.3. Processo de usinagem após sinterização.....	45
1.3.4. A influência dos parâmetros do processo de fabricação na microestrutura e propriedades mecânicas do produto final.....	45
1.4. Interesse da simulação do processo de fabricação.....	48
1.4.1. Previsão da geometria e porosidade.....	48
1.4.2. Previsão das propriedades mecânicas	51
2. ESTUDO DA COMPACTAÇÃO	55
2.1. Introdução.....	56
2.2. Projeto do dispositivo triaxial.....	58
2.2.1. Dispositivo de compactação.....	58
2.2.2. Sensores de pressão.....	63
2.3. Ensaio de compactação.....	65
2.3.1. Ensaio oedométrico em dispositivo de compactação uniaxial.....	65
2.3.2. Ensaio hidrostático em prensa isostática.....	68
2.3.3. Avaliação dos sensores de pressão.....	71
2.3.4. Ensaio triaxiais verdadeiros.....	72
2.4. Modelagem da compactação.....	91

2.4.1. Modelo de Drucker-Prager/cap.....	91
2.4.2. Identificação dos parâmetros do modelo de Drucker-Prager/cap.....	92
2.4.3. Simulação da prensagem uniaxial.....	95
2.4.4. Simulação da prensagem uniaxial de um tubo para a fabricação de anéis de vedação para amortecedor automotivo.....	98
3. ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO	101
3.1. Introdução.....	102
3.2. Análise térmica e estudo das mudanças de fase do PTFE.....	103
3.2.1. Ensaio de TGA	103
3.2.2. Ensaio de DSC	104
3.2.2.1. A fusão do PTFE.....	106
3.2.2.2. Cristalização do PTFE.....	111
3.3. Estudo dos mecanismos de deformação no processo de sinterização.....	118
3.3.1. Ensaio de dilatométrica.....	118
3.3.2. Ensaio de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos.....	125
3.3.3. Ensaio de sinterização em corpos-de-prova anisotrópicos.....	127
3.3.4. Ensaio térmico cíclico.....	130
3.3.5. Comparação dos materiais puro e reforçado.....	132
3.3.6. Deformação térmica reversível e análise de PVT.....	134
3.3.6.1. A equação de Tait	135
3.3.6.2. A equação de Simha-Somcynsky.....	136
3.3.6.3. A equação de Hartmann-Haque.....	136
3.3.6.4. Considerações iniciais para a modelagem da deformação térmica isotrópica.....	138
3.3.7. A deformação devido à alteração do grau de cristalinidade.....	141
3.3.8. A deformação devido ao fechamento dos vazios.....	143
3.3.8.1. Estudo da cinética de fechamento de vazios.....	144
3.3.8.2. Modelagem preliminar: previsão do índice de vazios durante a sinterização.....	147
3.3.9. A deformação de recuperação.....	150
3.4. Modelagem do fechamento dos vazios.....	154
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	157
5. REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE A - PROTÓTIPO E ENSAIOS DE VALIDAÇÃO DO DISPOSITIVO DE COMPACTAÇÃO TRIAXIAL	171
APÊNDICE B - CONFIGURAÇÃO FINAL DO DISPOSITIVO DE COMPACTAÇÃO TRIAXIAL	175
APÊNDICE C – ANÁLISE DA HOMOGENEIDADE DO CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIOS DE DILATOMETRIA.....	181
APÊNDICE D – CALIBRAÇÃO DO APARELHO PARA ENSAIOS DE DILATOMETRIA E DSC - SETARAM - SETSYS 16/18	187

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados o contexto geral em que se insere este estudo, os objetivos, os materiais escolhidos e as variáveis envolvidas. Em seguida, uma revisão bibliográfica sobre os processos de fabricação é apresentada, e o contexto industrial é exemplificado com a apresentação de um caso real de aplicação que permite reforçar as justificativas para a realização deste estudo.

1.1. Contexto Geral

1.1.1. Contexto industrial

O PTFE (politetrafluoretileno), comercializado com o nome de TEFLON™ a partir de 1946 pela DuPont, é hoje produzido por diferentes fabricantes. É um polímero com diversas aplicações pelas suas excelentes propriedades tribológicas, alta estabilidade química e resistência mecânica mesmo quando submetido a altas temperaturas de trabalho. Apesar de fazer parte do grupo dos termoplásticos, o material apresenta, em relação à outros polímeros, uma elevada viscosidade no estado fundido que impede sua utilização em moldagem por injeção (TRUSS et al.,1980; JAHIER,1992). Para seu processamento recorre-se às técnicas de compactação a frio do pó polimérico (forma em que o material se apresenta quando polimerizado) seguida de um tratamento térmico, a sinterização. Geralmente, a sinterização é seguida de operações de usinagem para a obtenção das características dimensionais finais de um produto. Vale ressaltar que o PTFE pode ser utilizado puro ou reforçado por diferentes aditivos chamados de cargas.

Os processos de compactação e sinterização são bastante conhecidos no processamento de pós cerâmicos e metálicos. A principal diferença no uso destas técnicas para a produção de componentes a partir de pós poliméricos está na temperatura máxima de sinterização que é superior à temperatura de fusão no processamento dos pós poliméricos. Entretanto, os problemas encontrados na indústria são praticamente os mesmos, não importando a natureza do material, podendo-se citar principalmente: as dificuldades no projeto dos ferramentais de compactação, a otimização dos ciclos de sinterização e a diminuição do sobrematerial de usinagem, visando-se se obter produtos com mínimo custo e propriedades desejadas. É importante ressaltar que as propriedades finais de um produto, em particular mecânicas e tribológicas, dependem do estado mecânico inicial do material que por sua vez é induzido pelos processos de fabricação. Este estado inicial não convencional, dependente do histórico de carregamentos térmicos e mecânicos impostos durante o processo de fabricação, geralmente não é homogêneo. Por outro lado, é importante destacar que o controle do sobrematerial de usinagem depende da previsão de deformações - geralmente não desprezíveis e anisótropas - induzidas pelo processo de sinterização.

A modelagem destes processos utilizando ferramentas computacionais pode possibilitar um grande avanço no auxílio do projeto de um produto e atender as

necessidades da indústria, que não consegue índices de competitividade utilizando os tradicionais métodos de tentativa-erro. Em vista disso, vários trabalhos vêm sendo publicados visando a modelagem destes processos para a realização de simulações computacionais, porém os estudos são focados principalmente nos materiais cerâmicos e metálicos.

1.1.2. Objetivos

1.1.2.1. Objetivos gerais

Este estudo se insere no contexto de um projeto que tem como objetivo diminuir os custos de produção e melhorar o controle das dimensões e propriedades mecânicas de peças produzidas por compactação e sinterização de pós de PTFE, puro ou reforçado. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma que esquematiza como o estudo dos processos de fabricação e as ferramentas computacionais podem auxiliar no projeto de um produto produzido pelas técnicas de compactação e sinterização de pós poliméricos.

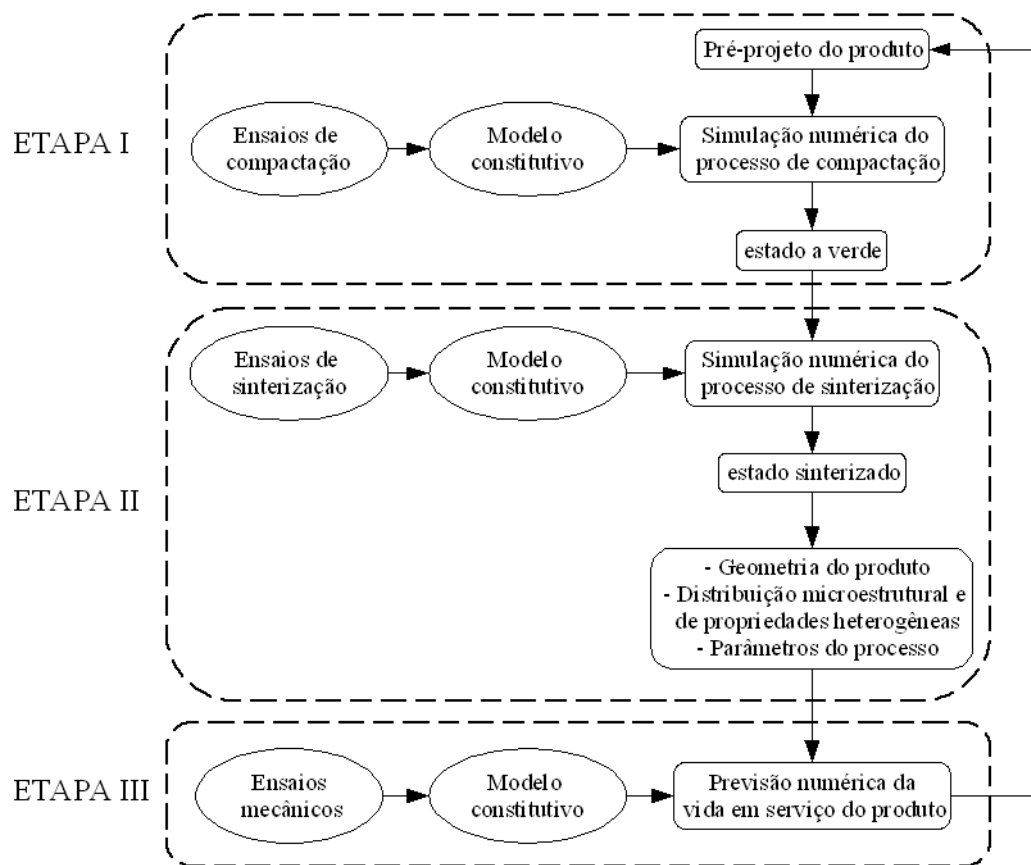


Figura 1 - Metodologia proposta para o projeto de um produto em PTFE auxiliado por simulação numérica desenvolvida a partir de estudos teóricos e experimentais

Na etapa I, partindo-se de um pré-projeto inicial do produto, definem-se

parâmetros para a compactação – tipo de processo de compactação, dimensões e geometria do molde, carregamentos, etc – e em seguida uma simulação numérica desse processo é realizada. Para a realização da simulação desse processo, ensaios de compactação fornecem subsídios para se investigar as leis de comportamento do material. Para se avaliar o produto após a compactação, no estado a verde, a simulação do processo de compactação deve ser capaz de prever a geometria e a distribuição de propriedades locais do material em função da história do carregamento mecânico aplicado.

Na etapa II, a partir dos parâmetros obtidos do estado a verde, faz-se a simulação do processo de sinterização. Para a realização da simulação desse processo, ensaios de sinterização fornecem subsídios para se investigar as leis de comportamento do material. Para se avaliar o produto após a sinterização, a simulação do processo de sinterização deve ser capaz de prever a geometria, a microestrutura e a distribuição de propriedades espaciais do material no estado sinterizado, em função do estado a verde anterior e da história do carregamento térmico aplicado durante o processo de sinterização.

Enfim, na etapa III, a partir do estado sinterizado do material a simulação da aplicação do produto pode ser realizada para se avaliar seu desempenho em condições de serviço. Ensaios mecânicos são necessários para se investigar as leis de comportamento do material após sinterização – com microestrutura e propriedades mecânicas induzidas pelos processos de fabricação (compactação e sinterização) – sob diferentes tipos de carregamentos conforme a aplicação do produto. Caso o desempenho em serviço não seja satisfatório, os parâmetros dos processos (ou até o tipo de processo) podem ser modificados objetivando a distribuição microestrutural e propriedades mecânicas desejadas.

1.1.2.2. Objetivos deste estudo

Este estudo tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de ferramentas preditivas de simulação numérica dos processos de compactação e sinterização, com enfoque nas etapas I e II apresentadas na Figura 1. Para isso, faz-se necessário um estudo teórico e experimental detalhado dos processos de compactação e sinterização do PTFE, visando-se principalmente estabelecer relações de parâmetros destes processos no comportamento mecânico e na evolução da microestrutura e propriedades mecânicas de um produto assim fabricado.

1.1.3. Apresentação do texto

Este texto foi dividido em 5 capítulos. Neste primeiro capítulo de introdução são apresentados o contexto geral em que se insere este estudo, os objetivos, os materiais escolhidos e as variáveis envolvidas. Em seguida, uma revisão bibliográfica sobre os processos de fabricação é apresentada, e o contexto industrial é exemplificado com a apresentação de um caso real de aplicação que permite reforçar as justificativas para a realização deste estudo.

No capítulo 2 é apresentado um estudo do processo de compactação do PTFE, baseado em ensaios experimentais de compactação uniaxial confinada (ensaio oedométrico), ensaios de compactação hidrostática em prensa isostática, ensaios triaxiais verdadeiros em um dispositivo original acoplado numa prensa triaxial. Os resultados obtidos dos ensaios experimentais possibilitaram a identificação de parâmetros de um modelo preliminar e a realização da simulação da compactação, que é mostrada em detalhes para alguns casos simples, incluindo a aplicação de um caso real.

No capítulo 3 é apresentado um estudo do processo de sinterização, que compreendeu a realização de ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios de dilatométrica. Através dos resultados obtidos destes ensaios foi possível identificar diferentes mecanismos que compõem a deformação global de sinterização. Tais resultados servirão de base para a elaboração de um modelo completo que descreverá o comportamento do material durante a sinterização, sendo este modelo proposto como trabalho futuro. Um modelo preliminar para previsão do índice de vazios após a sinterização é proposto e aplicado a um caso real da indústria.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões e perspectivas. No capítulo 5 as referências consultadas que contribuíram, tanto com parâmetros do material que não foram mensurados neste trabalho, como com informações e resultados que auxiliaram no entendimento dos diferentes e complexos fenômenos que ocorrem durante o processamento do PTFE. Por fim, nos apêndices de A a D, são apresentadas informações complementares que eventualmente possam interessar ao leitor.

1.2. Materiais

1.2.1. O politetrafluoretileno

O PTFE faz parte do seletivo grupo dos fluoropolímeros ou polímeros fluorados, cuja característica principal é a alta estabilidade química que permite sua aplicação em meios corrosivos que degradam outros polímeros convencionais (BONNET, 2004). Tal propriedade resulta da força de ligação dos átomos de flúor e carbono e a proteção quase que total da cadeia de carbono pelos átomos de flúor (JAHIER, 1992).

As cadeias poliméricas do PTFE, constituídas de monômeros $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$, são extensas o que lhe confere alto peso molecular (M_w), estimado entre 10^7 e $10^8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (SAUER et al., 1996; SUN et al., 2005) e sua viscosidade dinâmica no estado fundido é da ordem de $10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ segundo TERVOORT et al. (2002) e da ordem de $10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ a 380°C segundo SUN et al. (2005). O material apresenta em seu estado virgem, ou após polimerização, altíssimo grau de cristalinidade (de 85 a 95%), que não pode ser mais alcançado após a sinterização. O grau de cristalinidade final após a fusão e recristalização parcial é dependente da taxa de resfriamento aplicada durante o tratamento térmico, e varia entre 30 a 75% para as velocidades de resfriamento usualmente utilizadas na indústria (JAHIER, 1992; BONNET, 2004; BERGSTROM e HILBERT JR, 2005).

Além da mudança irreversível no grau de cristalinidade que ocorre após a primeira fusão do material há também uma alteração na morfologia dos cristais, fato que segundo alguns autores pode explicar a diferença das temperaturas de fusão do material virgem, de aproximadamente 345°C , e do material após primeira fusão e cristalização, que passa a ser de aproximadamente 330°C . Essa elevada temperatura de fusão do PTFE lhe confere uma boa resistência mecânica a elevadas temperaturas de trabalho de até 260°C (YAMAGUCHI et al., 1994). Num ciclo de sinterização normalmente utilizado na indústria a temperatura máxima aplicada se encontra acima da temperatura de fusão e dentro do intervalo de 360 à 380°C , sendo que acima de 390°C inicia-se a degradação do polímero, com uma taxa de perda de massa da ordem de $0,002 \text{ \%}/\text{h}$ segundo (BONNET, 2004).

A resistência do material pode ainda ser alterada com adição de outros componentes, comumente denominados de “cargas” ou reforços, como por exemplo fibras de carbono, pós metálicos, pós minerais e outros aditivos, que propiciam características mais apropriadas dependendo da aplicação, tais como melhorias na

resistência ao desgaste, ductilidade, rigidez, etc.

Dependendo do processo de polimerização utilizado o PTFE pode ser apresentado em duas formas principais (STARKWEATHER JR e WU, 1989), sendo em forma de grãos (*pellets*), que apresentam dimensões da ordem de 0,5 mm, quando produzido por suspensão aquosa. Já a polimerização por emulsão aquosa produz partículas menores, com dimensões da ordem de 10^{-6} m, que se aglomeram facilmente no manuseio ou mesmo no transporte, tornando difícil o preenchimento uniforme dos moldes e limitando sua aplicação em prensagem em matrizes rígidas. O material na forma de grãos ou *pellets* possibilitam maior fluidez no preenchimento dos moldes, tornando viável sua aplicação em processos que exijam maior uniformidade no preenchimento inicial do molde, como na prensagem isostática.

Conforme mostrado na Figura 2 o material apresenta 4 fases com estruturas cristalinas diferentes dependentes da temperatura e pressão. À pressão atmosférica ocorrem duas transições, uma a 19 °C e outra a 30 °C. Segundo JAHIER (1992), na transição da fase IV para a fase II (19°C) ocorre aumento da densidade da ordem de 1%. Como essa alteração na densidade pode gerar defeitos no caso de uma compactação não homogênea, é recomendado que a compactação do material seja realizada nas proximidades de 26 ~ 29 °C e, sendo assim, o material não sofreria alteração de sua estrutura cristalina durante o processo de compactação, considerando que os carregamentos aplicados utilizados na indústria geralmente não ultrapassam 40 MPa.

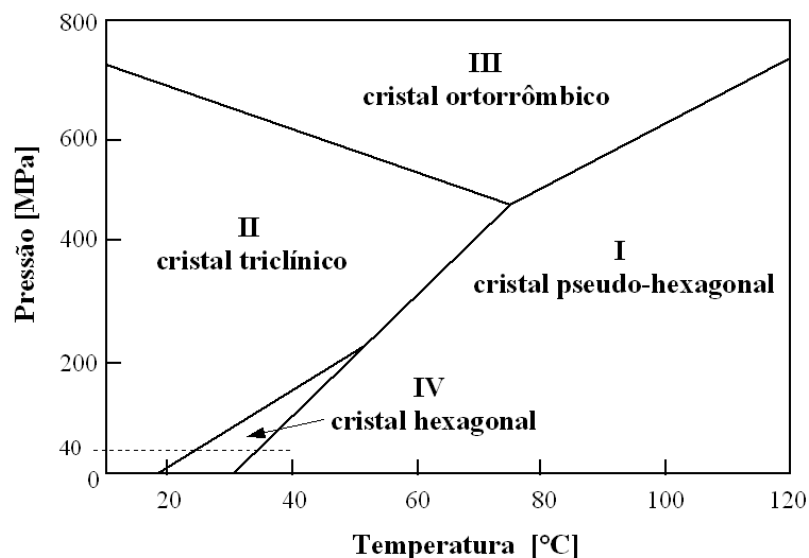


Figura 2 - Diagrama de transformações da fase cristalina do PTFE - a linha tracejada indica a tensão (40 MPa) de compactação máxima geralmente utilizada na indústria (RAE e DATTELBAUM, 2004)

Entretanto, segundo o gráfico, a máxima tensão à que o material pode ser submetido durante o processo de compactação para se manter na fase cristalina IV é de aproximadamente 80 MPa, para uma temperatura constante e igual a 30°C desde o início da prensagem. Particularmente neste estudo, os efeitos das mudanças de fase, II – IV – I, que eventualmente possam ocorrer durante as operações de compactação e sinterização são supostamente desprezíveis em comparação aos outros fenômenos envolvidos.

1.2.2. Tipos de PTFE estudados

Os materiais em estudo neste trabalho foram classificados na Tabela 1. Dois tipos de materiais são apresentados, ambos produzidos pela DuPont e fornecidos pela empresa nacional Tecnofluor Indústria e Comércio LTDA, sendo um material puro e outro reforçado com fibras de carbono curtas e Ekonol™, uma resina à base de poliéster que melhora as propriedades de resistência ao desgaste. A escolha destes dois materiais foi realizada em função das necessidades da indústria e considerando a possibilidade de se realizar comparações e avaliar os efeitos dos reforços nos processos de fabricação, para assim, contribuir no estudo de alguns fenômenos que ocorrem principalmente durante a etapa de sinterização.

Tabela 1 - Tipos de PTFE utilizados neste trabalho

material	composição	forma	densidade aparente [g/cm ³]
Teflon™ 6407 (PTFE puro)	PTFE	grãos ou <i>pellets</i>	0,86
Teflon™ 6507 (PTFE reforçado)	PTFE + 5wt% Ekonol™ + 5wt% fibra de carbono	grãos ou <i>pellets</i>	0,61

Nas Figura 3a e 3b são mostradas fotos do material Teflon™ 6407 (PTFE puro), realizadas em microscópio estereoscópico, modelo Carl Zeiss Jena Citoval 2, na forma em que o material é recebido para o processamento. Nota-se que os grãos desse material possuem formas aproximadamente esféricas mas um pouco achatadas.

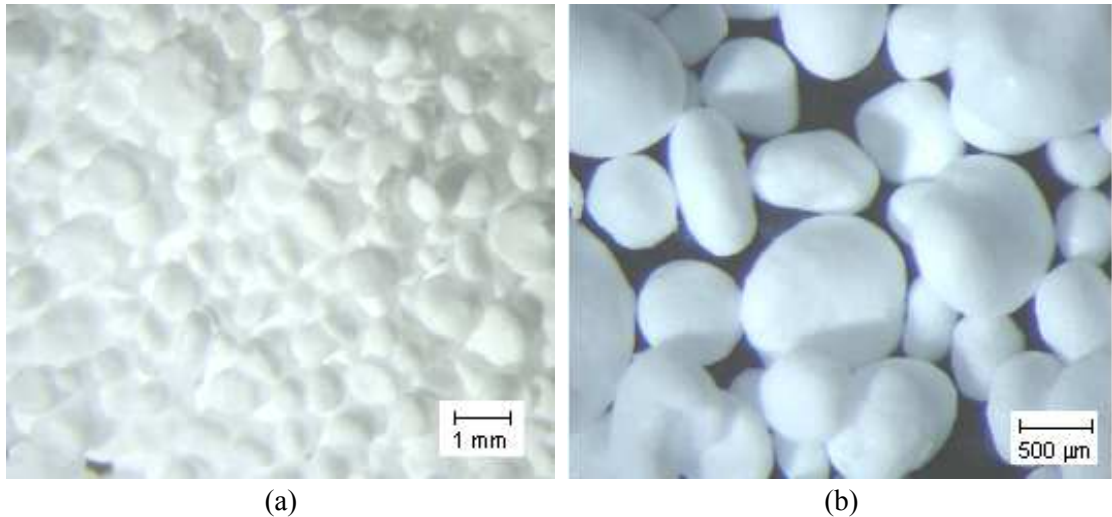


Figura 3 - Fotografias obtidas em microscópio estereoscópico: (a) Material Teflon 6407 (PTFE puro) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes dos grãos (*pellets*)

Nas Figuras 4a e 4b são mostradas fotos do material Teflon™ 6507 (PTFE reforçado) realizadas em microscópio estereoscópico, modelo Carl Zeiss Jena Citoval 2, na forma em que o material é recebido para o processamento. Nota-se que os grãos desse material são menos achatados mas possuem uma superfície bastante irregular. Na Figura 4b é possível notar a presença das fibras de carbono que estão na superfície dos grãos, que podem ser melhor observadas posteriormente na Figura 5b.

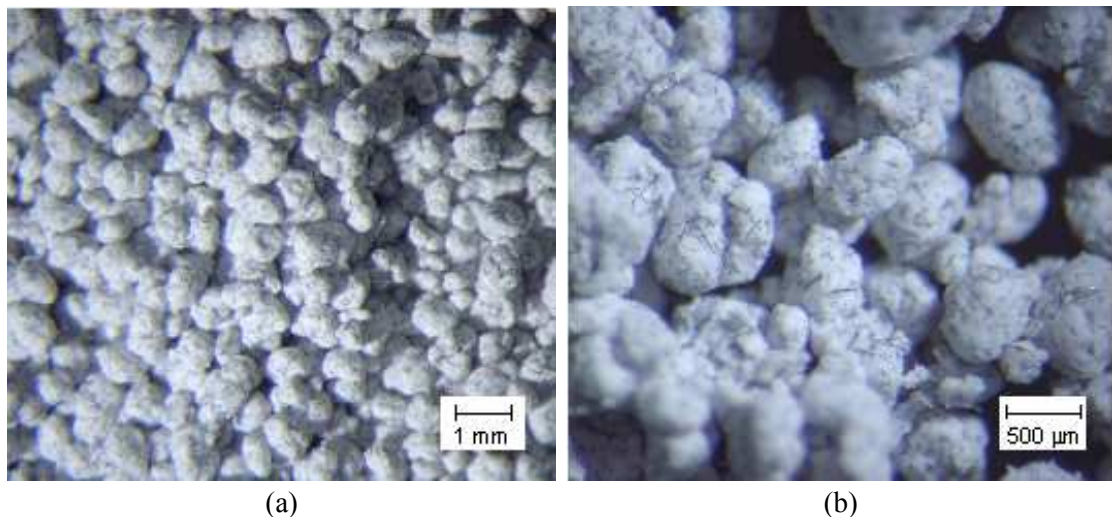


Figura 4 - Fotografias obtidas em microscópio estereoscópico: (a) Material Teflon 6507 (PTFE reforçado com 5wt% de Ekonol™ e 5wt% de fibras de carbono) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes dos grãos (*pellets*)

Nas Figuras 5a e 5b são mostradas fotos do material Teflon™ 6507 (PTFE reforçado) realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). É possível notar que as fibras de carbono não estão somente na superfície mas sim distribuídas por todo

o volume do grão. Verifica-se que cada grão deste material é um aglomerado de partículas menores de PTFE puro mais os reforços. Assim, apesar de os grãos do material serem da ordem de 0,5 mm, é possível notar que a ordem de grandeza das fibras de carbono é de 10^{-1} mm e das partículas menores de PTFE de 10^{-2} mm.

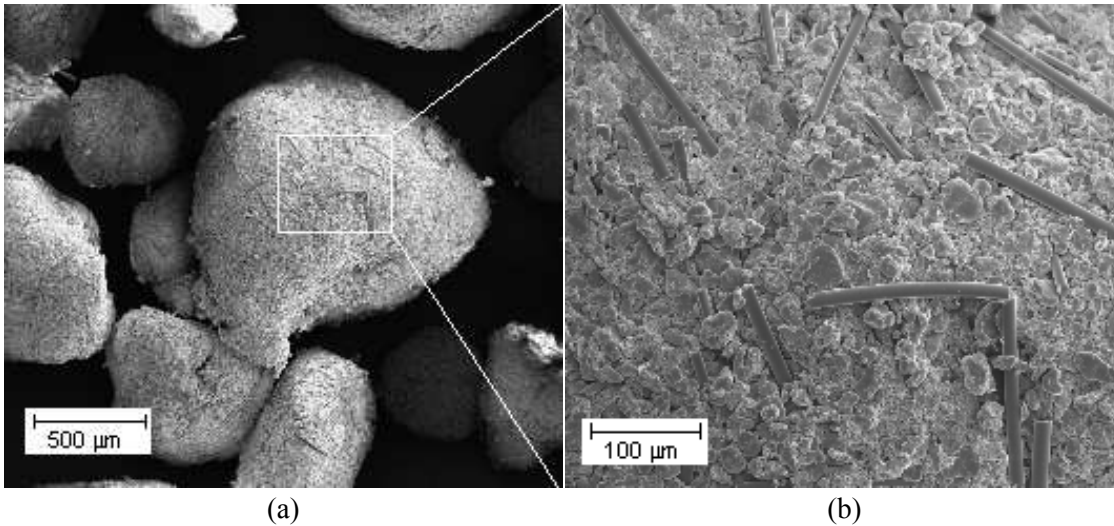


Figura 5 - Fotografias obtidas em MEV, (a) Teflon 6507 (PTFE reforçado com 5wt% de Ekonol™ e 5wt% de fibras de carbono) na forma em que é recebido para o processamento e (b) aproximação mostrando detalhes da superfície de um grão, com as fibras de carbono

Na Figura 6 é mostrado o gráfico da distribuição granulométrica dos materiais puro e reforçado. A granulometria dos materiais foi obtida por peneiramento de três amostras de 100 g de cada material.

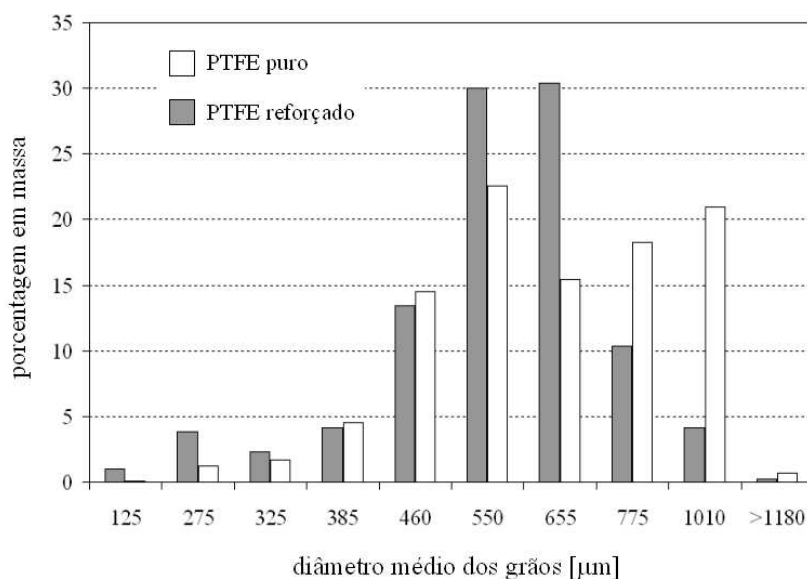


Figura 6 - Granulometrias dos materiais puro e reforçado

Pelos resultados obtidos, nota-se que na indústria de processamento de pós poliméricos não parece haver a necessidade da utilização de materiais com distribuição

granulométrica controlada, diferentemente da indústria de processamento de pós cerâmicos ou metálicos, nas quais a granulometria do material é controlada para facilitar o rearranjo dos grãos durante a prensagem. Isto pode ser explicado pela maior ductilidade dos grãos poliméricos, que é suficientemente elevada para permitir grandes deformações permanentes nos grãos que facilitam a compactação do material.

1.2.3. Definição das variáveis, do volume elementar representativo e do domínio de validade do estudo

Neste estudo foi adotado que o material é constituído por três fases: vazios, fase amorfa e fase cristalina. Considerando que m_i e V_i representam a massa e o volume, respectivamente, dos vazios $i=v$, da fase amorfa $i=a$ e da fase cristalina $i=c$, o volume total, V , do material e sua massa, m , são dados respectivamente pela eq.(1) e eq.(2).

$$V = V_v + V_a + V_c \quad (1)$$

$$m = m_a + m_c \quad (2)$$

O volume específico aparente, v , do material e conseqüentemente a massa específica ou densidade aparente, ρ , são definidos na eq.(3).

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{V_v + V_a + V_c}{m_a + m_c} \quad (3)$$

O grau de cristalinidade, χ , do material é definido na eq.(4) como sendo a porcentagem em massa da fase cristalina.

$$\chi = \frac{m_c}{m_a + m_c} \quad (4)$$

A medida de vazios no material será quantificada pelo índice de vazios, e , definido na eq.(5).

$$e = \frac{V_v}{V_a + V_c} \quad (5)$$

Outra variável comumente utilizada para quantificar os vazios é a porosidade, n , definida numa razão de volumes ou em função do índice de vazios pela eq.(6)

$$n = \frac{V_v}{V} = \frac{e}{e+1} \quad (6)$$

O volume específico do material varia linearmente em função do grau de cristalinidade e do índice de vazios podendo ser reescrito na eq.(7),

$$v = (\chi v_c + (1-\chi) v_a)(e+1) \quad (7)$$

sendo que, $v_a = 0,500 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $v_c = 0,435 \text{ cm}^3/\text{g}$ podem ser obtidos dos valores das densidades, $\rho_a = 2,00 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_c = 2,30 \text{ g/cm}^3$ dados por JAHIER (1992).

Assim, toda variação de porosidade, dn , associada à uma variação de volume dos vazios, dV_v , resulta numa variação da deformação volumétrica $d\varepsilon_{\text{vol}}^{\text{pl}}$, definida na eq.(8),

$$d\varepsilon_{\text{vol}}^{\text{pl}} = \frac{dV_v}{V} = \frac{de}{1+e} \quad (8)$$

Para facilitar o estudo dos diferentes fenômenos e mecanismos envolvidos ao longo de todo processo de fabricação, um resumo das variáveis envolvidas no processo de compactação e sinterização é apresentado. Para isso considera-se um volume elementar representativo (VER) que representa um ponto material de uma peça fabricada pelo processo de compactação seguido de sinterização, conforme esquema da Figura 7. Segundo LEMAITRE e CHABOCHE (2001), um VER, para um estudo que se insere nos conceitos da mecânica dos sólidos contínuos, deve apresentar um volume suficientemente maior em relação às suas heterogeneidades. Sendo assim, considerando a ordem de grandeza das partículas (10^{-2} mm), reforços (10^{-1} mm) e grãos ($0,5 \text{ mm}$) do material apresentados no item 1.2.2 (página 36), dimensões mínimas de aproximadamente 5 mm (10 vezes o valor da maior heterogeneidade) são suficientes

para os corpos-de-prova que são utilizados nos ensaios experimentais deste estudo.

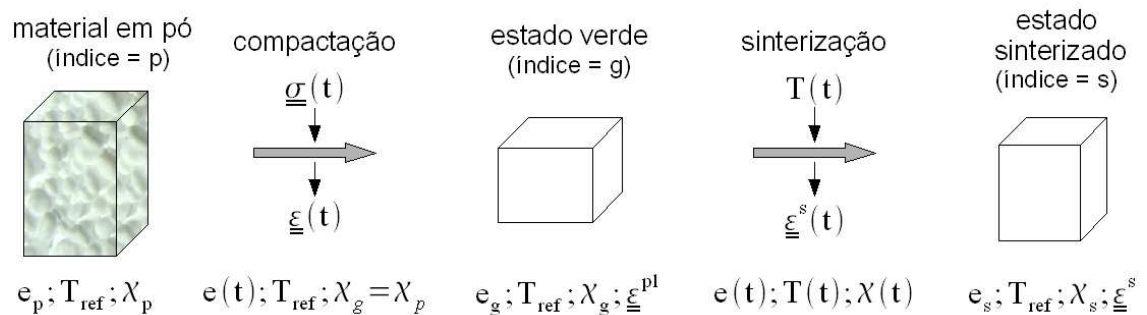


Figura 7 - Evolução do estado do VER e das variáveis principais ao longo de todo processo de fabricação, os índices utilizados referem-se a p =powder, g =green e s =sintered

No estado inicial, ou seja, antes da compactação, o estado termodinâmico do VER é representado pelas seguintes variáveis de estado:

- o índice de vazios, e_p ;
- a temperatura de referência, T_{ref} ;
- o grau de cristalinidade, λ_p .

Em seguida, o processo de compactação é realizado à temperatura constante - temperatura de referência - e considera-se que o grau de cristalinidade não se altera durante a compactação, levando-se em conta os níveis máximos de tensão usualmente aplicados na indústria. Assim, após a compactação, o descarregamento e a desmoldagem, o estado termodinâmico do VER é representado pelas seguintes variáveis de estado:

- o estado de deformações permanentes representados por um tensor chamado de deformação mecânica plástica, $\underline{\underline{\epsilon}}^{pl}$, e de eventuais variáveis que caracterizam a microestrutura e o encruamento;

- o índice de vazios, e_g ;
- a temperatura, T_{ref} ;
- o grau de cristalinidade, $\lambda_g = \lambda_p$.

A deformação plástica $\underline{\underline{\epsilon}}^{pl}$ pode ser decomposta em uma deformação volumétrica definida pelo escalar ϵ_{vol}^{pl} e a deformação desviadora definida pelo tensor

$\underline{\underline{\varepsilon}}_d^{pl}$, tais que:

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{pl} = \underline{\underline{\varepsilon}}_d^{pl} + \frac{\varepsilon_{vol}^{pl}}{3} \underline{\underline{1}} \quad ; \quad \varepsilon_{vol}^{pl} = \text{tr} \underline{\underline{\varepsilon}}^{pl} \quad (9)$$

sendo que $\underline{\underline{1}}$ representa o tensor identidade de 2ª ordem.

O índice de vazios do material a verde, e_g , pode ser deduzido do índice de vazios inicial do pó, e_p , pela integração da eq.(8),

$$\varepsilon_{vol}^{pl} = \int_{e_p}^{e_g} \frac{de}{1+e} = \ln \frac{1+e_g}{1+e_p} \quad (10)$$

ou seja,

$$e_g = (1+e_p) \exp(\varepsilon_{vol}^{pl}) - 1 \quad (11)$$

Em seguida, durante o processo de sinterização, as variáveis de estado envolvidas são:

- a temperatura, T , aplicada em função do tempo, t . (O ciclo é composto por um aquecimento até a temperatura de sinterização, T_s , seguido de um patamar à temperatura constante com duração definida pelo tempo de sinterização, t_s , e de um resfriamento até a temperatura de referência, totalizando o tempo total de sinterização, t_s^{tot});

- o grau de cristalinidade, χ , que varia durante o processo de sinterização;

- a deformação de sinterização, $\underline{\underline{\varepsilon}}^s(T, t, \chi, \underline{\underline{\varepsilon}}^{pl}, e)$, composta pela soma de vários mecanismos que atuam durante o processo de sinterização;

- o índice de vazios, e , que varia durante o processo de sinterização.

Durante o ciclo de sinterização nota-se duas temperaturas, T_m e T_c , que são respectivamente, a temperatura de fusão cristalina ultrapassada durante o aquecimento e a temperatura de cristalização ultrapassada durante o resfriamento.

Finalmente, após a sinterização, o estado termodinâmico do VER é representado

pelas seguintes variáveis de estado:

-o estado de deformações permanentes representados por um tensor chamado de deformação de sinterização final, $\underline{\underline{\epsilon}}^s$ e de eventuais variáveis que caracterizam a microestrutura e o encruamento;

- o grau de cristalinidade, X_s ;
- o índice de vazios residual, e_s ;

O domínio de validade do modelo microestrutural e termomecânico desenvolvido no âmbito deste projeto é limitado às solicitações termomecânicas representativas dos processos de compactação e sinterização industriais. Em particular, vale ressaltar que os carregamentos térmicos utilizados são tipicamente lentos, tais que $|\dot{T}| < 3,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3. O processo de fabricação

O processamento de materiais poliméricos por compactação e sinterização é aplicado em polímeros com alto peso molecular, como o PTFE e o UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular), que apresentam uma elevada viscosidade no estado fundido que impede seu processamento em moldagem por injeção. Os processos de compactação e sinterização podem ser realizados concomitantes, como é caso do UHMWPE (GAO et al., 1996), ou separadamente como é o caso do PTFE, pois apresenta uma resistência a verde que permite a manipulação das peças para serem levadas ao forno posteriormente.

Dessa forma, o pó de PTFE é compactado a frio, geralmente em matriz rígida (compactação uniaxial), e em seguida as peças no estado verde são inseridas em grande quantidade num forno para a sinterização. Por fim, dependendo das tolerâncias geométricas desejadas no produto, processos de usinagem podem ser necessários.

Alguns autores apresentam como opção o processo de extrusão a frio seguido de sinterização, e para isso lubrificantes são adicionados ao pó polimérico (ENDO et al., 1998; PATIL et al., 2006; ARIAWAN et al., 2001; ARIAWAN et al., 2002; OCHOA e HATZIKIRIAKOS, 2004), porém esta técnica é menos convencional e possibilita a produção de peças com geometrias simples.

1.3.1. Processo de compactação de pós poliméricos

O processo de compactação de pós poliméricos é geralmente realizado em matrizes rígidas (prensagem uniaxial), mas pode ser realizado também em matriz flexível (prensagem isostática), apesar de pouco usual. O processo em matrizes rígidas consiste no confinamento do pó em uma matriz, geralmente metálica, e a prensagem ocorre pela ação de um atuador, também metálico. Este processo produz componentes com formas e geometrias simples e bem definidas, sendo que os componentes adquirem a forma da cavidade do molde. No entanto, devido à concepção do molde e ao atrito entre suas paredes e o material a ser compactado, uma distribuição irregular da microestrutura é induzida, ou seja, diferentes pontos da peça compactada podem apresentar diferentes porosidades e orientações preferenciais – devido à orientação das cadeias poliméricas, à forma dos vazios e/ou à distribuição espacial da fase cristalina – resultando numa anisotropia, como é o caso do PTFE.

O processo de prensagem isostática utiliza-se de um molde constituído de diversas partes, sendo a principal parte uma matriz elastomérica flexível. A cavidade da matriz elastomérica é preenchida pelo pó e é posteriormente selada. A superfície externa da matriz elastomérica é comprimida por um fluido pressurizado de forma gradual pela ação de uma prensa isostática. Este processo é caracterizado por uma maior uniformidade da microestrutura, proporcionando maior qualidade dos produtos gerados, porém, apresenta em relação ao processo de prensagem em matriz rígida, menor taxa de produção, maior custo do ferramental e maior dificuldade no projeto da matriz flexível.

Neste contexto, a simulação do processo de compactação de pós é uma ferramenta importante no projeto de um produto, tanto na escolha do processo de compactação e projeto do ferramental como na previsão da microestrutura da peça compactada. Nos últimos anos vários trabalhos têm sido realizados objetivando o desenvolvimento de modelos de materiais para simulação de processos de prensagem de materiais em pó, porém a maioria desses trabalhos se concentra em materiais cerâmicos e metálicos, aplicados em processos de prensagem em matrizes rígidas. As primeiras contribuições no estudo da compactação de pós poliméricos datam da década de 80, mas atualmente poucos trabalhos têm sido publicados apesar do grande avanço das ferramentas de análise, em especial dos métodos numéricos e técnicas de simulação.

CRAWFORD et al. (1980) estudaram a distribuição de densidades em cilindros compactados uniaxialmente a partir de pó polimérico de PVDC (Policloreto de Vinilideno) e observaram uma relação direta entre a microdureza, medida em diversos

pontos na seção de um cilindro cortado, e a densidade, estimada pela medição do volume e da massa de fragmentos cortados de diferentes pontos da peça compactada. Numa continuação deste estudo, CRAWFORD e PAUL (1980) mediram as tensões axiais e radiais na matriz de compactação e estudaram suas influências na distribuição de densidades da peça compactada. Em seguida, CRAWFORD et al. (1982), propuseram um modelo que relaciona as tensões axiais medidas na face superior, P_{top} , e inferior, P_{bot} , de uma peça cilíndrica com a altura, h , e diâmetro, ϕ . Esta relação é mostrada na eq.(12),

$$\frac{P_{bot}}{P_{top}} = \exp\left(-c\mu\kappa\frac{h}{\phi}\right) \quad (12)$$

sendo que μ é o coeficiente de atrito entre a parede do cilindro e o pó polimérico, c é uma constante que depende do material, κ é a relação da tensão axial e a tensão radial de reação nas paredes do cilindro. Tal modelo permite analisar de maneira global a perda de pressão ao longo da altura que ocorre devido às forças de atrito entre a peça e as paredes do cilindro. Em outro estudo, CRAWFORD (1982) investigou que esta relação não se altera com o aumento da taxa de compactação quando aplicada para o UHMWPE.

Em trabalhos mais recentes, diferentes processos foram investigados. AZHDAR et al. (2005) estudaram os efeitos da compactação a altas velocidades em alguns polímeros, entre eles o PTFE, obtendo melhor compactação do material (menores índices de vazios) que nos processos quase-estáticos de compactação. PATIL et al. (2006) modelaram o processo de extrusão do PTFE obtendo bons resultados na comparação da pressão de extrusão resultantes das simulações com as obtidas em experimentos realizados por OCHOA e HATZIKIRIAKOS (2004). É interessante ressaltar que apesar de haver relatos da utilização da prensagem isostática em materiais poliméricos, não foram encontrados trabalhos científicos neste tema.

1.3.2. Processo de sinterização de pós poliméricos

A sinterização é realizada à pressão atmosférica e consiste na aplicação de um aquecimento com velocidade controlada que ultrapassa a temperatura de fusão e atinge uma temperatura máxima ou temperatura de sinterização, T_s , que é mantida constante por um tempo determinado, o tempo de sinterização, t_s . Em seguida, um resfriamento

com velocidade controlada é aplicado até a temperatura ambiente.

As taxas de aquecimento e resfriamento são limitadas principalmente em função das dimensões da peça a ser sinterizada de forma a minimizar o gradiente de temperaturas na peça, haja vista que o PTFE apresenta uma condutividade térmica baixa ($0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ à 35°C segundo BONNET, 2004). As conseqüências relacionadas a uma diferença de temperatura entre dois pontos de uma peça podem ser resumidas para cada etapa do tratamento térmico:

- na etapa de aquecimento, quanto maior a diferença de temperatura maior serão as diferenças de dilatação ou deformação entre os dois pontos, principalmente quando a temperatura de fusão é ultrapassada (na qual o coeficiente de dilatação ultrapassa $1 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), podendo gerar defeitos;

- na etapa do patamar de temperatura, é importante que todos os pontos da peça atinjam a temperatura de sinterização, T_s , e que permaneçam nesta temperatura por um tempo determinado para que os mecanismos de deformação, fechamento dos poros e adesão entre as partículas evoluam em níveis desejados;

- na etapa de resfriamento, quanto maior a diferença de temperatura, maior serão as diferenças de contração ou deformação entre os dois pontos, principalmente quando a temperatura de cristalização é alcançada, podendo gerar tensões residuais e até mesmo formação de vazios (JOG et al., 1994). Outro fator extremamente importante é a diferença no grau de cristalinidade, que pode ocorrer caso haja diferentes velocidades de resfriamento e diferentes tempos de permanência nas proximidades da temperatura de cristalização.

Assim, é desejável que o ciclo de sinterização produza um gradiente de temperaturas menor possível na peça, mas sem comprometer o custo final do processo devido a um tempo total de sinterização muito elevado. Segundo JAHIER (1992), a T_s para o PTFE varia dentro do intervalo de 360 a 380°C , o t_s pode alcançar até 32 horas para peças de grandes dimensões, e as velocidades de aquecimento usualmente utilizadas na indústria variam dentro do intervalo de $0,15$ a $3,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ enquanto as velocidades de resfriamento variam dentro do intervalo de $0,15$ a $0,75 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Assim, para peças de grandes dimensões, o tempo total de sinterização, t_s^{tot} , pode atingir vários dias.

Em suma, durante a sinterização o material compactado pode sofrer grandes variações volumétricas, distorções, trincas, formação de vazios e deformações

anisotrópicas devido à distribuição não uniforme da microestrutura, à anisotropia induzida pelo processo de compactação, à velocidade de aquecimento e/ou resfriamento e ao eventual efeito da ação gravitacional. Em vista disso, alguns trabalhos vêm sendo publicados relatando ensaios experimentais e modelagem numérica da sinterização de pós metálicos e cerâmicos - eventualmente compostos pela adição de uma pasta polimérica, como por exemplo no processo chamado de *metal injection molding* (GELIN et al. 2007) - a fim de prever as dimensões e propriedades finais das peças após o processo de sinterização. OLEVSKY (1998) apresenta uma revisão bastante extensa sobre estudos fenomenológicos e teóricos sobre este tema. Entretanto, a literatura sobre o estudo da sinterização de polímeros é relativamente escassa. Os poucos trabalhos encontrados são relativamente recentes, com pouco mais de uma década, e apresentam uma abordagem limitada à uma parte dos diversos fenômenos envolvidos neste processo.

1.3.3. Processo de usinagem após sinterização

Durante o processo de fabricação de um produto os processos de usinagem podem ser necessários ou não, dependendo principalmente do projeto e precisão do molde bem como da precisão dimensional exigida no produto final. Os processos de usinagem podem ainda ser inseridos em duas fases no ciclo de fabricação do produto: após a compactação, denominado de usinagem a verde, ou mais comumente após a sinterização. Os processos de usinagem a verde são geralmente utilizados no processamento de materiais cerâmicos devido à dificuldade na usinagem após a sinterização, que necessita de ferramentas de corte especiais. Para o PTFE a usinagem é comumente realizada após o processo de sinterização.

As operações de usinagem exigidas em um produto em PTFE variam desde pequenas correções de dimensões até grandes cortes no material, que geralmente se devem às limitações nos processos de prensagem e/ou às deformações induzidas pela sinterização, muitas vezes difíceis de serem previstas no projeto do produto.

1.3.4. A influência dos parâmetros do processo de fabricação na microestrutura e propriedades mecânicas do produto final

As propriedades do PTFE em serviço dependem fundamentalmente dos parâmetros do processo de fabricação como o carregamento durante a compactação e o ciclo de sinterização. Variáveis como porosidade residual e grau de cristalinidade

exercem importante influência nas propriedades finais de um produto.

BIGG (1977) constatou o aumento da resistência à tração do PTFE com o aumento da tensão de compactação e conseqüente diminuição dos vazios, e com o aumento do tempo de sinterização. Da mesma forma, HAMBIR et al. (1994) constataram que esse aumento da resistência obedeceu uma relação de $t_s^{1/4}$, sendo t_s o tempo de sinterização sob a temperatura de 380°C. A influência do tempo de sinterização está ligada ao fechamento dos vazios residuais provenientes do processo de compactação, e segundo alguns autores (JOG et al., 1994; WU et al., 2002), esse aumento da resistência está também relacionado à existência de outro fenômeno que ocorre acima da temperatura de fusão do material: a adesão entre as partículas por difusão das cadeias poliméricas. Apesar de este fenômeno não resultar em deformações no material, exerce importante influência nas propriedades mecânicas do material, principalmente na ductilidade. Além disso, WU et al. (2002), através de ensaios de tração realizados em UHMWPE sinterizados sob diferentes condições, evidenciaram a existência de uma temperatura de sinterização ótima na qual a interdifusão de cadeias poliméricas é completa sem oxidação do material, que se inicia acima desta temperatura.

Com base na literatura, sabe-se que a morfologia e a granulometria do material em pó exercem papel importante no rearranjo e empacotamento dos grãos durante a etapa de compactação, principalmente para materiais cerâmicos e metálicos. Apesar de os grãos dos materiais poliméricos sofrerem grandes deformações, HAMBIR e JOG (2000) avaliaram a influência da morfologia do pó polimérico, e constataram que dois tipos de materiais com diferentes morfologias de pós de UHMWPE, submetidos a mesmos carregamentos de compactação, apresentaram índices de vazios a verde (e_g) diferentes e conseqüentemente resistência à tração após sinterização diferentes.

Alguns trabalhos estudaram o comportamento mecânico do PTFE sob compressão (RAE e DATTELBAUM, 2004) e tração (RAE e BROWN, 2005) para dois graus de cristalinidade diferentes. No caso da compressão, o material com maior grau de cristalinidade apresentou maior resistência e maior módulo de elasticidade para temperaturas de 0°C, 24°C e 50°C e esta tendência se inverteu para a temperatura de -198 °C. No caso da tração, para diferentes graus de cristalinidade, uma diferença considerável no comportamento foi notada somente para ensaios realizados a 100°C em altos níveis de deformação (>1), no qual o material com maior grau de cristalinidade

apresentou menor resistência e menor rigidez, enquanto que a 23°C nenhuma diferença foi observada.

Outros trabalhos foram publicados sobre a investigação de propriedades de tenacidade à fratura do PTFE. JOYCE e JOYCE (2004) utilizaram corpos-de-prova tipo CT (*compact tension*), segundo a norma ASTM E1820, para avaliar o comportamento do PTFE sob diferentes temperaturas próximas à temperatura ambiente, nas quais o material apresenta transições de fase cristalina, à 19°C e 30°C apresentadas na Figura 2 (página 33). Neste trabalho, assim como no de BROWN e DATTELBAUM (2005), foi constatado que o material apresenta fratura do tipo frágil na fase II (abaixo de 19°C) e fratura do tipo dúctil na fase I (acima de 30°C), na qual o material incrementa sua tenacidade devido à formação de fibrilos. Em outro trabalho, BROWN et al. (2006) constataram que com o aumento do grau de cristalinidade ocorre a diminuição na formação de fibrilos e conseqüentemente a diminuição da tenacidade à fratura na fase I.

BROWN et al. (2007) investigaram a evolução do grau de cristalinidade induzida pela mudança de fase II-III (ver Figura 2, página 33). Esta mudança de fase ocorre em pressões da ordem de 0,6 a 0,7 GPa à temperatura ambiente e foi induzida pela aplicação de um carregamento em alta velocidade (impacto). Tal processo foi aplicado em amostras de PTFE obtidas por compactação e sinterização, e um aumento no grau de cristalinidade foi obtido (de 38% para 53%) além de um refinamento na microestrutura, ocasionando um aumento na tensão de escoamento e módulo de elasticidade.

Como em outros polímeros semi-cristalinos, várias outras propriedades do PTFE variam em função do grau de cristalinidade, como por exemplo, com o aumento do grau de cristalinidade há um aumento da condutividade térmica (PRICE e JARRATT, 2002) e diminuição da permeabilidade à gases (JAHIER, 1992). Para o controle do grau de cristalinidade, além da influência da velocidade de resfriamento, PARASNIS e RAMANI (1998) constataram que a aplicação de uma pressão de compactação durante a cristalização do UHMWPE resultou no aumento do grau de cristalinidade final.

Com base no apresentado, fica evidente a importância em se prever parâmetros da microestrutura (grau de cristalinidade e porosidade) ou ainda de controlá-los dentro de um certo limite, e isto pode ser alcançado através de simulações dos processos de fabricação desde que modelos consistentes na representação do comportamento do material durante o processo de compactação e sinterização sejam desenvolvidos.

1.4. Interesse da simulação do processo de fabricação

1.4.1. Previsão da geometria e porosidade

Para exemplificar a problemática que será abordada neste projeto, um caso real da indústria é apresentado na Figura 8: anel de vedação para amortecedor automotivo, produzido na Tecnofluor Indústria e Comércio LTDA. Este produto é fabricado em PTFE devido seu baixo coeficiente de atrito e resistência à corrosão. Após a fabricação, o anel é montado na cabeça do pistão de amortecedor automotivo em duas etapas, sendo a primeira, uma montagem a frio na qual o anel sofre uma sollicitação de tração, e a segunda, uma montagem feita concomitante a um tratamento térmico (~100°C), na qual o anel é conformado nas ranhuras da cabeça do pistão.

Para que o material suporte as sollicitações impostas na primeira montagem, deve apresentar uma resistência à deformação tal que não haja ruptura, sendo que tal propriedade está diretamente ligada à porosidade do material e ao seu grau de cristalinidade, ou seja, aos parâmetros do processo de compactação e sinterização. Na Figura 9 é esquematizado o processo de fabricação deste produto.

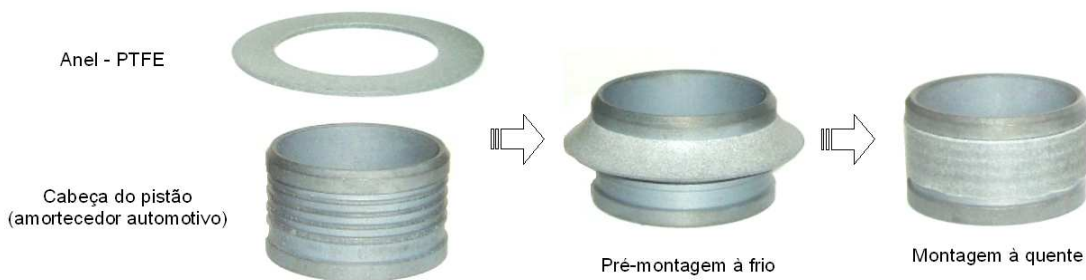


Figura 8 - Montagem do anel (PTFE 6507) no pistão (aço) de amortecedor automotivo

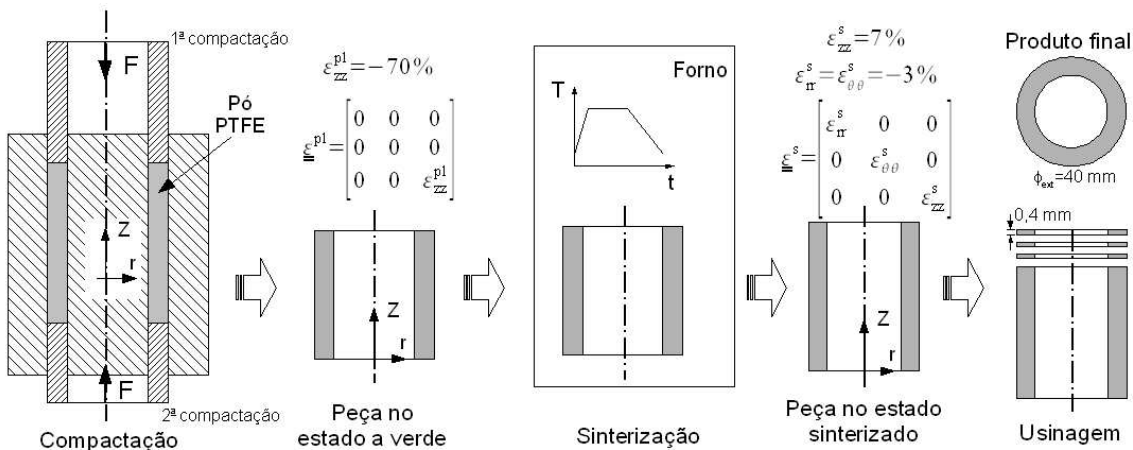


Figura 9 - Processo de fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo

O pó de PTFE é compactado numa matriz metálica, sob a ação de uma compressão nominal axial de 20 MPa em duas etapas. Primeiramente aplica-se uma carga numa extremidade e em seguida o conjunto do molde possibilita a aplicação da mesma carga na outra extremidade do tubo. O material (PTFE + vazios) sofre uma deformação mecânica axial, ε_{zz}^{pl} , de aproximadamente -70% ($\Delta L/L$). Após a desmoldagem, a peça compactada em forma tubular é inserida num forno e é submetida a um tratamento térmico, no qual a temperatura máxima é de aproximadamente 365°C, ultrapassando assim a temperatura de fusão do PTFE. Uma vez sinterizada, a peça apresenta deformações residuais anisotrópicas, ou seja, o material se expande na direção de compactação e se contrai na direção perpendicular à compactação. Diferentemente de materiais cerâmicos e metálicos, a peça apresenta deformação volumétrica residual global positiva após a sinterização, apesar de apresentar um índice de vazios médio da ordem de 5% no estado a verde.

Após sinterização, a peça tubular é submetida ao processo de usinagem, o diâmetro externo é usinado para uma eventual correção das dimensões e em seguida a peça tubular é fixada num torno para o corte dos anéis (Figura 10). Uma distância d é necessária para uma fixação adequada da peça no torno, mas esta representa uma perda de material uma vez que a parte fixada no torno não poderá ser aproveitada, sendo descartada.

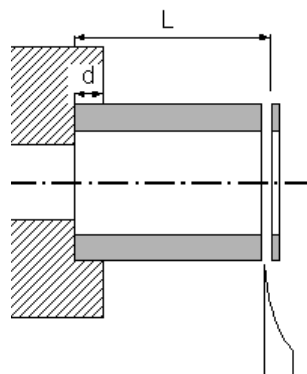


Figura 10 - Usinagem (corte) dos anéis a partir da peça tubular - detalhe da fixação da peça tubular no torno indicando a perda de material

Uma solução para a redução desta perda, entre outras eventualmente possíveis, é a diminuição da relação d/L , que na prática significa aumentar o comprimento L do tubo. No entanto, o comprimento é limitado pelo processo de compactação utilizado, pois quanto maior o comprimento da peça, maior será a heterogeneidade de densidades

no interior da mesma devido ao atrito do contato entre a peça e o ferramental, podendo implicar diretamente numa diferença de propriedades mecânicas no interior da peça, que pode tornar inviável sua aplicação. Particularmente neste exemplo, o problema relatado pela indústria foi a elevada presença de vazios concentrados na região central da direção longitudinal, e a altura do tubo foi determinada tomando-se como base um valor aceitável de porosidade nesta região, sendo que o critério utilizado pela indústria é desconhecido.

Analisando esta problemática algumas questões podem ser colocadas:

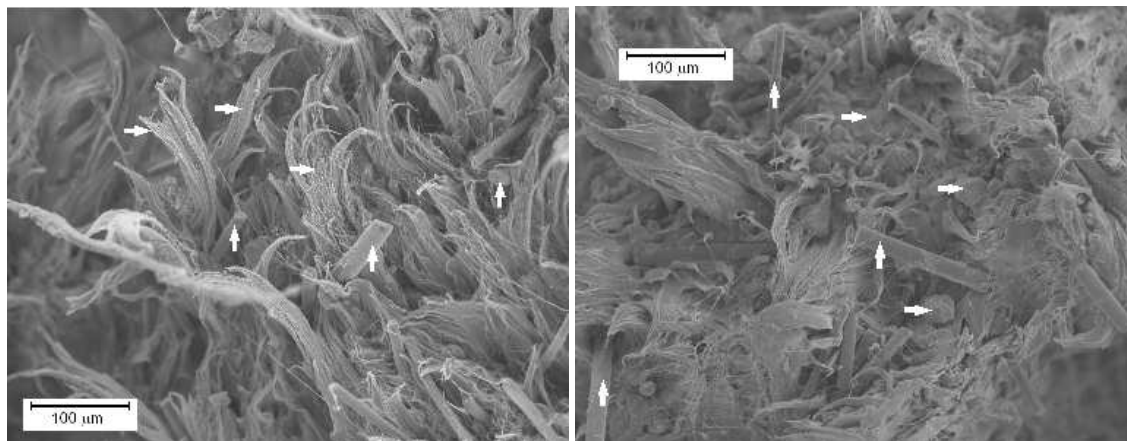
- É possível estimar a dimensão L máxima que não comprometa a qualidade do produto?
- É possível utilizar outro conceito no processo de compactação, como por exemplo a prensagem isostática, na qual o tubo poderia ser prensado na direção radial possibilitando um sensível aumento na dimensão L ? Em caso positivo, quais serão as dimensões do molde flexível? Qual é o nível de pressão suficiente a ser aplicado?
- Qual é a distribuição dos vazios na peça a verde, e_g , e na peça após sinterização, e_s , para um dado ciclo de sinterização?
- É possível prever as deformações durante a compactação e sinterização para se minimizar as operações subseqüentes de usinagem?
- Qual ciclo de sinterização é o mais adequado para se atingir a distribuição dos vazios desejadas e evitar distorções e/ou trincas na peça?

O exemplo apresentado (anel de vedação) é um componente com geometria simples. Evidentemente, o número de questões e a dificuldade em respondê-las aumentaria para um componente com geometria mais complexa e/ou com carregamentos mais complexos durante a compactação.

1.4.2. Previsão das propriedades mecânicas

Numa primeira análise da influência dos parâmetros do processo de compactação nas propriedades mecânicas, foi avaliada a influência do índice de vazios a verde, e_g , na resistência sob tração do material reforçado após a sinterização. Corpos-de-prova foram obtidos por compactação do material reforçado, em molde flexível cilíndrico numa prensa isostática e em seguida sinterizados. Na sinterização foi aplicado um aquecimento de $+2^\circ\text{C}/\text{min}$ seguido de um patamar de temperatura à 365°C por 100 minutos, e um resfriamento de $-0,6^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na Figura 11 são mostradas imagens da região de ruptura em corpos-de-prova submetidos ao ensaio de tração simples. O corpo-de-prova da Figura 11a foi submetido a uma pressão radial de 26,2 MPa, que resulta num índice de vazios a verde de aproximadamente 5%, enquanto que o corpo-de-prova da Figura 11b foi submetido a uma pressão radial de 5,5 MPa, que resulta num índice de vazios a verde de aproximadamente 30%.



(a) as setas verticais apontam as fibras de carbono e as horizontais apontam as “fibras” rompidas do PTFE

(b) as setas verticais apontam as fibras de carbono e as horizontais apontam grãos de PTFE não “soldados” na sinterização

Figura 11 - Região da ruptura em corpos-de-prova do material reforçado submetidos a ensaio de tração simples: (a) material sinterizado após compactação à uma pressão radial de 26,2 MPa ($e_g = 5\%$), onde nota-se ruptura dúctil, (b) material sinterizado após compactação à uma pressão radial de 5,5 MPa ($e_g = 30\%$), onde nota-se ruptura com menor ductilidade

Na Figura 12 são mostradas as curvas da tensão de engenharia (nominal) em função da deformação de engenharia resultantes dos ensaios de tração. Foram realizados 3 ensaios para cada nível de compactação e nota-se maior dispersão de resultados para os corpos-de-prova com índice de vazios a verde maior. Na Tabela 2 são comparadas algumas propriedades mecânicas considerando-se os valores médios obtidos dos

ensaios. Apesar do número limitado de ensaios realizados, pode-se notar uma indicação da melhora das propriedades mecânicas para o material compactado à 26,2 MPa, sobretudo a ductilidade que sofreu aumento de mais de 2 vezes em relação ao material compactado à 5,5 MPa.

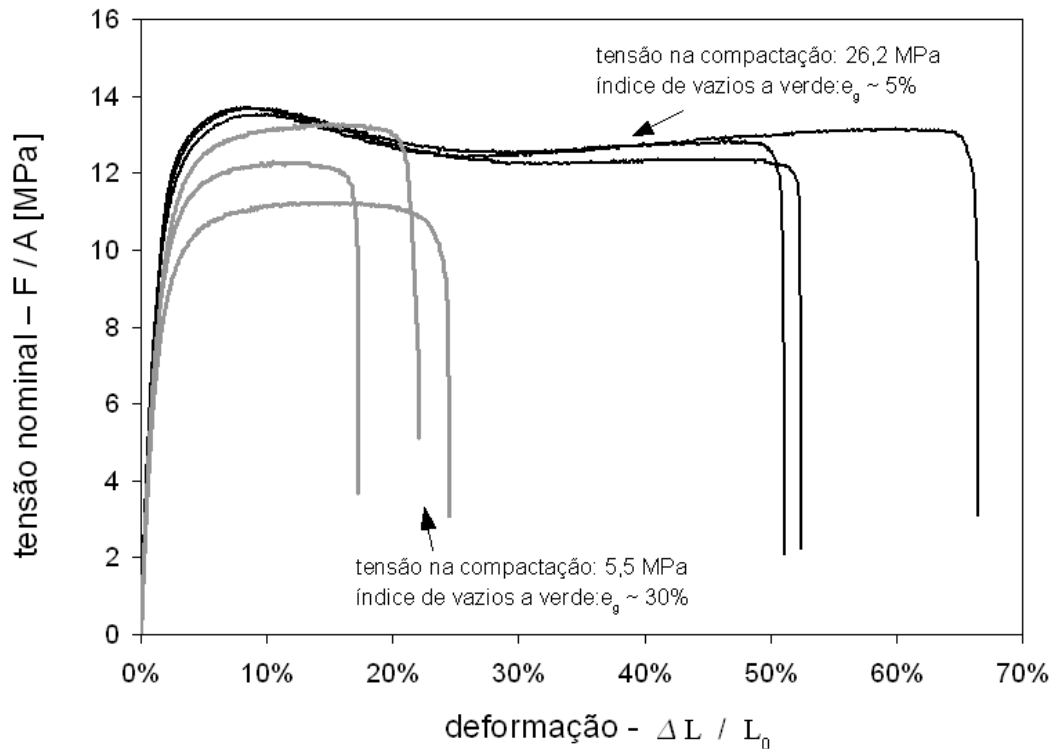


Figura 12 - Curvas de ensaios de tração em corpos-de-prova cilíndricos realizados com o material reforçado após sinterização a partir de dois diferentes níveis de compactação, indicando a influência do índice de vazios a verde, resultante da compactação, no comportamento mecânico após a sinterização

Tabela 2 - Comparação de propriedades mecânicas à tração do material reforçado sinterizado a partir de dois diferentes níveis de compactação

Tensão de compactação [MPa]	Índice de vazios a verde, e_g [%]	Deformação máxima média [%]	Tensão máxima média [MPa]	Módulo de elasticidade médio [MPa]
5,5	30	21,3	12,3	704
26,2	5	56,7	13,7	794

Com base neste resultados preliminares e na bibliografia apresentada, um modelo de comportamento dos materiais a verde e sinterizado deverá ser capaz de prever as propriedades mecânicas a partir das variáveis internas, e_s , χ_s e $\underline{\epsilon}^s$. A

simulação dos processos de fabricação (compactação e sinterização) deverá possibilitar a previsão destas variáveis, e portanto auxiliar nas diferentes etapas do projeto e fabricação de um produto, tais como:

- na escolha do processo de compactação (prensagem em matriz rígida ou isostática?), que depende principalmente da complexidade geométrica do produto e do nível de homogeneidade requerido (distribuição de vazios e histórico de deformações);
- no projeto do ferramental para o processo de compactação, no qual se objetiva principalmente otimizar a homogeneidade e/ou propriedades mecânicas para o processo de prensagem em matriz rígida, ou principalmente a forma e dimensões no caso de um processo em matriz flexível para se diminuir ou até eliminar os processos posteriores de usinagem;
- na definição do tratamento térmico aplicado no ciclo de sinterização, objetivando um produto com propriedades finais ideais para sua aplicação;
- na determinação das deformações durante o ciclo de sinterização para otimização da geometria da peça e redução das operações de usinagem.

Geralmente, estas etapas são realizadas na indústria por tentativa-erro e auxiliadas por cálculos simples, sendo que a maior parte das questões apresentadas não podem ser solucionadas com precisão, deixando os processos de fabricação e as características do produto longe das condições ideais.

2. ESTUDO DA COMPACTAÇÃO

Neste capítulo é apresentado um estudo do processo de compactação do PTFE, baseado em ensaios experimentais de compactação uniaxial confinada (ensaio oedométrico), ensaios de compactação hidrostática em prensa isostática e ensaios triaxiais verdadeiros em um dispositivo original acoplado numa prensa triaxial. Os resultados obtidos dos ensaios experimentais possibilitaram a identificação de parâmetros de um modelo preliminar e a realização da simulação da compactação, que é mostrada em detalhes para alguns casos simples, incluindo a aplicação de um caso real.

2.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo da compactação do PTFE, conforme proposto na etapa I do fluxograma da Figura 1 (página 29), visando a realização de simulações numéricas desse processo, utilizando-se de um modelo de material apropriado que represente a compactação do pó polimérico. Considerando as grandes proporções de vazios existentes no material em pó – porosidade do material puro, $n_p \approx 62\%$ e do material reforçado, $n_p \approx 72\%$ – o modelo deve possibilitar grande variação volumétrica permanente e uma lei de encruamento não-linear, pois a resistência mecânica do material aumenta de forma exponencial na medida em que é compactado.

Para se investigar e identificar um modelo deste tipo, diferentes tipos de ensaios mecânicos devem ser realizados em função dos fenômenos que se deseja estudar. Os maiores desafios para a realização destes ensaios são o desenvolvimento e a aplicação de dispositivos para ensaios experimentais que possibilitem examinar o comportamento de um material inicialmente em pó, com baixa resistência mecânica devido a grande presença de vazios, mas que evolui na medida em que é compactado e os vazios são eliminados gradativamente, aumentando sua coesão e resistência. Assim, estes dispositivos devem possibilitar o confinamento do material em cavidades e permitir a aplicação dos carregamentos característicos de cada ensaio. Neste trabalho o modelo de compactação foi identificado a partir de ensaios oedométricos em um matriz metálica cilíndrica, ensaios hidrostáticos em prensa isostática, ensaios triaxiais verdadeiros originais em uma prensa triaxial e ensaio de compressão uniaxial simples.

Os ensaios oedométricos foram os primeiros a serem realizados devido sua maior simplicidade de aplicação e foram utilizados principalmente para analisar os efeitos da viscosidade do material (PTFE + vazios) durante o processo de compactação. Os ensaios hidrostáticos permitiram obter a variação volumétrica residual do material em função da pressão hidrostática aplicada, resultando num importante parâmetro para descrever a evolução do “encruamento” do material na medida em que é compactado.

O objetivo dos ensaios triaxiais foi avaliar o comportamento do material durante sua compactação quando este é submetido a diferentes trajetos de carregamento. Estes trajetos de carregamento são normalmente analisados no plano dos invariantes de tensão, p vs. q . Neste plano, p é definido pela eq.(13) como sendo a tensão média definida em função do primeiro invariante das tensões (I_1), e q é a tensão equivalente de von Mises dada pela eq.(14) em função do segundo invariante de tensões desviadoras

(J_2) sendo que σ_1 , σ_2 e σ_3 são as tensões principais.

$$p = -\frac{I_1}{3} = -\frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (13)$$

$$q = \sqrt{3J_2} = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2]} \quad (14)$$

Na Figura 13 são mostrados trajetos de carregamento referentes a ensaios padrões do tipo tração e compressão simples, ensaio oedométrico e ensaio de compressão hidrostática possíveis de serem realizados em equipamentos e dispositivos menos complexos. O dispositivo triaxial desenvolvido neste trabalho permite obter além desses ensaios padrões apresentados – com exceção do ensaio de tração simples – outros trajetos de carregamento, inclusive não-proporcionais, possíveis de varrer uma determinada área onde se localizam carregamentos típicos que podem estar sujeitos os diferentes pontos de uma peça durante o processo de compactação.

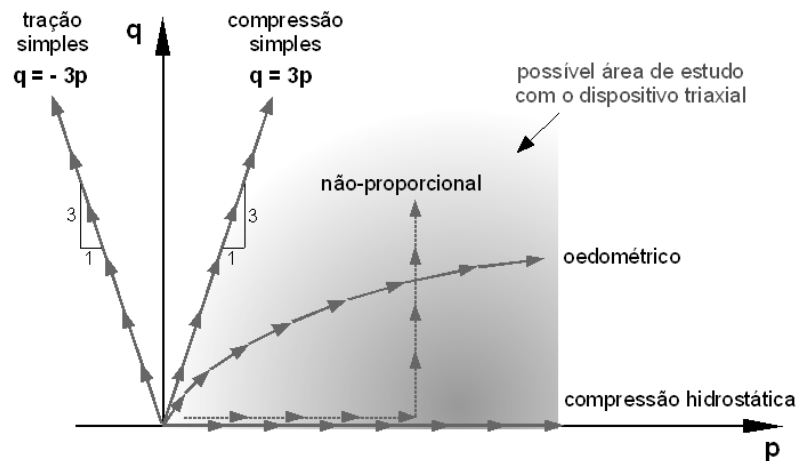


Figura 13 - Plano dos invariantes de tensão p vs. q : trajetos possíveis com ensaios padrões (tração simples, compressão simples, oedométrico e hidrostático) e área de estudo com exemplo de trajeto de carregamento não-proporcional possível de ser realizado com dispositivo triaxial desenvolvido neste trabalho

Por fim, ensaios de compressão uniaxial simples foram possíveis de serem realizados em corpos-de-prova compactados no dispositivo triaxial por trajetos hidrostáticos e permitiram a obtenção de pontos sobre o trajeto indicado na Figura 13 (sobre a linha $q = 3p$), que auxiliaram na definição de parâmetros da superfície de plastificação por cisalhamento do modelo, conforme será visto a seguir.

2.2. Projeto do dispositivo triaxial

2.2.1. Dispositivo de compactação

O dispositivo para ensaios triaxiais desenvolvido neste trabalho foi adaptado do inicialmente proposto por PEARCE (1971), posteriormente utilizado por SHIMA e MIMURA (1986), BROWN e ABOU-CHEDID (1994) e GU et al. (2001). Na Figura 14 é mostrado um esquema do funcionamento do dispositivo utilizado por GU et al. (2001).

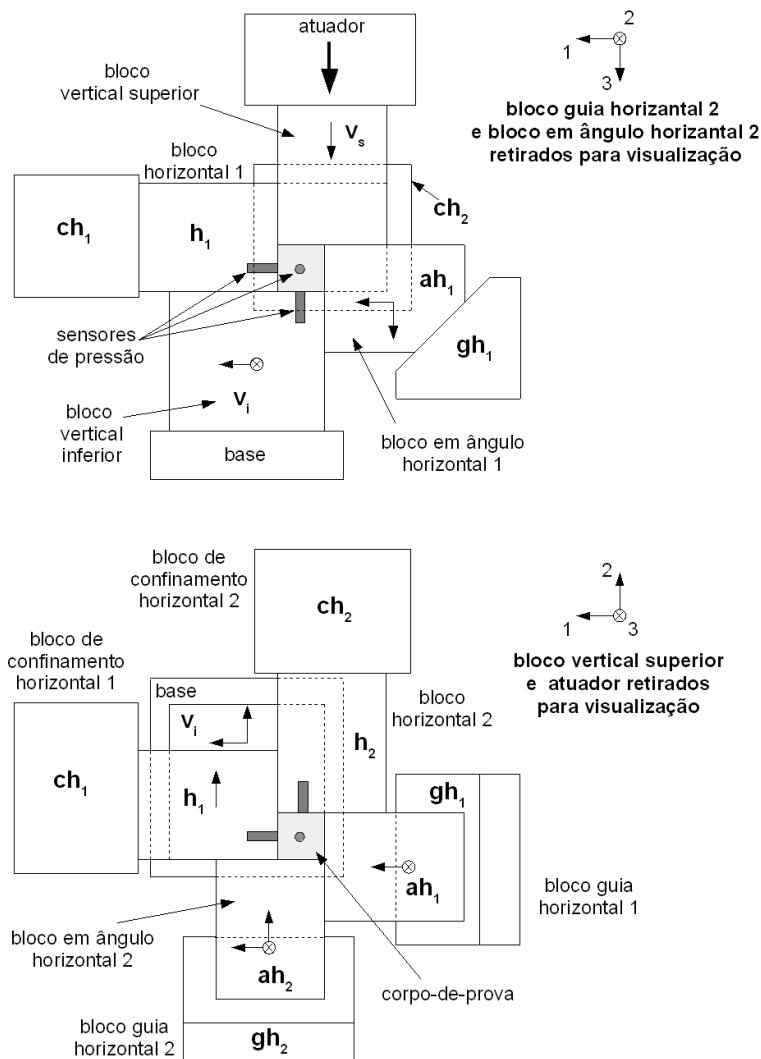


Figura 14 - Esquema do dispositivo para ensaios triaxiais utilizado por GU et al. (2001)

O dispositivo de GU et al. (2001) é constituído por seis blocos principais montados de maneira a constituir uma cavidade paralelepédica no interior destes, onde é confinado o corpo-de-prova. Estes blocos são indicados na Figura 14 como h_1 (bloco horizontal 1) e ah_1 (bloco em ângulo horizontal 1) dispostos na direção horizontal 1,

h_2 (bloco horizontal 2) e ah_2 (bloco em ângulo horizontal 2) dispostos na direção horizontal 2 e v_s (bloco vertical superior) e v_i (bloco vertical inferior) dispostos na direção vertical. Os blocos são guiados pelas faces de outros blocos, ch_1 (bloco de confinamento horizontal 1) e ch_2 (bloco de confinamento horizontal 2), com faces perpendiculares aos eixos 1 e 2, respectivamente. Os dois blocos guias gh_1 (bloco guia horizontal 1) gh_2 (bloco guia horizontal 2), com faces formando ângulos pré-definidos com os eixos 1 e 2 (diferentes combinações de blocos com 30° , 45° e 70° foram utilizadas por GU et al. 2001). Este dispositivo é acoplado numa prensa uniaxial – máquina universal de ensaios – que aplica um carregamento na direção do eixo 3 (vertical) sobre o bloco vertical v_s . Assim, um deslocamento é imposto pelo atuador da prensa uniaxial e conseqüentemente, os blocos ah_1 e ah_2 são conduzidos no sentido de comprimir o corpo-de-prova por estarem apoiados sobre os blocos guia (gh_1 e gh_2) com planos inclinados. Alterando-se os ângulos dos blocos ah_1 , ah_2 , gh_1 e gh_2 pode-se aplicar ao corpo-de-prova diferentes estados de carregamento. Por exemplo, com ângulos de 45° nas direções 1 e 2, o estado de carregamento é hidrostático uma vez que os deslocamentos dos blocos v_i , ah_1 e ah_2 serão equivalentes. Apesar de possibilitar uma série de trajetórias de carregamentos em função dos diferentes ângulos dos blocos, este dispositivo não permite a realização de carregamentos não-proporcionais, uma vez que os ângulos dos blocos não podem ser alterados durante a realização de um ensaio.

O dispositivo desenvolvido neste trabalho é constituído por 6 blocos paralelepípedicos que se deslocam uns sobre os outros formando no interior uma cavidade paralelepípedica onde é depositado o material a ser ensaiado (Figura 15). Este dispositivo foi projetado para ser instalado na prensa triaxial do LMT-Cachan – ASTREE, mostrada na Figura 16. Esta prensa é composta por 6 atuadores dispostos em pares em cada direção do espaço, 1, 2 (horizontais) e 3 (vertical), sendo cada uma das direções perpendiculares umas as outras. O equipamento possibilita aplicação de 250 kN de carga na direção vertical e 100 kN de carga nas direções horizontais. Cada atuador, ou cada par de atuadores numa mesma direção, pode se deslocar independentemente, e conseqüentemente o ensaio é realizado num corpo-de-prova paralelepípedico podendo-se variar as suas dimensões nas três direções de forma independente. Devido às forças de atrito entre as superfícies dos blocos e dos atuadores, sensores de pressão foram instalados em cada um dos seis blocos para a medição dos esforços diretamente nas faces do corpo-de-prova, e o projeto destes sensores é apresentado no item 2.2.2 à seguir.

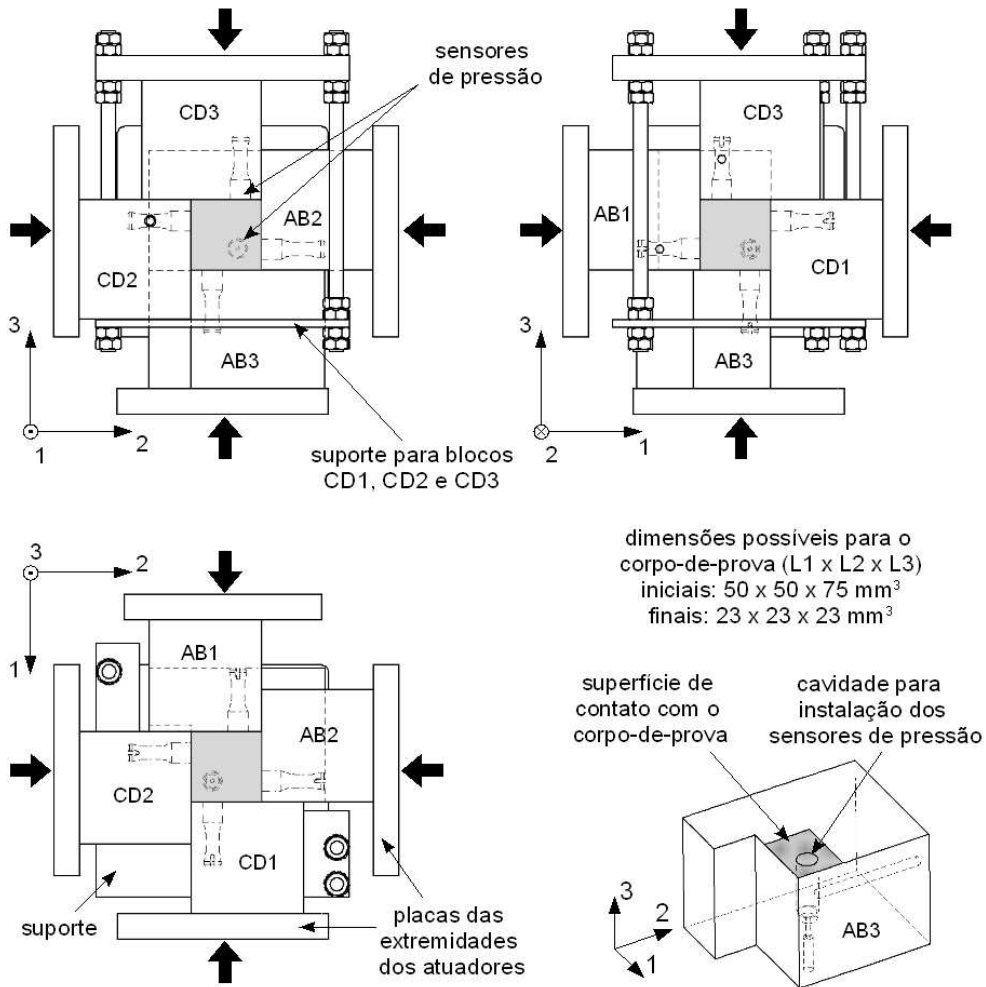


Figura 15 - Esquema do dispositivo para ensaios triaxiais verdadeiros desenvolvido neste trabalho

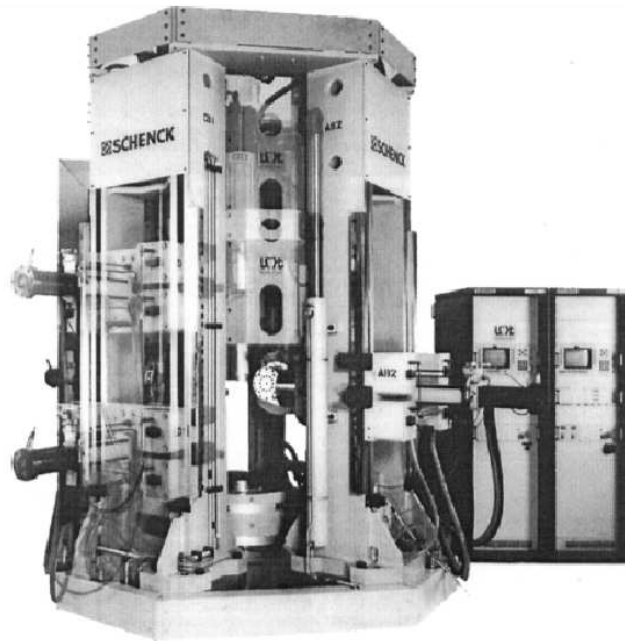


Figura 16 - ASTREE- prensa triaxial do LMT-Cachan (altura aproximada de 4 metros e capacidade máxima na direção vertical de 250 kN)

Na Figura 17 são mostradas vistas em perspectiva do dispositivo montado entre os atuadores da prensa triaxial nas quais são possíveis de se observar detalhes da montagem, como por exemplo, a disposição do suporte que sustenta os blocos CD1, CD2 e CD3 que se movimentam juntamente com o atuador vertical superior (CD3). Outro detalhe importante é a posição inicial de um dos sensores de pressão (do bloco CD1). Nota-se que apesar de o sensor não estar alinhado com o centro do corpo-de-prova (na posição inicial de ensaio), a posição foi escolhida de modo que os sensores estejam alinhados com a região central dos corpos-de-prova quando estes se encontram em níveis de compactação nos quais as tensões começam a atingir valores significativos.

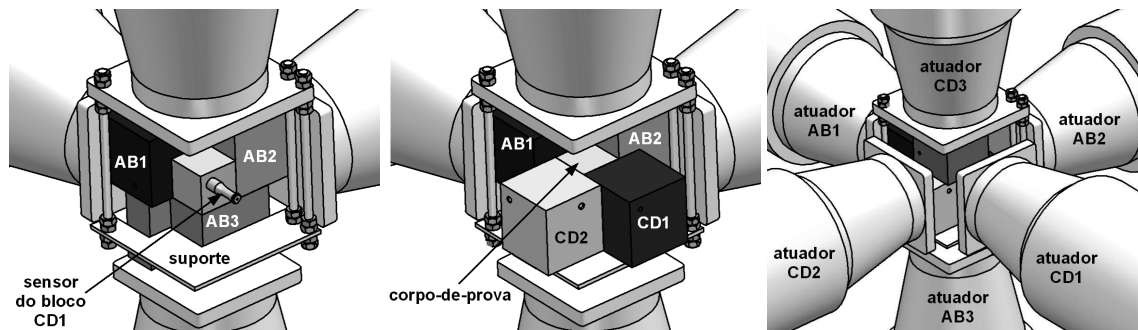


Figura 17 - Vistas em perspectivas do dispositivo montado entre os atuadores da prensa triaxial

O dispositivo foi projetado para propiciar altos níveis de deformação no corpo-de-prova. No início do ensaio os corpos-de-prova podem ter as dimensões máximas de 50 x 50 x 75 mm e ao final do ensaio as dimensões mínimas de 23 x 23 x 23 mm, respectivamente nas direções 1, 2 e 3. A maior dimensão inicial na direção 3 foi projetada para a realização de ensaios oedométricos nos quais somente os atuadores da direção vertical (direção 3) se movimentam, e esta direção foi escolhida pela maior capacidade de carga dos atuadores. Pela concepção do dispositivo, as dimensões iniciais e finais do corpo-de-prova são dependentes sobretudo das dimensões dos blocos e a especificação dessas dimensões foi obtida ponderando-se algumas condições. Quanto maiores as dimensões do corpo-de-prova, menores são os erros para o cálculo das deformações, porém, quanto maiores as dimensões do corpo-de-prova maiores são as áreas de sua superfície, e para um valor de tensão desejável, maior deverá ser a capacidade dos atuadores da prensa triaxial na aplicação dos carregamentos. Além disso, outro fator limitante das dimensões do corpo-de-prova são as massas dos blocos do dispositivo que podem dificultar o manuseio, e a própria quantidade do material a ser ensaiado que poderá se tornar muito dispendiosa para uma série de ensaios que exija um

grande número de corpos-de-prova.

A vantagem deste dispositivo em relação ao utilizado por GU et al. (2001) está na maior liberdade de movimentos, que conseqüentemente possibilita a aplicação de estados de carregamento mais complexos – inclusive não-proporcionais –, mas por outro lado, a liberdade de movimentos do sistema é conseguida pela menor restrição de movimentos nos blocos (não existem ângulos inclinados), e pela inserção do suporte dos blocos CD1, CD2 e CD3. Além disso, outras vantagens podem ser destacadas, como a possibilidade de se realizar descarregamentos, de se controlar os ensaios tanto pela aplicação de deslocamentos como de esforços nos atuadores, e ainda, os mesmos 6 blocos são utilizados para qualquer estado de carregamento desejado.

Todas as partes do dispositivo foram fabricadas em aço inoxidável. Apesar de se tomar um cuidado especial para garantir ao máximo a perpendicularidade dos blocos, não houve necessidade de acabamento superficial refinado. Assim, as peças foram usinadas por fresamento e não foram retificadas. Na Figura 18 são mostradas fotos de etapas da montagem do dispositivo na prensa e detalhes de corpos-de-prova dos materiais puro e reforçado compactados.

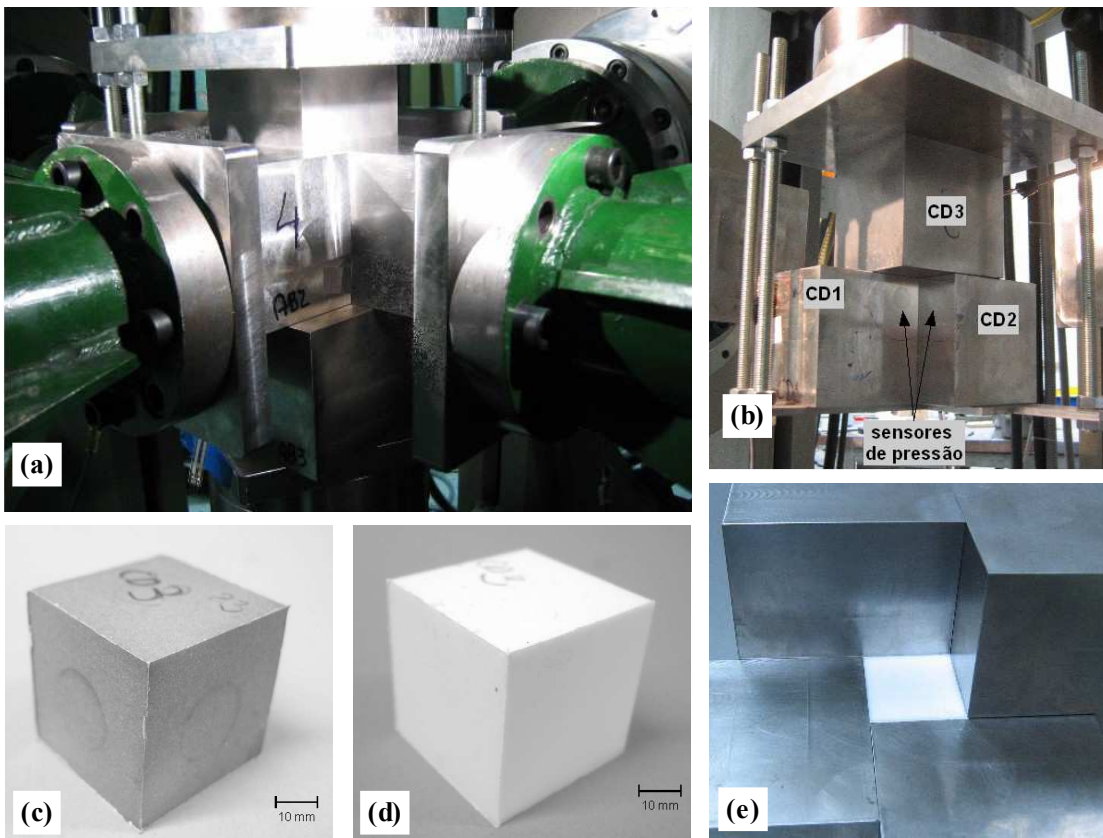


Figura 18 - (a) e (b) montagem do dispositivo na prensa triaxial, (c) corpo-de-prova compactado do material reforçado, (d) corpo-de-prova compactado do material puro (e) corpo-de-prova do material puro entre os blocos horizontais após compactação e descarregamento dos atuadores

2.2.2. Sensores de pressão

Embora as forças de reação, originadas do atrito entre as superfícies de contato das diferentes partes que compõem o dispositivo e o corpo-de-prova, sejam importantes para o funcionamento do ensaio, duas interferências são causadas pela presença desses esforços. A primeira é devido aos esforços de cisalhamento no corpo-de-prova que podem gerar heterogeneidades, mas que foi desprezada considerando o baixo coeficiente de atrito entre o PTFE e os blocos metálicos do dispositivo. A segunda é a interferência na medição dos esforços normais nas faces dos corpos-de-prova, sendo que os esforços globais obtidos nas células de carga dos atuadores da prensa triaxial são resultantes das forças de reação do material ensaiado somadas a essas forças de atrito.

Como solução para a medição dos esforços locais no corpo-de-prova optou-se em inserir sensores de pressão nas superfícies dos blocos que fazem contato com o corpo-de-prova. Analisando os diferentes tipos de sensores comerciais, suas dimensões, precisões e níveis de esforços, sensores fabricados para a medição de pressões em moldes de injeção de polímeros satisfariam as necessidades sem causar interferência nos ensaios, mas apresentam custo elevado (aproximadamente 2000 Euros/sensor), exigindo usinagem custosa para a instalação e limitações no tempo de medição, não sendo possível a aquisição de sua resposta durante o tempo total de um ensaio. Sendo assim, optou-se pelo projeto e fabricação dos sensores cujo desenho é mostrado na Figura 19.

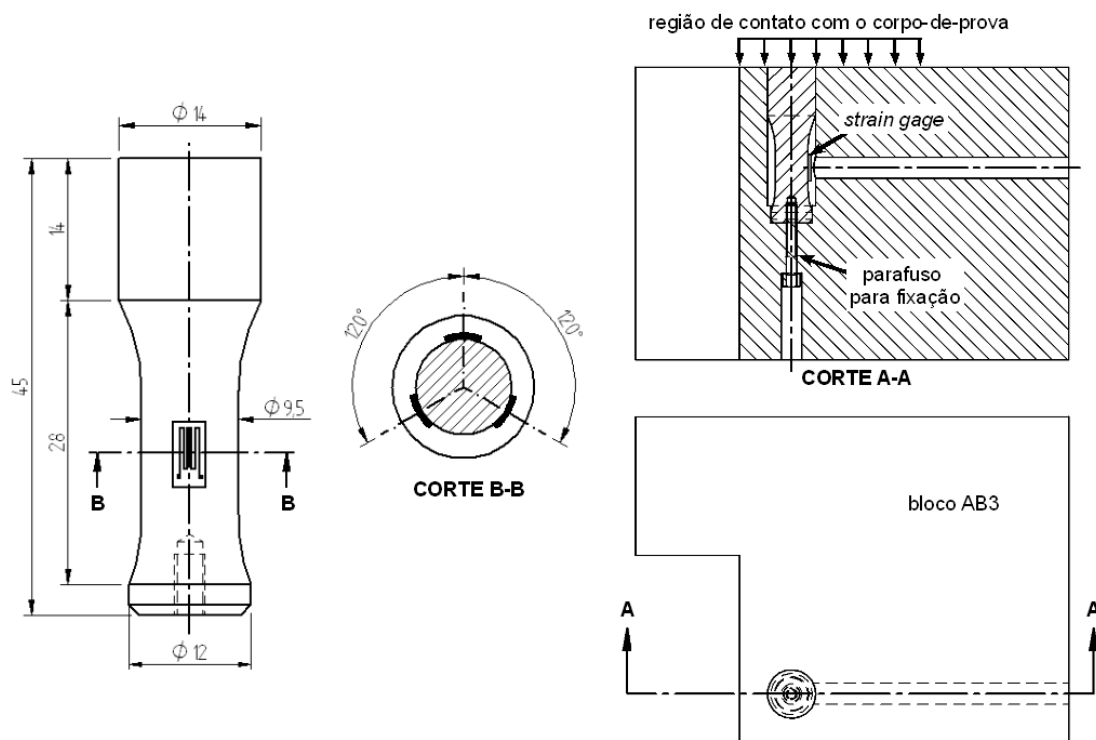


Figura 19 - Sensor de pressão e detalhe da montagem nos blocos (dimensões em mm)

Para a montagem do sensor, os blocos foram usinados conforme mostrado na Figura 19 e na Figura 20 é mostrada uma foto da face do bloco AB3 com o sensor instalado.

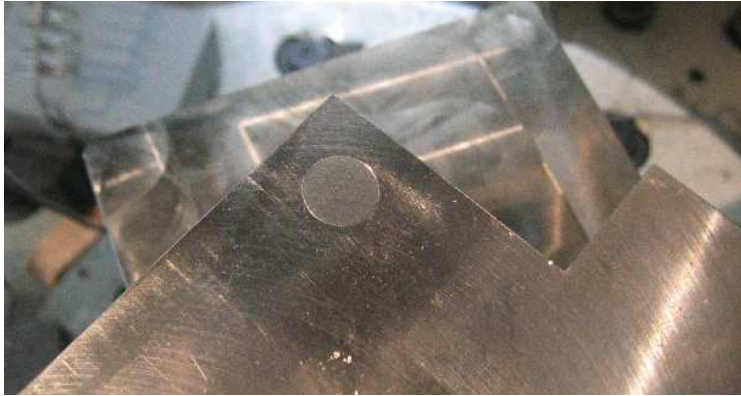


Figura 20 - Detalhe da face do bloco AB3 com o sensor acoplado

O sensor em aço inoxidável foi dimensionado para se deformar possibilitando medições de até 100 MPa sem que se ultrapasse o limite de elasticidade do material em que é construído. Na região central do sensor foram colados 3 *strain gages*, alinhados com seu eixo e espaçados de 120° na direção circunferencial, visando compensar eventuais efeitos de flexão. Para compensar possíveis efeitos nas variações de temperatura outros 3 *strain gages* foram colados na face livre dos blocos (onde as deformações são desprezíveis $<10^{-6}$), e a ponte de Wheatstone foi formada conforme mostrado na Figura 21.

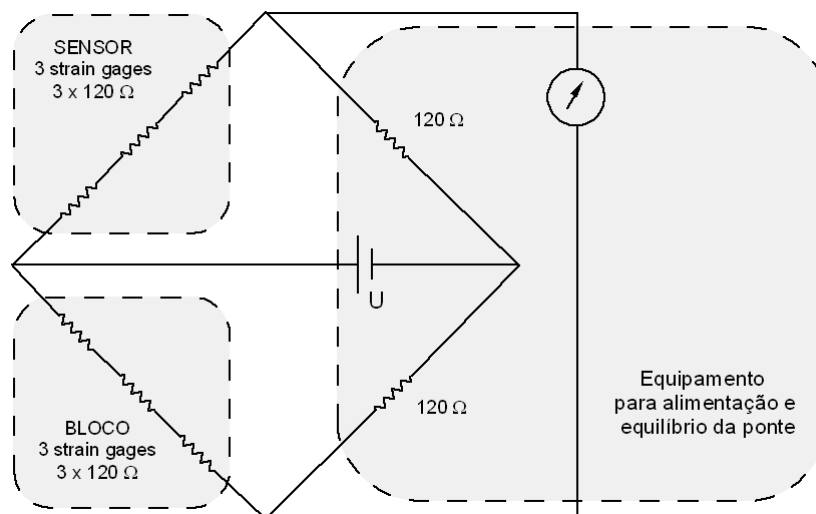


Figura 21 - Circuito utilizado para a eletrônica dos sensores

As medidas de tensões medidas pelos sensores são dadas pela eq.(15),

$$\sigma = E \varepsilon_{sg} \frac{A_n}{A_c} \quad (15)$$

sendo E , o módulo de elasticidade do aço, ε_{sg} , a deformação média medida pelos *strain gages*, A_n , a área da seção transversal do núcleo do sensor e A_c , a área da cabeça do sensor em contato com o corpo-de-prova. Após montados nos blocos, os sensores foram calibrados numa máquina de ensaio uniaxial. Os resultados obtidos foram bastante próximos ao dado pela eq.(15), indicando que o atrito entre as superfícies da cabeça do sensor e da cavidade do bloco não exerceu influência significativa.

2.3. Ensaios de compactação

2.3.1. Ensaio oedométrico em dispositivo de compactação uniaxial

Pela simplicidade de execução, os primeiros ensaios de compactação realizados foram ensaios oedométricos, ou seja, ensaios de compactação uniaxial no qual o pó polimérico foi confinado em uma matriz metálica. O carregamento foi aplicado pelo atuador de uma máquina de ensaio uniaxial (MTS com capacidade de 100 kN), conforme esquematizado na Figura 22.

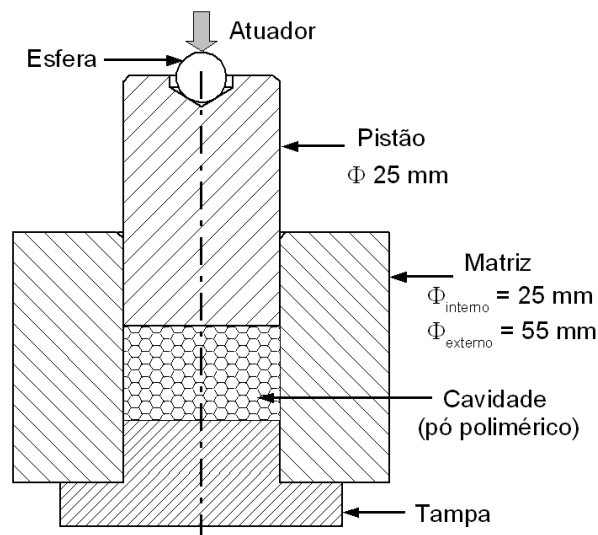


Figura 22 - Matriz metálica utilizada para ensaio oedométrico

Considerando que a direção longitudinal do eixo do atuador ou do pistão é a direção 3 e as direções radiais são 1 e 2, tem-se que as componentes do tensor de

deformações aplicado é do tipo $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ e $\varepsilon_3 \neq 0$, desde que as deformações da matriz sejam desprezíveis quando comparadas com a do material em estudo. Esta hipótese pode ser considerada pois o módulo de elasticidade do aço é aproximadamente 300 vezes maior que o do PTFE compactado.

Mesmo que os efeitos de viscosidade exerçam influência importante no comportamento mecânico do PTFE denso (sem vazios), ensaios foram realizados para se avaliar a influência da viscosidade no material em estudo, composto pelo PTFE incluindo os vazios. Estes ensaios foram realizados a diferentes velocidades de compactação e os resultados são mostrados na Figura 23. A tensão nominal foi calculada pela razão entre a força de reação no atuador e a área do pistão, e a densidade calculada pelo volume da cavidade do dispositivo, atualizado em cada instante do ensaio pelo deslocamento do atuador, desprezando-se a flexibilidade da máquina de ensaio e do pistão do dispositivo.

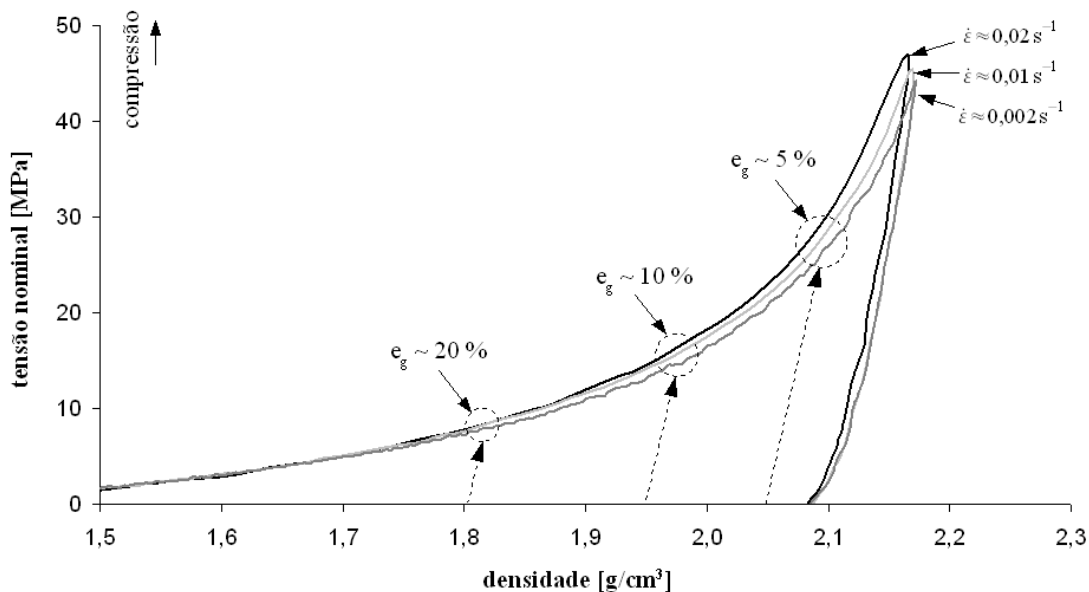


Figura 23 - Ensaio oedométricos sob diferentes velocidades de compactação: 10, 5 e 1 mm/min que correspondem aproximadamente à taxas de deformação volumétrica da ordem de 0,02 ; 0,01 e 0,002 s^{-1} , respectivamente (material reforçado)

As diferenças entre as tensões de compactação para uma alteração na taxa de deformação volumétrica de $\dot{\varepsilon} \approx 0,002 s^{-1}$ para $\dot{\varepsilon} \approx 0,02 s^{-1}$, ou seja de 10 vezes, foram avaliadas para índices de vazios de aproximadamente 20%, 10% e 5%. Os índices de vazios foram estimados pelas densidades aparentes considerando-se descarregamentos hipotéticos, e pela densidade do material denso, obtida do ensaio em prensa isostática

conforme será mostrado a seguir (item 2.3.2, página 68). Nota-se que nos estágios iniciais de compactação os efeitos de viscosidade podem ser desprezados para $e_g < 20\%$. Porém, à medida que o índice de vazios se aproxima de zero, o comportamento do material se aproxima ao do PTFE denso (sem vazios), e os efeitos de viscosidade são mais significativos. Para níveis de compactação correspondentes à $e_g = 10\%$ e $e_g = 5\%$, a diferença porcentual entre as tensões atinge valores da ordem de 13% e 18%, respectivamente. É importante ressaltar que as densidades a verde resultantes em processos industriais para este material estão compreendidas entre 2,0 e 2,1 g/cm³ (como será visto no item 2.4.4, página 100) que correspondem à índices de vazios da ordem de 5%.

Assim, para que o efeito da viscosidade possa ser desprezado em níveis de compactação mais elevados ($e_g < 5\%$), as taxas de deformação aplicadas nos ensaios de identificação do comportamento mecânico do pó polimérico durante a compactação devem ser da mesma ordem de grandeza das taxas de deformação ocorridas durante a compactação da peça em estudo. Além disso, faz-se necessário que todos os pontos da peça estejam sob a ação de taxas de deformação de mesma ordem de grandeza. Essa última condição é válida para componentes com geometria simples, sujeitos à um estado de deformação homogênea. Os exemplos estudados neste trabalho satisfazem estas condições, mas caso contrário, o modelo de compactação deve considerar efeitos de viscosidade.

Por outro lado, vale ressaltar que as taxas de deformação utilizadas na indústria são limitadas para que o ar aprisionado no interior do material possa ser liberado durante a compactação (BONNET, 2004). A taxa de deformação utilizada pode variar em função da geometria da peça e a concepção do molde, e de acordo com o observado na indústria possui magnitude máxima da ordem de 0,02 s⁻¹. Assim, pelos resultados obtidos, a precisão de um modelo no qual os efeitos viscosos são desprezados deve ser analisada de acordo com a peça em estudo e suas condições de processamento, e pode oferecer resultados com boa aproximação na maioria dos casos industriais.

2.3.2. Ensaio hidrostático em prensa isostática

O ensaio hidrostático permite obter o grau de compactação do material em função de uma pressão hidrostática aplicada. Para a realização deste ensaio um molde elastomérico flexível foi projetado e construído para ser inserido no vaso de pressão de uma prensa isostática, conforme esquematizado na Figura 24.

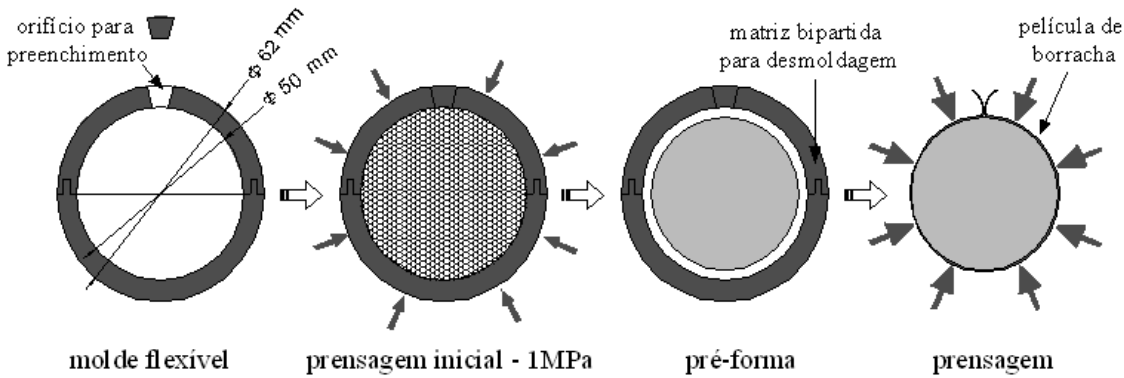


Figura 24 - Ensaio hidrostático em prensa isostática utilizando um molde elastomérico flexível esférico e bipartido

O pó polimérico é inserido no molde flexível em forma de uma casca esférica e submetido à ação da prensa isostática, onde uma pressão de 1 MPa é aplicada para a obtenção de uma pré-forma, ou seja, do corpo-de-prova. Em seguida este corpo-de-prova esférico é inserido em uma película de borracha e resubmetido à ação da prensa isostática. Para diferentes níveis de pressão do fluido da prensa o volume do material compactado é medido após o descarregamento, obtendo-se a deformação logarítmica plástica volumétrica $\varepsilon_{\text{vol}}^{\text{pl}}$, definida na eq.(16),

$$\varepsilon_{\text{vol}}^{\text{pl}} = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (16)$$

sendo que V é o volume medido após compactação e descarregamento e V_0 o volume inicial da cavidade do molde esférico. Na Figura 25 são traçadas as curvas que relacionam as tensões hidrostáticas máximas aplicadas na compactação em função da deformação logarítmica plástica volumétrica, para os dois materiais em estudo.

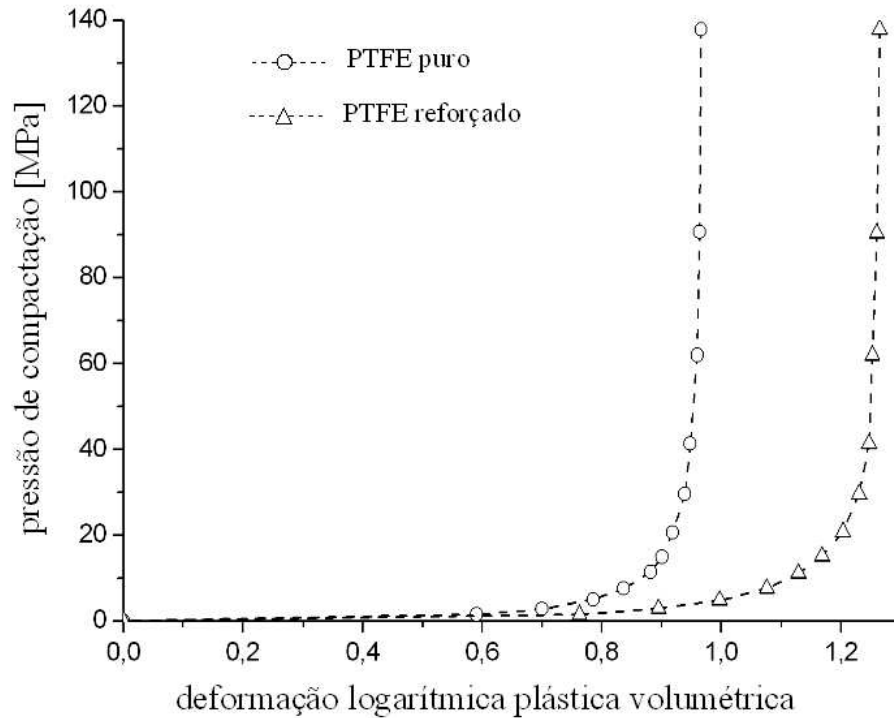


Figura 25 - Ensaio hidrostático em prensa isostática: pressão do fluido da prensa em função da deformação permanente da massa de PTFE compactada, densidade aparente inicial do material puro é de $0,86 \text{ g/cm}^3$ e do material reforçado é de $0,61 \text{ g/cm}^3$

Nota-se uma sensível diferença nos níveis finais de deformação plástica entre os dois materiais. Isto se explica principalmente pela diferença nas densidades aparentes iniciais dos materiais (ρ_p), que são de $0,86 \text{ g/cm}^3$ e $0,61 \text{ g/cm}^3$, respectivamente para os materiais puro e reforçado. No entanto as diferenças nas curvas são menores quando outras variáveis são avaliadas, como por exemplo a densidade e o índice de vazios, conforme mostrado nos gráficos da Figura 26.

Nota-se que para tensões de compactação superiores a 90 MPa, praticamente não há variação na deformação plástica ou na densidade. Dessa forma foi considerada a hipótese de que para uma pressão de compactação de 140 MPa os vazios podem ser desprezados. Em comparação com a literatura, segundo JAHIER (1992), o índice de vazios em uma peça compactada à 70 MPa é de 0,8% e BIGG (1977) verificou que amostras de PTFE prensados a 27,5 MPa e a 552 MPa apresentaram mesma densidade a verde, mesma resistência a tração e mesmo comportamento dúctil para o material após sinterização.

Assim, segundo esta hipótese a densidade do material puro sem vazios foi obtida do ensaio em prensa isostática como sendo de $2,261 \text{ g/cm}^3$. Considerando na eq.(7) (página 38), um índice de vazios $e=e_g=0$ e valores de densidades das fases amorfa e

cristalina dados por JAHIER (1992) como sendo $\rho_a=2,00 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_c=2,30 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, tem-se que o grau de cristalinidade do material puro a verde é de 89 %.

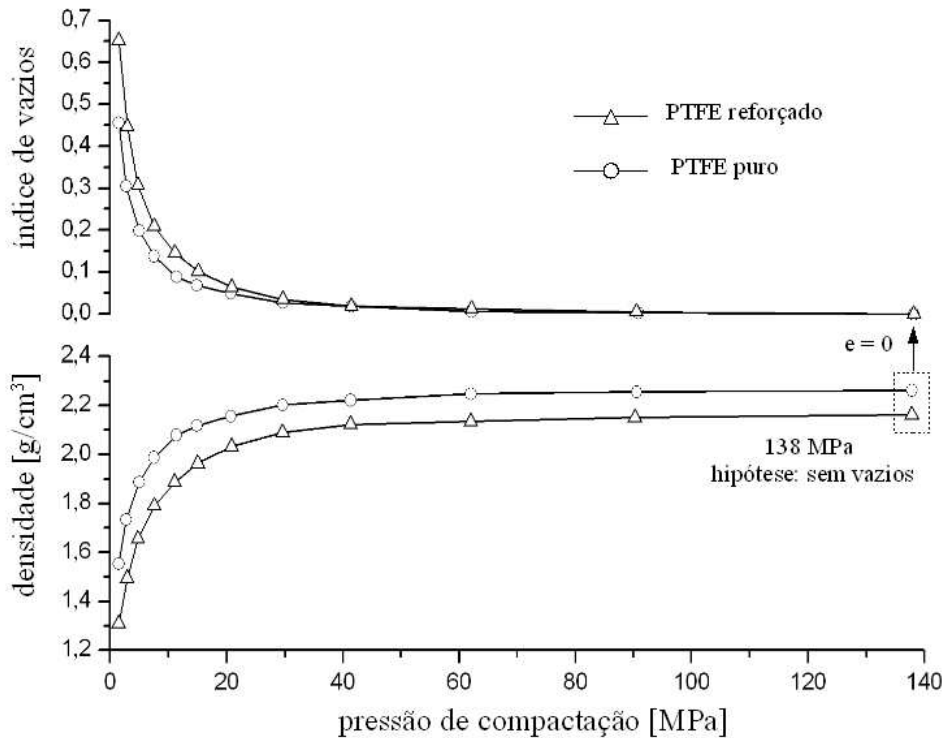


Figura 26 - Ensaio hidrostático em prensa isostática: evolução da densidade e do índice de vazios em função da pressão do fluido da prensa

A densidade do material reforçado compactado à 140MPa atingiu um valor inferior ao do material puro, sendo igual a $2,161 \text{ g/cm}^3$, e isto se explica pela presença de 10 % de reforços que possuem densidades menores.

Neste tipo de ensaio o carregamento é controlado pela pressão do fluido da prensa isostática e a taxa de deformação ao longo do processo pode ser bastante variável. Para a realização destes ensaios, o aumento da pressão foi realizado com controle manual, mas buscou-se controlar a taxa de carregamento principalmente no início do processo de compactação de modo a produzir uma taxa de deformação volumétrica com ordem de grandeza entre 1×10^{-2} e $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.3.3. Avaliação dos sensores de pressão

Para uma avaliação dos sensores de pressão, resultados de ensaios hidrostáticos realizados com o dispositivo triaxial, que serão melhor detalhados no item à seguir, foram comparados aos resultados obtidos dos ensaios hidrostáticos na prensa isostática. Nos ensaios com a prensa isostática, não é possível medir as deformações durante o ensaio, mas somente obter as deformações permanentes, uma vez que o diâmetro dos corpos-de-prova é medido após o descarregamento. Dessa forma, corpos-de-prova resultantes de ensaios hidrostáticos realizados na prensa triaxial sob diferentes níveis de compactação foram medidos após o descarregamento (os ensaios triaxiais são resumidos a seguir na Tabela 3, página 74), sendo 5 ensaios com o material puro (ensaios 15, 20, 11, 10 e 9) e 1 ensaio com o material reforçado (ensaio 23).

A comparação dos resultados é mostrada na Figura 27, evidenciando um bom desempenho dos sensores de pressão. Entretanto, nota-se uma discordância relativamente alta para alguns pontos – ensaios triaxiais 9 e 10 –, e considerando os possíveis erros nas medições dos corpos-de-prova, mais pontos seriam necessários para uma avaliação mais precisa dos sensores.

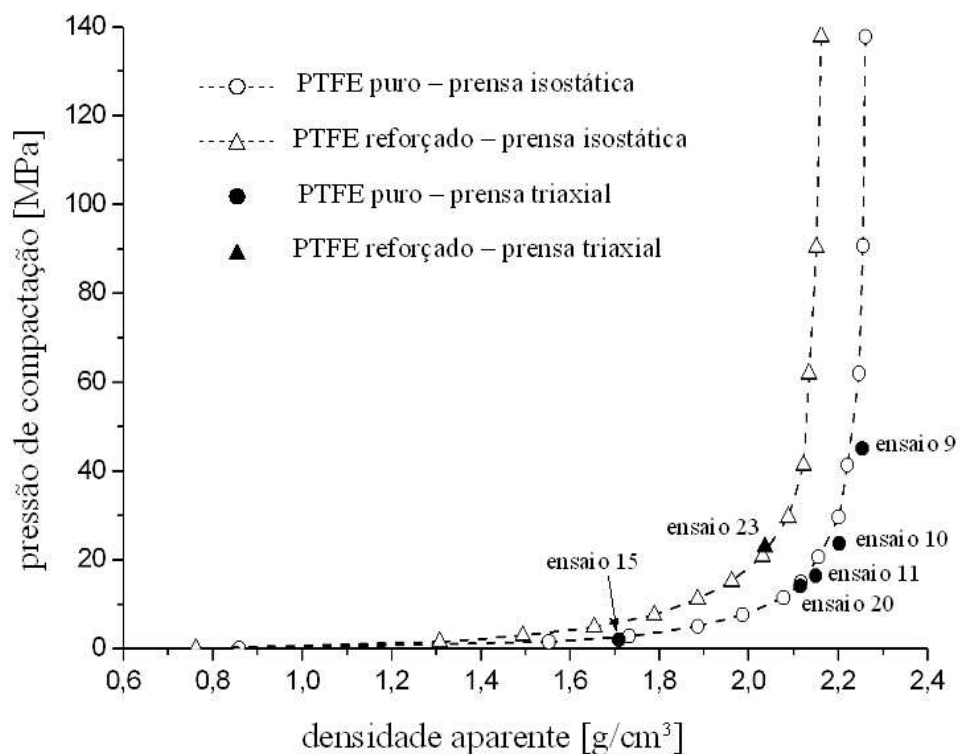


Figura 27 - Comparação dos resultados obtidos de ensaios hidrostáticos na prensa isostática com ensaios hidrostáticos realizados na prensa triaxial com o dispositivo de compactação triaxial

2.3.4. Ensaios triaxiais verdadeiros

Como visto, o objetivo dos ensaios triaxiais foi avaliar o comportamento do material durante sua compactação quando este é submetido a diferentes trajetos de carregamento. Apesar de o dispositivo de compactação triaxial desenvolvido permitir uma vasta gama de trajetos de carregamento – inclusive trajetos não-proporcionais –, na série de ensaios realizados neste trabalho um número restrito de trajetos foi escolhido, mas suficiente para testar as principais funcionalidades do dispositivo e identificar os principais parâmetros de um modelo. Vale ressaltar que não foram possíveis realizar ensaios controlados pela força nos atuadores devido às limitações presentes no sistema de controle da prensa triaxial e dessa forma, apesar de os trajetos serem representados num plano de invariantes de tensões, os mesmos foram realizados por controle de deslocamento.

Uma série de 29 ensaios foi realizada na prensa triaxial e é listada na Tabela 3. Os 3 primeiros ensaios foram realizados com o protótipo do dispositivo apresentado no Apêndice A (página 172), os ensaios de 4 a 7 com o dispositivo em aço sem os sensores de pressão e os ensaios de 8 a 29 com o dispositivo em sua configuração final com os sensores de pressão. No entanto, pela originalidade do dispositivo, seu funcionamento foi testado à medida que os ensaios foram realizados, e devido à complexidade dos ensaios muitas dificuldades foram enfrentadas e mitigadas no decorrer da campanha experimental. Assim, mesmo que alguns trajetos de carregamento tenham sido repetidos, estes foram realizados à diferentes níveis de compactação e foram importantes para se avaliar a repetibilidade dos resultados, que se mostrou satisfatória. Os trajetos realizados são resumidos em diferentes classes conforme mostrado a seguir:

- (I) trajeto inicial hidrostático ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$):
 - (a) seguido de relaxação ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3 = 0$) durante 5 minutos em determinado nível de compactação e descarregamento;
 - (b) seguido de trajeto de isodensidade - descarregamento nas direções 1 e 2 e carregamento na direção 3 ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = -0,5 \dot{\varepsilon}_3$) - em determinado nível de compactação seguido de descarregamento (sendo um ensaio realizado com recarregamento hidrostático após o trajeto de isodensidade – ensaio 19);
 - (c) seguido de descarregamentos e recarregamentos hidrostáticos em 5 determinados níveis de compactação;
 - (d) com 3 diferentes taxas de deformação volumétrica no carregamento.

(II) trajeto inicial triaxial genérico ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \varepsilon_3$):

- (a) seguido de relaxação ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3 = 0$) durante 5 minutos em determinado nível de compactação e descarregamento;
- (b) seguido de trajeto de isodensidade - descarregamento nas direções 1 e 2 e carregamento na direção 3 ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = -0,5 \dot{\varepsilon}_3$) - em determinado nível de compactação seguido de descarregamento.

(III) trajeto inicial oedométrico ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0; \varepsilon_3 \neq 0$):

- (a) seguido de relaxação ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = \dot{\varepsilon}_3 = 0$) durante 5 minutos em determinado nível de compactação e descarregamento;
- (b) seguido de trajeto de isodensidade - descarregamento nas direções 1 e 2 e carregamento na direção 3 ($\dot{\varepsilon}_1 = \dot{\varepsilon}_2 = -0,5 \dot{\varepsilon}_3$) - em determinado nível de compactação seguido de descarregamento.

Embora alguns ensaios não ofereçam resultados diretos para a identificação do modelo de compactação, foram importantes para a obtenção de procedimentos para a realização dos ensaios triaxiais com o dispositivo desenvolvido, bem como para verificar as possibilidades e limitações do conjunto: dispositivo e prensa triaxial. Nos primeiros ensaios realizados, trajetos de carregamentos simples foram aplicados, ou seja, com taxas de deformação constantes em cada uma de três etapas diferentes: carregamento, patamar de taxas deformações nulas (na qual ocorre uma relaxação de tensões) e descarregamento. Em seguida, ensaios mais complexos foram realizados, inclusive com trajetos de carregamento não-proporcionais.

Tabela 3 - Ensaios realizados com o dispositivo na prensa triaxial

nº	tipo do ensaio / observações	taxa deformação no carregamento ($\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2, \dot{\epsilon}_3$) [s ⁻¹]	sensor de pressão ?	material	densidade final $\pm 0,005$ [g/cm ³]	índice de vazios a verde $\pm 0,1\%$ [%]
1	I (a) – hidr + relax + descarreg (dispositivo protótipo)	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	não	reforçado	-	-
2	II (a) – triax + relax + descarreg (dispositivo protótipo)	(8,12,15) x 10 ⁻⁴	não	reforçado	-	-
3	III (a) – oedo + relax + descarreg (dispositivo protótipo)	(0,0,10) x 10 ⁻⁴	não	reforçado	-	-
4	I (a) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	não	puro	2,004	12,8
5	I (a) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	não	puro	2,201	2,7
6	II (a) – triax + relax + descarreg	(8,12,15) x 10 ⁻⁴	não	puro	2,208	2,4
7	III (a) – oedo + relax + descarreg	(0,0,10) x 10 ⁻⁴	não	puro	2,204	2,6
8	I (a) – hidr + relax + descarreg (problemas sensor dir 2)	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,225	1,6
9	I (a) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,254	0,3
10	I (a) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,202	2,7
11	I (a) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,150	5,2
12	II (a) – triax + relax + descarreg	(6,10,14) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,254	0,3
13	II (a) – triax + relax + (problema no controle na fase de descarregamento)	(6,10,14) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,250	0,5
14	III (a) – oedo + relax + descarreg	(0,0,30) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,229	1,4
15	I (b) – hidr + isodensid + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	1,710	32,2
16	I (b) – hidr + isodensid + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,075	9
17	I (b) – hidr + isodensid + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,192	3,2
18	I (b) – hidr + isodensid + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,140	5,6
19	I (b) – hidr + isodensid + recarreg + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,168	4,3
20	I (c) – hidr + 5 descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,115	6,9
21	II (b) – triax + isodensid + descarreg	(6,10,14) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,237	1,1
22	III (b) – oedo + isodensid + descarreg	(0,0,30) x 10 ⁻⁴	sim	puro	2,172	4,1
23	I (c) – hidr + 5 descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	reforçado	2,037	6,1
24	I (b) – hidr + isodensid + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻⁴	sim	reforçado	2,119	2,0
25	II (b) – triax + isodensid + descarreg	(6,10,14) x 10 ⁻⁴	sim	reforçado	2,135	1,2
26	II (b) – triax + isodensid + descarreg	(6,10,14) x 10 ⁻⁴	sim	reforçado	2,146	0,7
27	III (b) – oedo + isodensid + descarreg	(0,0,30) x 10 ⁻⁴	sim	reforçado	2,075	4,2
28	I (d) – hidr + isodensid + descarreg	(25,25,25) x 10 ⁻⁵	sim	reforçado	2,140	1,0
29	I (d) – hidr + relax + descarreg	(10,10,10) x 10 ⁻³	sim	reforçado	2,103	2,7

Em todos os ensaios, os deslocamentos são medidos pelos sensores dos atuadores da prensa triaxial. Para cada determinado instante do ensaio, as deformações são calculadas a partir destes deslocamentos e das dimensões iniciais da cavidade paralelepipedica onde é inserido o pó polimérico. Analogamente, a área de cada face da cavidade (ou do corpo-de-prova) pode ser calculada, e dessa forma a tensão nas faces do corpo-de-prova podem ser estimadas pelas forças medidas nas células de carga dos atuadores da prensa triaxial. Porém, este cálculo é prejudicado pelas forças parasitas (reações de atrito) e houve a necessidade de se utilizar outros sensores de pressão capazes de medir os esforços atuantes diretamente nas faces dos corpos-de-prova, conforme discutido no item 2.2.2 (página 63). É importante ressaltar que foi verificado que a rigidez do dispositivo e da prensa triaxial são suficientemente grandes em relação à rigidez do corpo-de-prova, o que permitiu que os deslocamentos aplicados nas faces do corpo-de-prova possam ser obtidos dos deslocamentos medidos pelos sensores dos atuadores da prensa triaxial.

Nas Figuras 28a, 28b, 29a e 29b são mostradas curvas referentes à um ensaio hidrostático (ensaio 9). Os deslocamentos resultantes dos 6 atuadores são mostrados em função do tempo na Figura 28a, na qual nota-se uma comparação com os deslocamentos prescritos escolhidos para se reproduzir taxas de deformações logarítmicas iguais e constantes nas três direções em cada uma das 3 etapas do ensaio: carregamento ($\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = \dot{\epsilon}_3 = -0,001 \text{ s}^{-1}$), relaxação de tensões ($\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = \dot{\epsilon}_3 = 0$) e descarregamento ($\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = \dot{\epsilon}_3 = 0,0005 \text{ s}^{-1}$). Conseqüentemente, uma taxa de deformação logarítmica volumétrica também constante é prescrita no carregamento ($\dot{\epsilon}_{\text{vol}} = -0,003 \text{ s}^{-1}$) e no descarregamento ($\dot{\epsilon}_{\text{vol}} = 0,0015 \text{ s}^{-1}$). Nota-se que os deslocamentos medidos apresentam uma variação de amplitude de aproximadamente 0,3 mm, mas foi constatado tratar-se de uma deficiência no sistema de aquisição da prensa triaxial. Isto foi evidenciado com o auxílio de um LVDT aplicado nas extremidades dos atuadores, verificando-se uma variação muito menor e da ordem de 0,02 mm. Outra deficiência notada foi a imprecisão do sistema de controle da prensa triaxial em reproduzir os deslocamentos prescritos. Enquanto os atuadores da direção 3 reproduzem com boa fidelidade os deslocamentos prescritos (diferença no valor médio menor que 0,04 mm), isto é menos evidenciado na direção 1 (diferença de aproximadamente 0,1 mm) e chegando a diferenças de até 0,2 mm na direção 2.

Na Figura 28b são mostradas as curvas das tensões nas faces do corpo-de-prova

obtidas pelos sensores de pressão, comparadas às tensões globais calculadas a partir das células de carga dos atuadores da prensa triaxial e das áreas das faces do corpo-de-prova atualizadas para cada instante de tempo da aquisição. É importante notar que as tensões medidas nos atuadores – de maior intensidade – representam as tensões de reação dos corpos-de-prova somadas às tensões parasitas do sistema (forças de atrito entre as diferentes partes do dispositivo e extremidade dos atuadores).

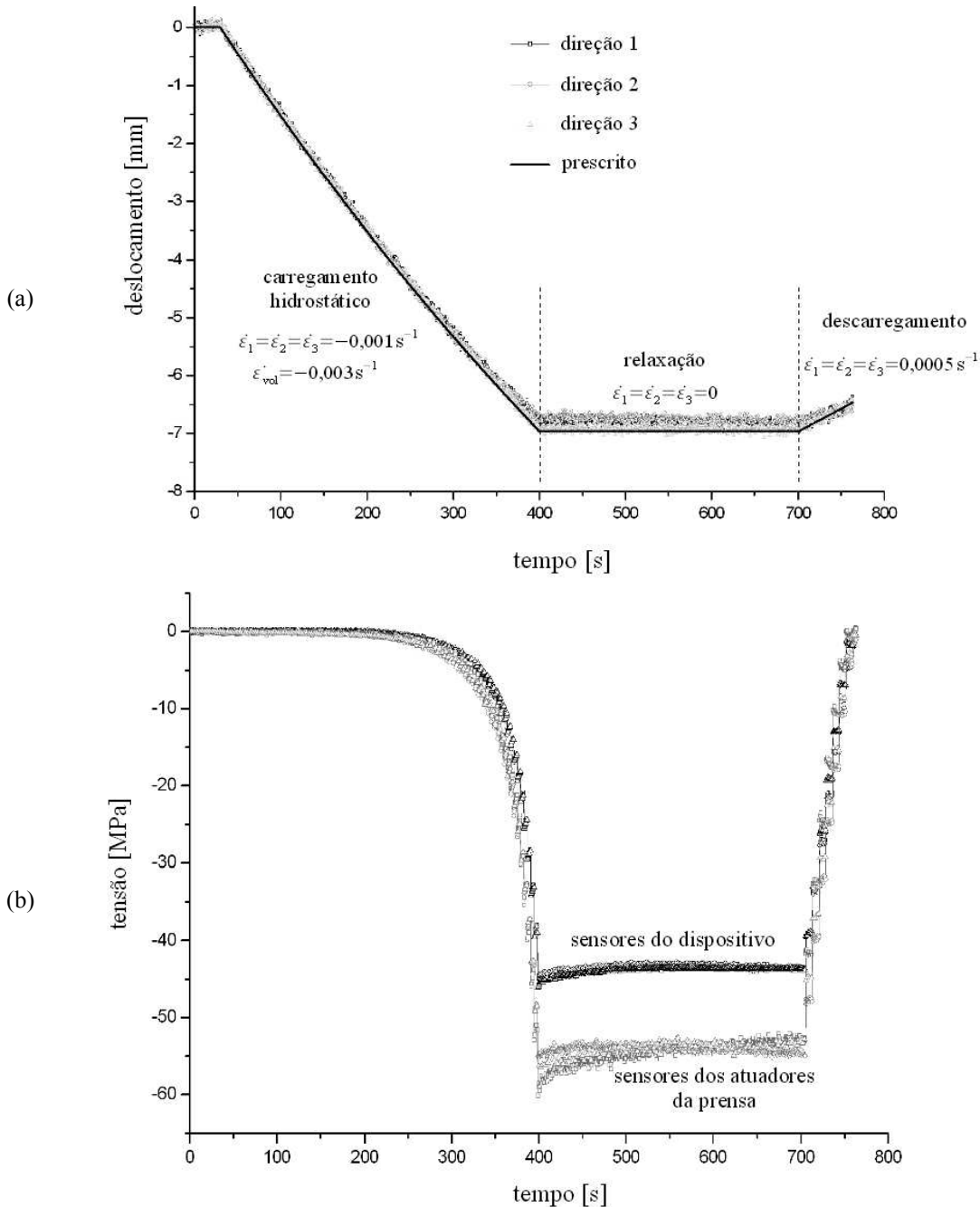


Figura 28 - Ensaio 9 - compressão triaxial com carregamento hidrostático no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo e estimadas pelas forças globais medidas nas células de carga dos atuadores, que incluem as forças de atrito do sistema

Na Figura 29a são mostradas as curvas de tensão dos sensores em função dos deslocamentos dos atuadores. Na Figura 29b é mostrado o trajeto resultante traçado no plano dos invariantes de tensão. Nota-se que o trajeto resultante não é puramente hidrostático, principalmente na etapa de descarregamento e isto se deve as deficiências no controle da prensa triaxial discutidas anteriormente.

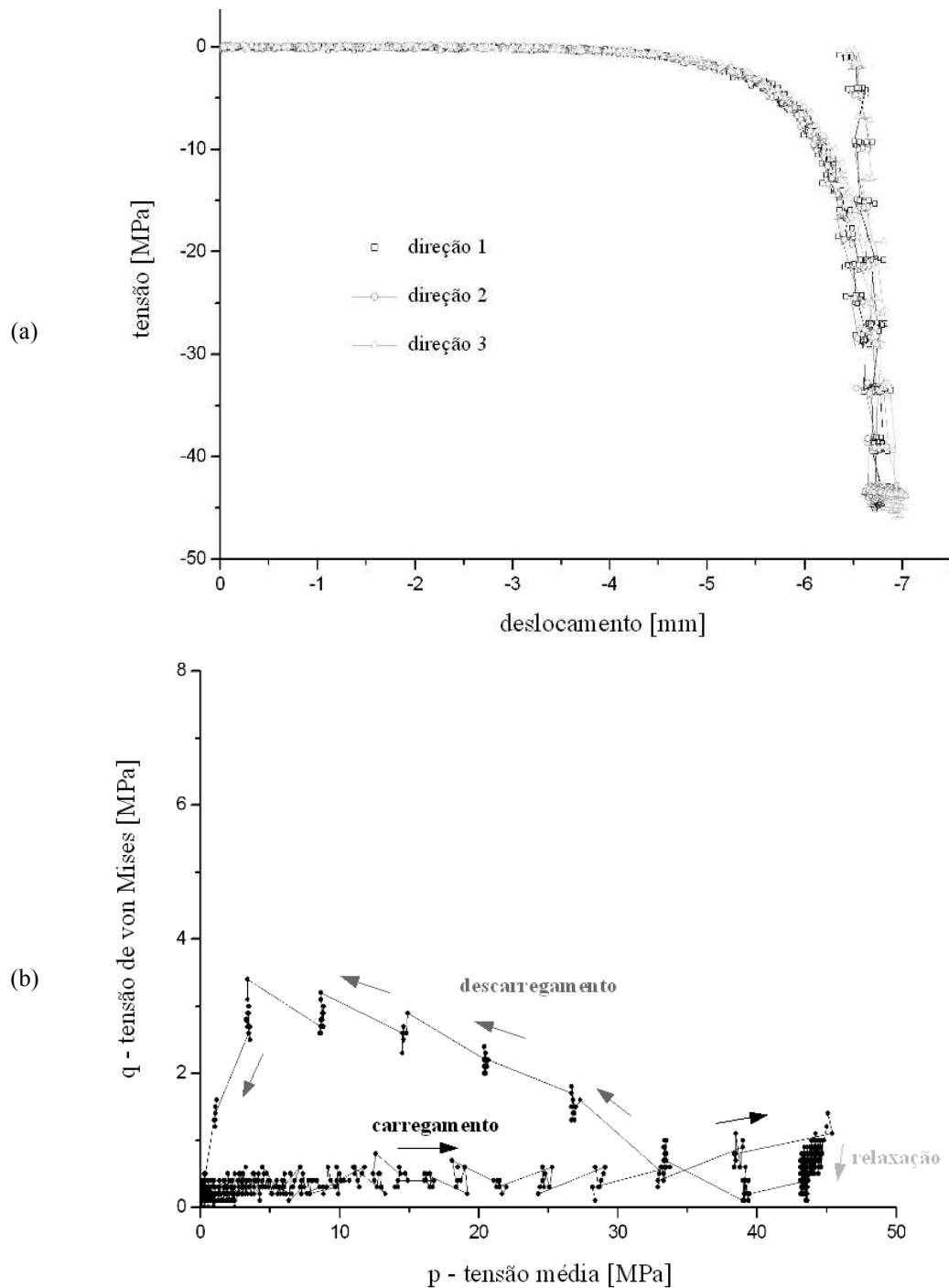


Figura 29 - Ensaio 9 - compressão triaxial com carregamento hidrostático no material puro: (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q

Nas Figuras 30a, 30b, 31a e 31b são mostradas curvas referentes à um ensaio com trajeto triaxial (ensaio 12), também realizado por controle de deslocamentos dos atuadores da prensa triaxial. O estado de carregamento triaxial foi obtido prescrevendo-se taxas de deformações diferentes nas 3 direções, sendo $\dot{\epsilon}_1 = -0,0006 \text{ s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_2 = -0,0010 \text{ s}^{-1}$ e $\dot{\epsilon}_3 = -0,0014 \text{ s}^{-1}$, constantes e resultando numa taxa de deformação logarítmica volumétrica constante, $\dot{\epsilon}_{\text{vol}} = 0,003 \text{ s}^{-1}$, durante o carregamento.

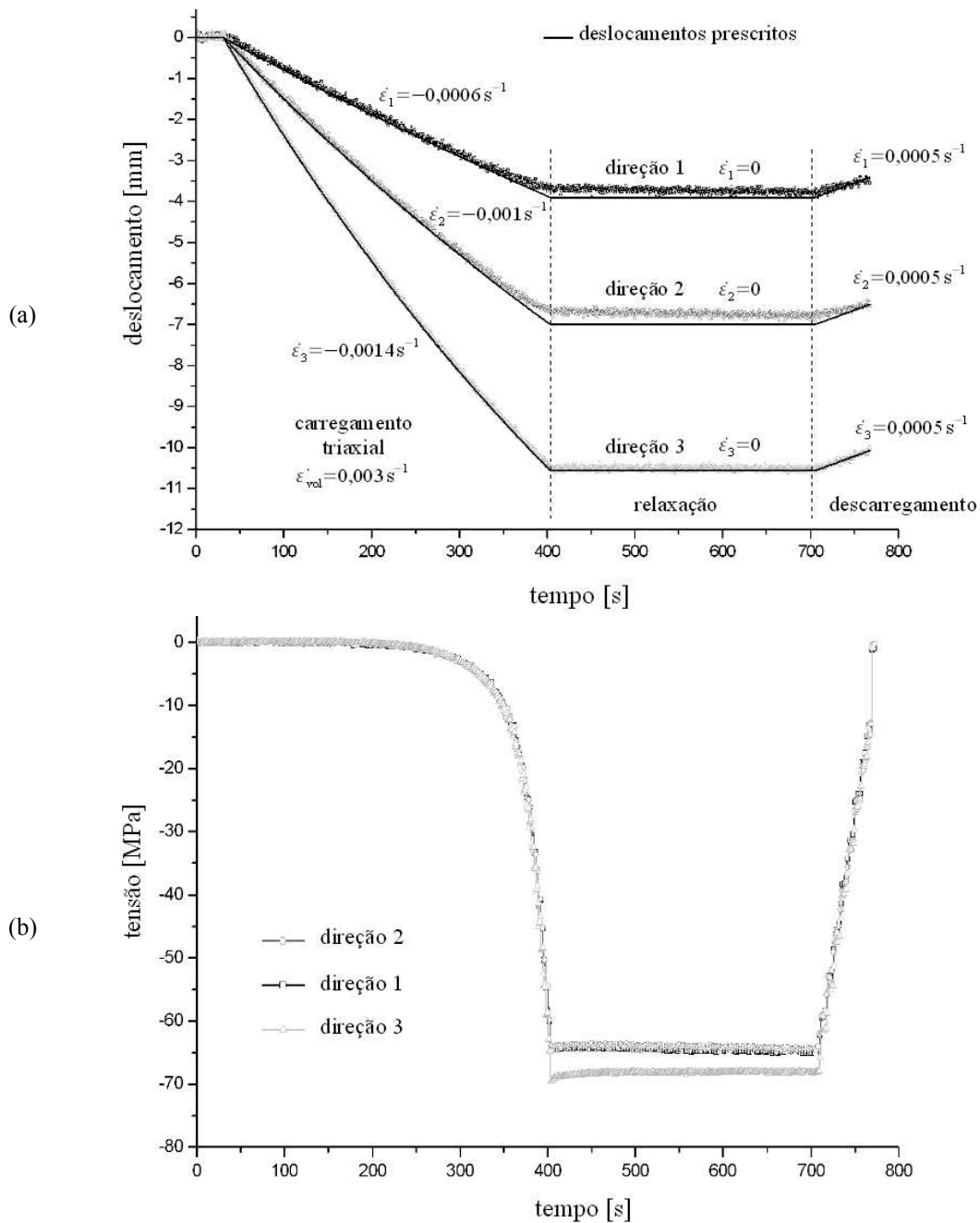


Figura 30 - Ensaio 12 - compressão triaxial com carregamento triaxial no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo

Na Figura 31a são mostradas as curvas de tensão dos sensores em função dos deslocamentos dos atuadores. Na Figura 31b é mostrado o trajeto resultante traçado no plano dos invariantes de tensão.

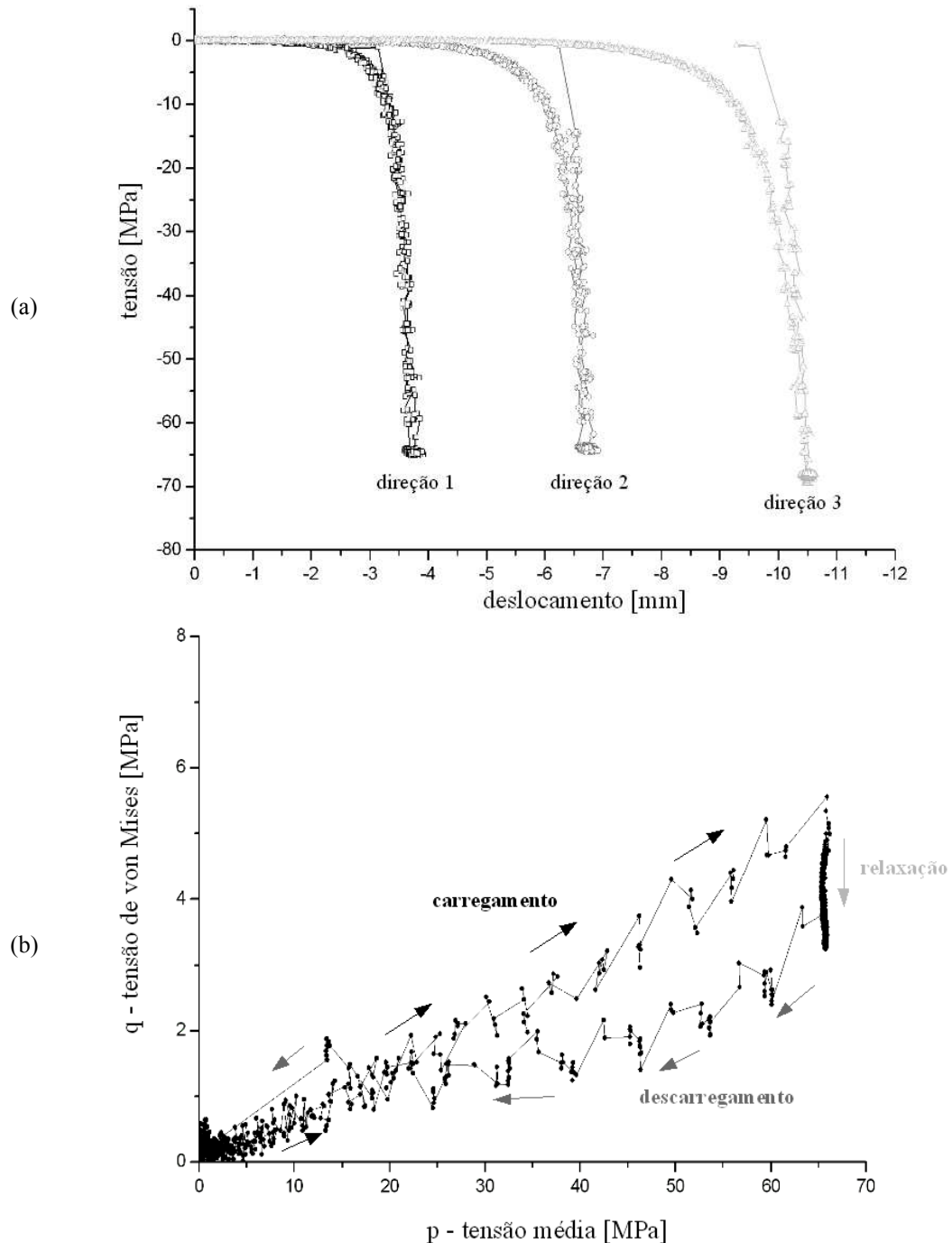


Figura 31 - Ensaio 12 - compressão triaxial com carregamento triaxial no material puro:
 (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q

Nas Figuras 32a, 32b, 33a e 33b são mostradas curvas referentes à um ensaio com trajeto oedométrico (ensaio 14) também realizado por controle de deslocamentos dos atuadores da prensa triaxial. O estado de carregamento oedométrico foi obtido prescrevendo-se taxas de deformações nulas nas direções horizontais, $\dot{\epsilon}_1 = \dot{\epsilon}_2 = 0$ e de $\dot{\epsilon}_3 = -0,003 \text{ s}^{-1}$ na direção 3, resultando, como nos ensaios 09 e 12, numa taxa de deformação logarítmica volumétrica constante durante o carregamento, $\dot{\epsilon}_{\text{vol}} = 0,003 \text{ s}^{-1}$.

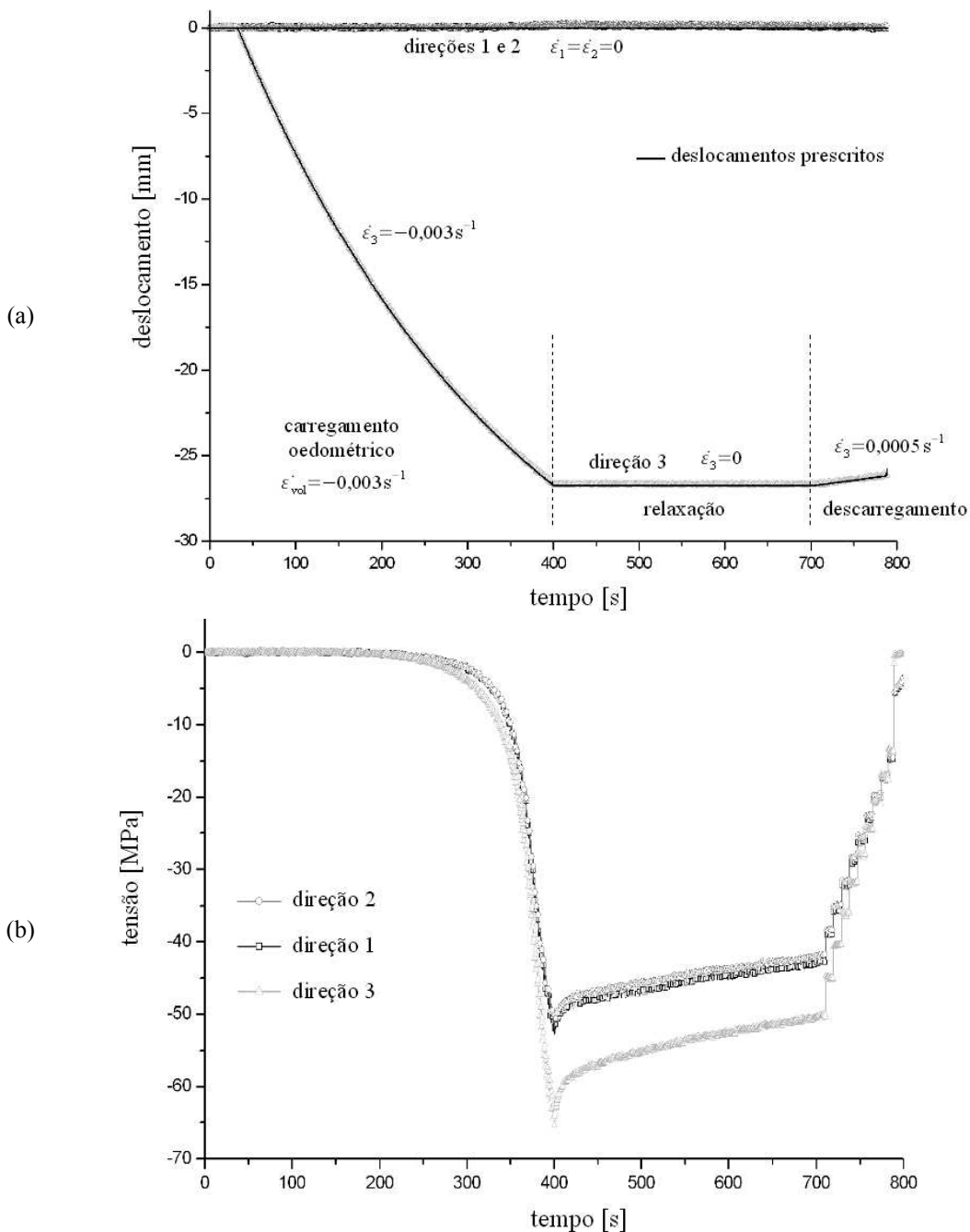


Figura 32 - Ensaio 14 - compressão triaxial com carregamento oedométrico no material puro: (a) deslocamentos prescritos e resultantes dos atuadores em função do tempo e (b) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo

Na Figura 33a são mostradas as curvas de tensão dos sensores em função dos deslocamentos dos atuadores. Na Figura 33b é mostrado o trajeto resultante traçado no plano dos invariantes de tensão.

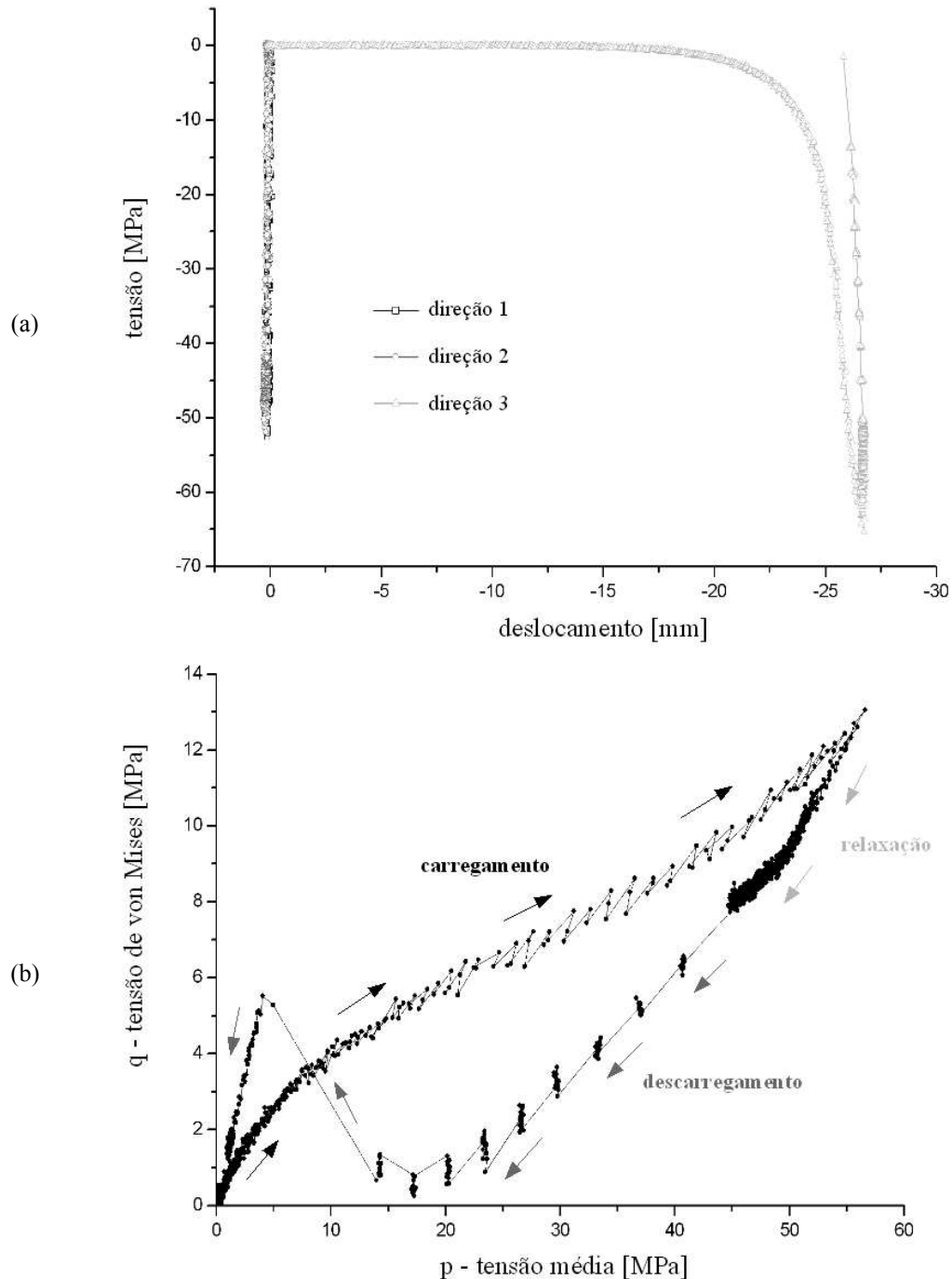


Figura 33 - Ensaio 14 - compressão triaxial com carregamento oedométrico no material puro:
 (a) tensões resultantes medidas pelos sensores de pressão do dispositivo em função do deslocamento dos atuadores e (b) trajeto de carregamento no plano dos invariantes p vs. q

Na Figura 34 são mostrados os resultados obtidos pela média de vários ensaios análogos realizados com os três diferentes trajetos de carregamento:

- trajeto de carregamento hidrostático ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$) - ensaios 9, 10 e 11;
- trajeto de carregamento triaxial ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$) - ensaios 12, 13, 21;
- trajeto de carregamento oedométrico ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$; $\epsilon_3 \neq 0$) - ensaios 14, 22.

As curvas de isodensidades mostradas na Figura 34 são obtidas através do cálculo do volume do corpo-de-prova que é obtido em função dos deslocamentos dos atuadores para cada instante dos ensaios, possibilitando traçar para os três trajetos pontos de mesma densidade. Analisando tais pontos juntamente como o observado nos ensaios de isodensidades mostrados mais adiante (Figura 39, página 86) conclui-se que um modelo elíptico tipo *cap* pode ser ajustado às curvas de isodensidades. O modelo de Drucker-Prager/*cap* implementado no programa ABAQUS® foi escolhido e é descrito no item 2.4.1 (página 91).

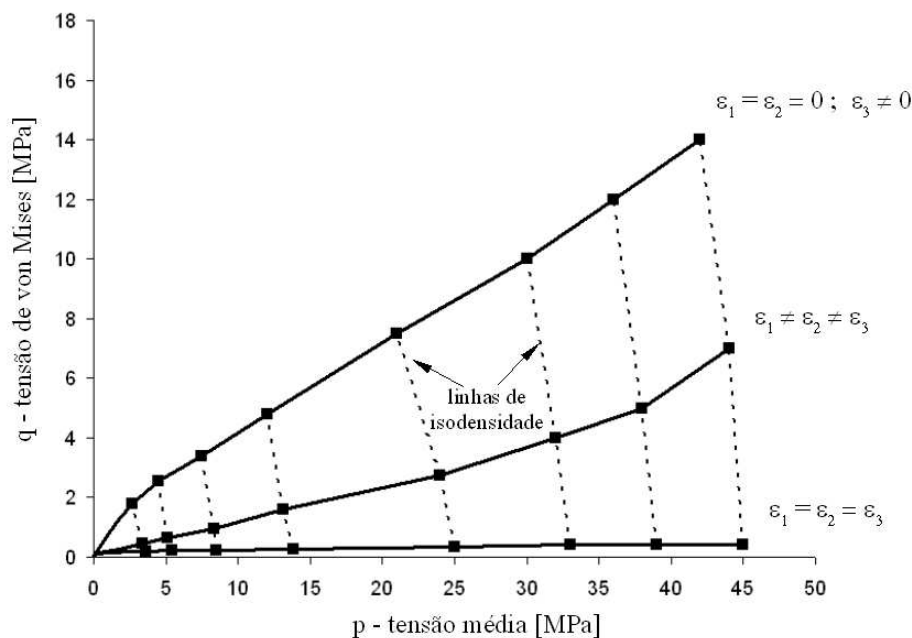


Figura 34 - Trajetos de carregamento e curvas de isodensidades de diferentes ensaios triaxiais verdadeiros traçados no plano dos invariantes de tensão p vs. q (material puro)

Buscando-se aproveitar a flexibilidade do dispositivo em realizar ensaios não convencionais, foi possível testar algumas possibilidades e limitações do mesmo. Assim, trajetos de isodensidade foram experimentados com a finalidade de se traçar as

curvas de isodensidade, em função das tensões hidrostáticas (tensão média) e desviadoras (tensão de von Mises), num único ensaio.

Na gráfico superior da Figura 35 são mostrados os deslocamentos aplicados nos pares de atuadores nas direções 1, 2 e 3 para se produzir um ensaio com um trajeto hidrostático ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$) seguido de um trajeto de isodensidade ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = -0,5 \epsilon_3$) e descarregamento. No gráfico inferior é mostrado a variação do volume da cavidade no interior dos blocos resultante da aplicação desses deslocamentos. Como a massa do material a ser ensaiado é constante durante o ensaio, na etapa na qual o volume da cavidade é constante, a densidade aparente do corpo-de-prova é também constante. Porém, com o descarregamento nos eixos 1 e 2 tensões desviadoras são introduzidas.

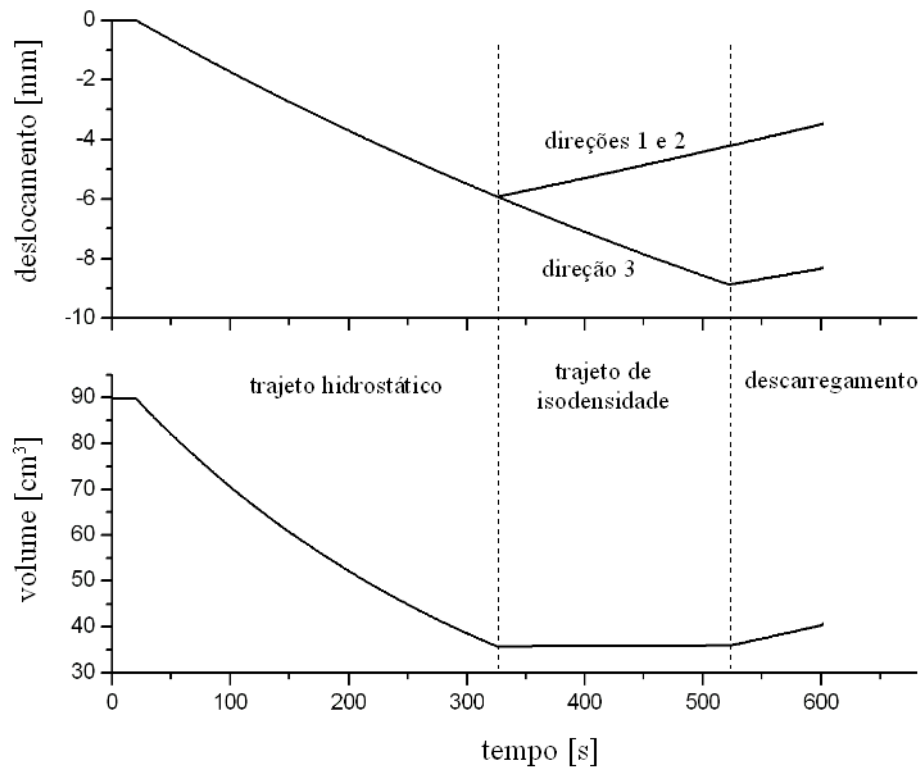


Figura 35 - Ensaio 16 - deslocamentos aplicados para a realização de ensaio hidrostático seguido de carregamento de isodensidade e descarregamento (material puro)

Entretanto a passagem de um trajeto para outro não foi possível de se realizar de maneira instantânea devido à problemas de controle da prensa triaxial, ocorrendo uma longa fase até se atingir uma taxa de deformação volumétrica aproximadamente nula, conforme observado na Figura 36a para o ensaio 16. Outros ensaios foram realizados nos quais foram alterados os parâmetros de controle da prensa triaxial e o deslocamento máximo, para se atingir outros níveis de densidade aparente. Nota-se que no ensaio 17

(Figura 36b) um melhor ajuste do controle foi obtido e que foi ainda melhorado no ensaio 18 (Figura 36c), porém ainda não suficiente.

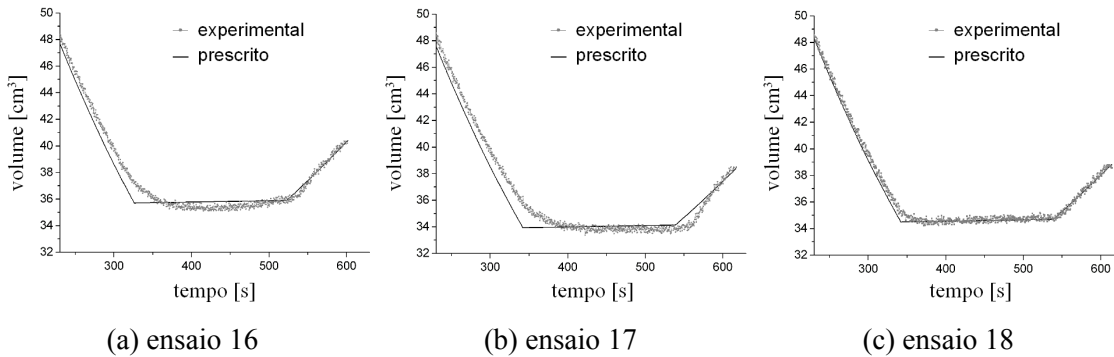


Figura 36 - Evolução do volume da cavidade do corpo-de-prova prescrito pelo deslocamento dos atuadores e o volume obtido experimentalmente durante a realização de três ensaios com carregamento hidrostático seguido de carregamento de isodensidade e descarregamento

Na Figura 37 são mostrados os resultados obtidos referentes às tensões nas três direções de ensaio, obtidas pelas médias dos sensores de pressão em cada direção, em função do tempo. As curvas de evolução do volume da cavidade prescrito e obtido experimentalmente são traçadas como referência, e uma região foi escolhida e considerada como trajeto de isodensidade e é indicada no gráfico.

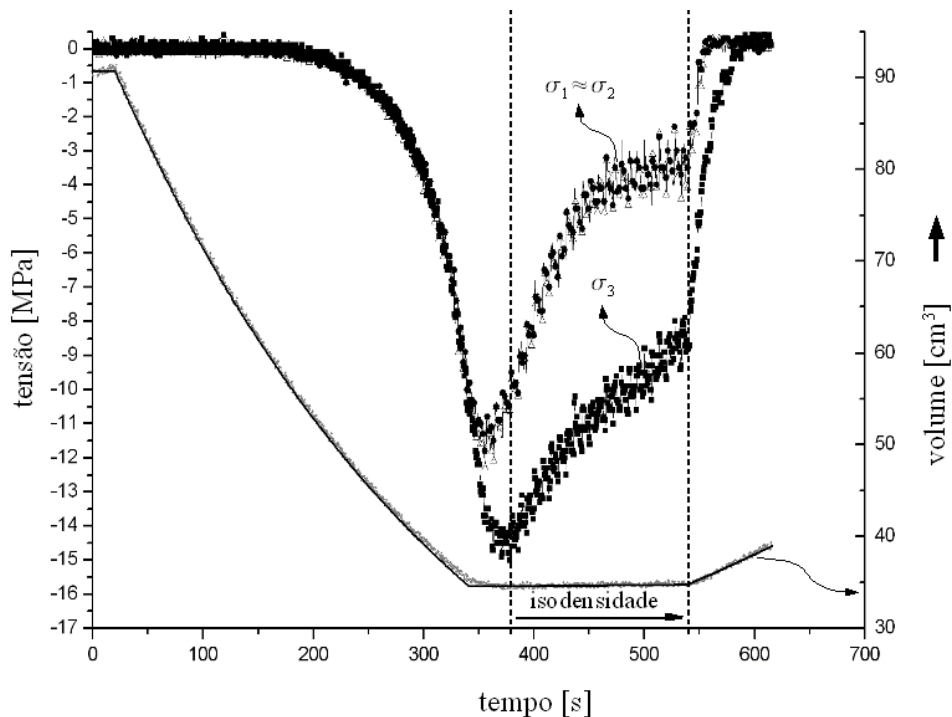


Figura 37 - Ensaio 18 - evolução das tensões nas três direções em função do tempo e do volume da cavidade do corpo-de-prova (material puro)

Analogamente à figura anterior, na Figura 38 são mostrados os resultados

obtidos referentes aos invariantes de tensão, p e q , em função do tempo e do volume da cavidade do corpo-de-prova.

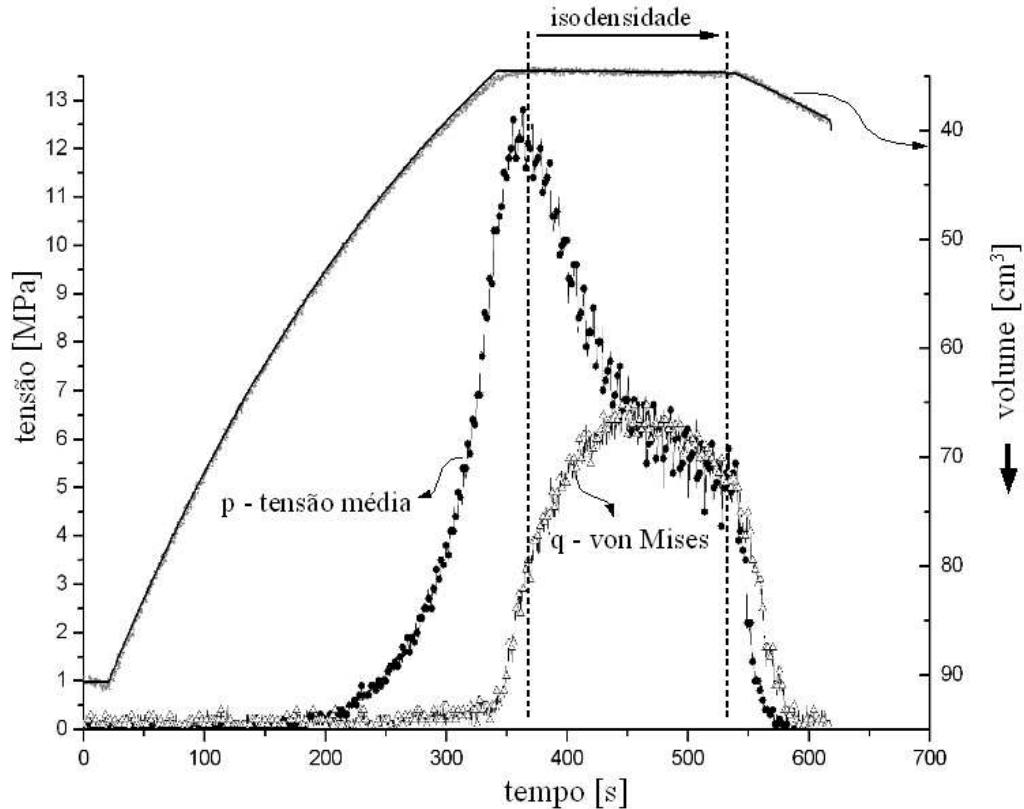


Figura 38 - Ensaio 18 - evolução da tensão média (p) e da tensão de von Mises (q) em função do tempo e do volume da cavidade do corpo-de-prova (material puro)

Com o auxílio da Figura 38, foi possível identificar a região considerada puramente de isodensidade no gráfico da Figura 39, na qual é mostrada a evolução da tensão de von Mises (q) em função da tensão média (p) obtidas do ensaio 18. Nota-se claramente que existe uma alteração brusca na direção do trajeto pouco antes do descarregamento, que pode indicar que uma superfície limite de cisalhamento foi atingida.

Os trajetos de isodensidade sugerem que a superfície de plastificação que intercepta o eixo das tensões hidrostáticas possui forma elíptica. No entanto, não pode ser descartado neste tipo de ensaio a relaxação do material, e assim, a evolução dos invariantes de tensões, p e q , é devido à uma combinação dos efeitos devido à introdução do cisalhamento e devido ao decréscimo das tensões referentes a relaxação do material. Apesar de não ser possível quantificar precisamente a intensidade destas duas parcelas, uma idéia da magnitude da parcela viscosa responsável pela relaxação de tensões no ensaio de isodensidades pode ser obtida do ensaio com carregamento

hidrostático seguido de um patamar de relaxação, apresentado na Figura 28b do ensaio 9. Neste ensaio, o decréscimo nas tensões devido à relaxação não ultrapassou 3 MPa para um tempo superior a 200 segundos, e ainda deve se considerar que o nível de compactação final no ensaio 9 ($e_g = 0,3\%$) é superior ao do ensaio 18 ($e_g = 5,6\%$), o que torna os efeitos da viscosidade maiores. A diferença nas tensões médias no início do trajeto de isodensidades até o seu término é de aproximadamente 7 MPa evidenciando que a maior parcela responsável pela variação na tensão média no ensaio de isodensidades é devido à introdução das tensões desviadoras (aumento de q).

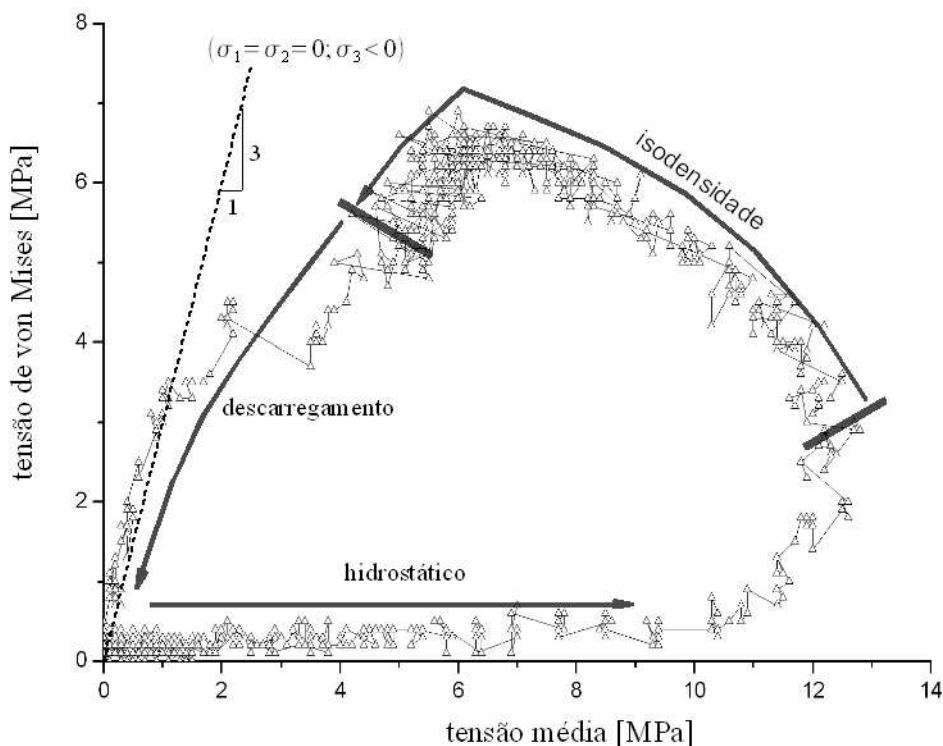


Figura 39 - Ensaio 18 - evolução da tensão de von Mises q em função da tensão média p (material puro)

Uma possível solução para se reduzir as eventuais interferências dos efeitos de relaxação neste tipo de ensaio seria a redução das taxas de deformação a níveis suficientemente baixos, para assim desprezar os efeitos de viscosidade. Tal possibilidade poderia ainda melhorar o controle da máquina triaxial, possibilitando um ganho na execução deste tipo de ensaio e maior amplitude da região puramente de isodensidade.

Outra maneira interessante de se visualizar os resultados de um ensaio com trajeto não-proporcional é apresentada na Figura 40, na qual são mostrados os

resultados do ensaio 18. Considerando que a deformação total no corpo-de-prova pode ser particionada nas parcelas invariantes volumétrica (ε_{vol}) e desviadora (ε_d) conforme escrito na eq.(17),

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}_d + \frac{\varepsilon_{vol}}{3} \underline{\underline{1}}, \quad \text{sendo} \quad \varepsilon_d = \left(\frac{2}{3} \underline{\underline{\varepsilon}}_d : \underline{\underline{\varepsilon}}_d \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

os trajetos hidrostático (O-I) e desviador (I-II) são mostrados em diferentes gráficos que relacionam: a deformação volumétrica em função da deformação desviadora (Figura 40a); a deformação volumétrica em função da tensão média (Figura 40b); a tensão de von Mises em função da deformação desviadora (Figura 40c); a tensão de von Mises em função da tensão média (Figura 40d). No gráfico da Figura 40a é possível se observar com clareza as duas etapas do trajeto prescrito.

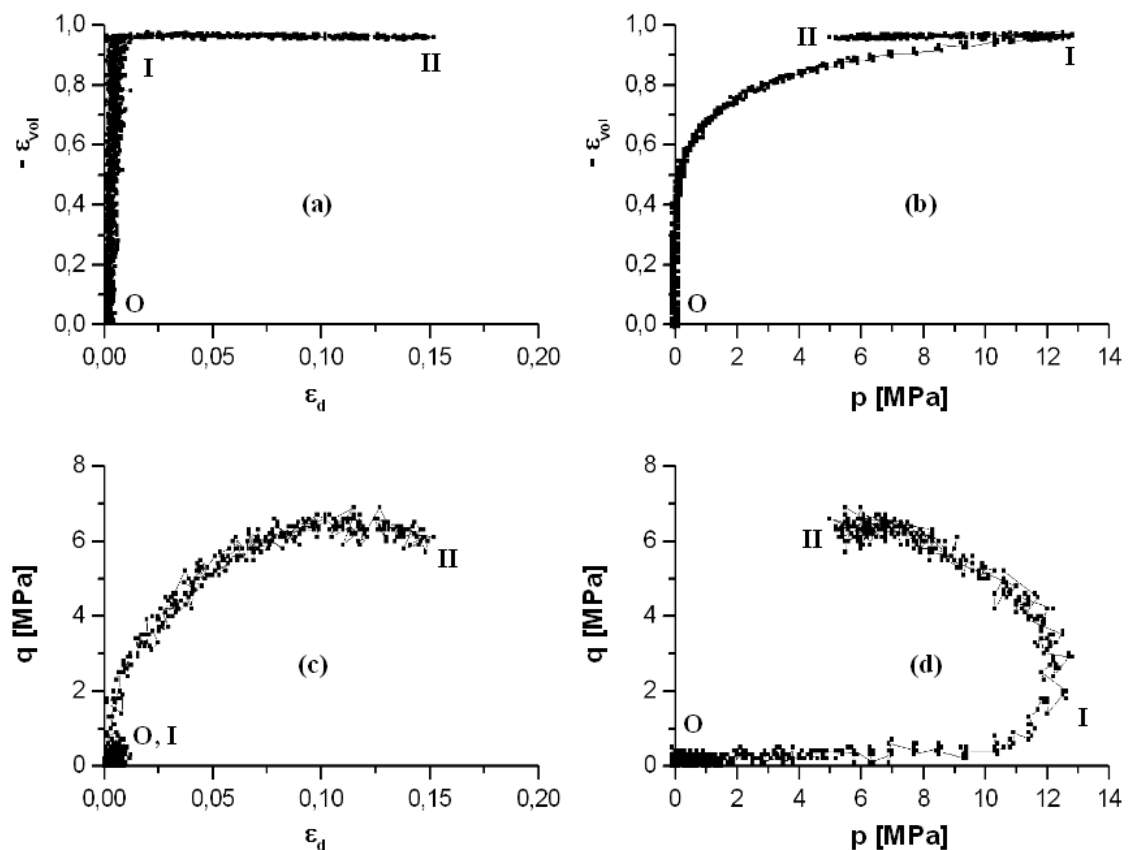


Figura 40 - Ensaio 18 - visualização do trajeto de carregamento hidrostático seguido do trajeto de isodensidades visualizados em função da tensão média (p), da tensão de von Mises (q), deformação desviadora (ε_d) e da deformação volumétrica (ε_{vol}) (material puro)

Na Figura 41 são mostradas as evoluções da tensão de von Mises (q) em função da tensão média (p) obtidas dos ensaios 16, 17 comparadas à do ensaio 18 anteriormente apresentado. Nota-se claramente que nos ensaios 16 e 17 o controle não adequado dos atuadores da prensa triaxial resultaram em trajetos de isodensidades mais curtos, e o suposto efeito da plastificação segundo uma superfície limite de cisalhamento não pode ser observado.

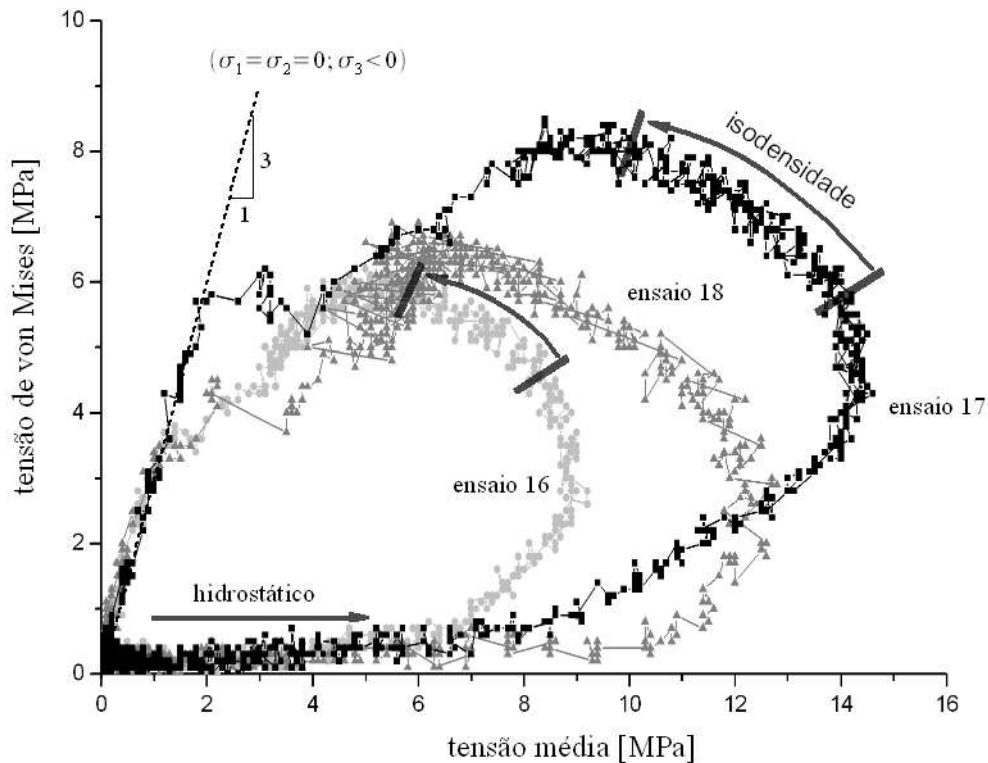


Figura 41 - Ensaios 16, 17 e 18 - evolução da tensão de von Mises (q) em função da tensão média (p) (a indicação do trecho de isodensidade do ensaio 18 foi destacada na Figura 39)

É importante observar que ao final do descarregamento nestes ensaios, o trajeto adquire a inclinação $q = 3p$. Isto acontece devido à perda de contato entre o corpo-de-prova e os blocos nas direções 1 e 2 que ocorrem anteriormente à perda de contato entre os blocos e o corpo-de-prova na direção 3. Assim, um descarregamento típico de uma compressão uniaxial simples inicia-se caracterizando um estado de tensões $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ e $\sigma_3 < 0$.

Outra funcionalidade importante do dispositivo que foi testada nos ensaios 20 e 23 é a possibilidade de se realizar descarregamentos seguidos de carregamentos. Durante um descarregamento, devido ao retorno elástico do corpo-de-prova, os blocos perdem o contato entre si e fendas são criadas entre estes pois não há um sistema que

mantenha os blocos em contato quando o dispositivo não está sendo carregado. Entretanto, se o corpo-de-prova já possui um nível de compactação que lhe confira uma determinada coesão, no recarregamento os blocos se deslizam fechando as fendas e restabelecendo o contato sem que parte da massa do corpo-de-prova penetre nestes espaços.

Na Figura 42 é mostrada a curva tensão vs. deformação na direção 3 obtida do ensaio 20. Foi realizado o trajeto hidrostático com 5 descarregamentos em diferentes níveis de compactação. No entanto, como o ensaio foi controlado por deslocamento os descarregamentos não foram conduzidos aos níveis desejados de tensão (próximos a zero). Ensaios deste tipo são importantes para a avaliação da evolução dos parâmetros elásticos do material em diferentes níveis de compactação, ou seja, o módulo volumétrico pode ser dado pela inclinação da curva de descarregamento. Neste caso, as curvas de descarregamento não fornecem pontos suficientes e precisão para esta análise, mas a possibilidade de se realizar ensaios deste tipo foi validada.

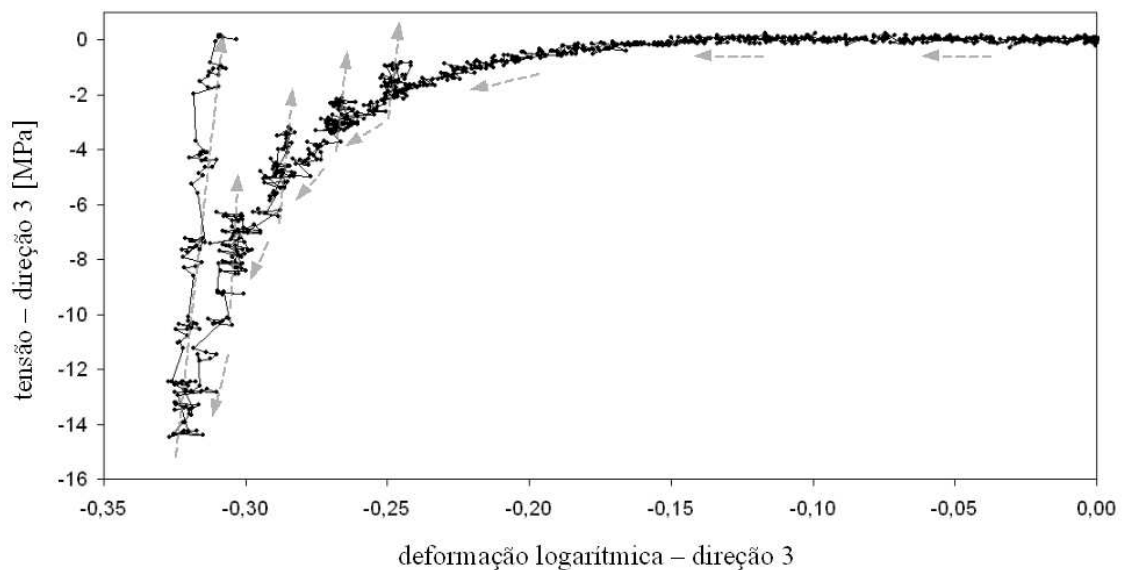


Figura 42 - Curva tensão vs. deformação na direção 3 obtida no ensaio 20 com 5 descarregamentos (material puro)

Conforme mostrado na Figura 43 o dispositivo possibilitou a obtenção de resultados coerentes no ensaio 29, no qual a velocidade de carregamento foi aumentada, com taxa de deformação de $0,01 \text{ s}^{-1}$ nas 3 direções, correspondendo a um carregamento de 0 à 23 MPa em aproximadamente 40 s. Nota-se novamente a importância de se realizar ensaios à baixas taxas de deformações para se minimizar ao máximo os efeitos de viscosidade.

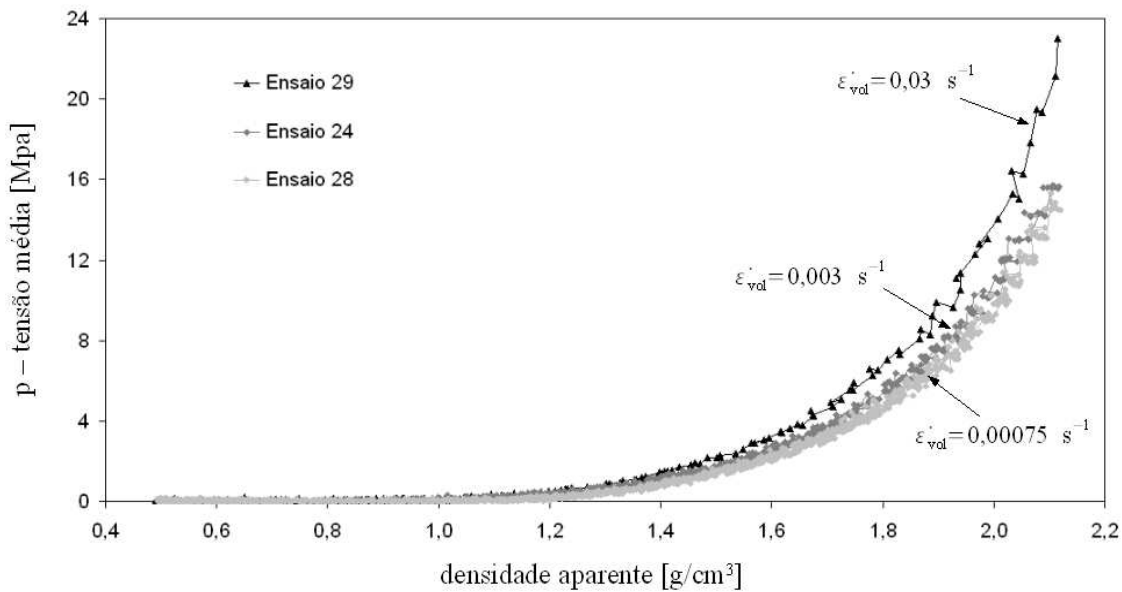


Figura 43 - Ensaios de compressão hidrostática no dispositivo triaxial à diferentes taxas de deformação volumétrica logarítmica (material reforçado)

Vale ressaltar que embora tenha sido verificado que as flexibilidades dos blocos do dispositivo e da prensa triaxial são desprezíveis em relação à flexibilidade do corpo-de-prova em PTFE compactado, os resultados poderiam ser ainda mais precisos caso sensores de deslocamentos (LVDTs) fossem acoplados aos blocos para uma medição local dos deslocamentos. Este aperfeiçoamento pode ainda diminuir eventuais interferências nos resultados devido a possíveis folgas e deformações no conjunto dos atuadores e blocos do dispositivo, principalmente no caso de um estudo em materiais com maior rigidez.

Em suma, os resultados obtidos com o dispositivo de compactação triaxial desenvolvido são bastante satisfatórios, tanto por auxiliar neste estudo na identificação de alguns parâmetros de um modelo constitutivo como será visto a seguir, bem como com as possibilidades em se realizar diferentes tipos de ensaios, monotônicos ou não, com trajetos de carregamento proporcionais e principalmente não-proporcionais. A aplicação de trajetos de carregamentos não-proporcionais pode se tornar ainda mais útil caso os ensaios possam ser também controlados pela força de reação nos atuadores, fato que será possível após uma reforma na prensa triaxial ASTREE prevista para o ano de 2008.

2.4. Modelagem da compactação

2.4.1. Modelo de Drucker-Prager/cap

A superfície de plastificação do modelo de material de Drucker-Prager/cap é mostrada na Figura 44 no plano p vs. q do espaço das tensões (HIBBITT et al. 2000), sendo p e q definidos anteriormente nas eq.(13) e eq.(14) (página 57), respectivamente. A superfície é formada por dois segmentos principais: uma superfície de plastificação por cisalhamento, F_s , e outra superfície elíptica tipo *cap*, F_c , que intercepta o eixo das tensões hidrostáticas. As duas superfícies são unidas por uma superfície de transição, F_t .

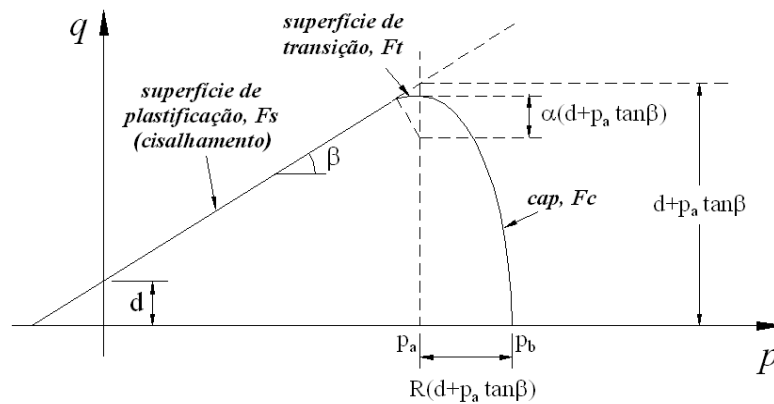


Figura 44 - Superfícies de plastificação do modelo de Drucker-Prager/cap no plano dos invariantes de tensão p vs q

A superfície *cap* possibilita um mecanismo de encruamento que representa a compactação do material. Na eq.(18) é dado o critério de Drucker-Prager (DRUCKER e PRAGER, 1952) representado na Figura 44 pela superfície F_s . O parâmetro β é o ângulo de atrito interno e o parâmetro d é a coesão do material.

$$F_s = q - p \operatorname{tg}(\beta) - d = 0 \quad (18)$$

A superfície *cap* é escrita na eq.(19) na qual R é um parâmetro que controla sua forma, p_a é um parâmetro de evolução, definido na eq.(20), que representa o ponto de transição entre o encruamento e amolecimento. O parâmetro α é um valor geralmente compreendido entre 0,01 e 0,05, que define a superfície de transição dada pela eq.(21). A lei de encruamento é definida pela relação entre a tensão hidrostática de plastificação na compressão, p_b , e a deformação plástica volumétrica, que pode ser obtida diretamente do ensaio hidrostático apresentado na Figura 25 (página 69).

$$F_c = \sqrt{(p - p_a)^2 + \left[\frac{R \cdot q}{\left(1 + \alpha - \frac{\alpha}{\cos(\beta)}\right)} \right]^2} - R(d + p_a \cdot \operatorname{tg}(\beta)) = 0 \quad (19)$$

$$p_a = \frac{p_b - R \cdot d}{1 + R \cdot \operatorname{tg}(\beta)} \quad (20)$$

$$F_t = \sqrt{(p - p_a)^2 + \left[q - \left(1 - \frac{\alpha}{\cos(\beta)}\right)(d + p_a \cdot \operatorname{tg}(\beta)) \right]^2} - \alpha(d + p_a \cdot \operatorname{tg}(\beta)) = 0 \quad (21)$$

2.4.2. Identificação dos parâmetros do modelo de *Drucker-Prager/cap*

Considerando-se o estudo de caso apresentado no capítulo 1 e ainda os problemas mais comuns da indústria de fabricação de peças em PTFE, nota-se que os trajetos de carregamentos esperados possuem parcela hidrostática, p , muito mais intensa que a parcela desviadora, q . Sendo assim, a superfície *cap* exerce uma maior influência nos resultados da modelagem quando comparada com a superfície de *Drucker-Prager* e supõe-se que a identificação precisa dos parâmetros de definição desta última (β e d) não são cruciais na calibração do modelo.

O parâmetro β foi identificado com o auxílio do ensaio triaxial 18 e de um ensaio de compressão uniaxial realizado em um corpo-de-prova cúbico proveniente do ensaio 11 realizado na prensa triaxial. Estes dois ensaios fornecem dois pontos no plano p vs. q conforme será visto à seguir. O corpo-de-prova do ensaio 11 foi escolhido pois possui índice de vazios a verde ($e_g = 5,2\%$) próximo ao do ensaio 18 ($e_g = 5,6\%$).

O trajeto de carregamento do ensaio de compressão uniaxial, caracterizado pelo estado de tensões $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ e $\sigma_3 < 0$, é representado no plano p vs. q conforme apresentado na Figura 13 (página 57) como uma reta do tipo $q = 3p$ (ver eqs. 13 e 14, página 57). Assim, considerando-se uma tensão limite de falha do corpo-de-prova no ensaio de compressão uniaxial, obtém-se um ponto no plano p vs. q .

Na Figura 45 são mostrados os resultados do ensaio de compressão uniaxial realizado com o corpo-de-prova proveniente do ensaio triaxial 11. A tensão limite na qual ocorre a falha do corpo-de-prova foi definida como sendo o início da perda de rigidez no ensaio de compressão uniaxial. Tal valor não é bem definido no gráfico, mas foi adotado um valor aproximado de 3,5 MPa.

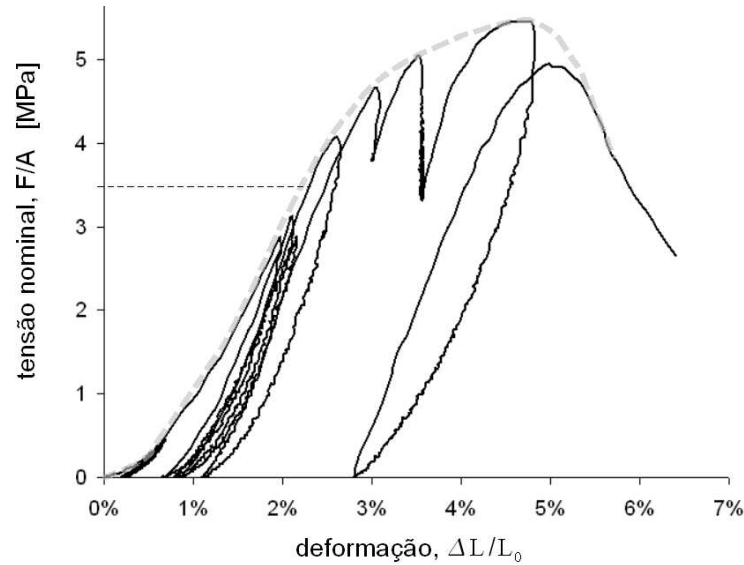


Figura 45 - Ensaio de compressão uniaxial realizado com o corpo-de-prova proveniente do ensaio triaxial 11 (material puro)

Conforme discutido anteriormente, do trajeto de carregamento não-proporcional do ensaio 18 foi possível extrair um ponto que foi considerado o início da falha por cisalhamento. Assim, juntamente com o ponto obtido do ensaio de compressão uniaxial foi possível obter o valor da inclinação da superfície de Drucker-Prager como sendo de aproximadamente $\beta = 30^\circ$, conforme mostrado na Figura 46.

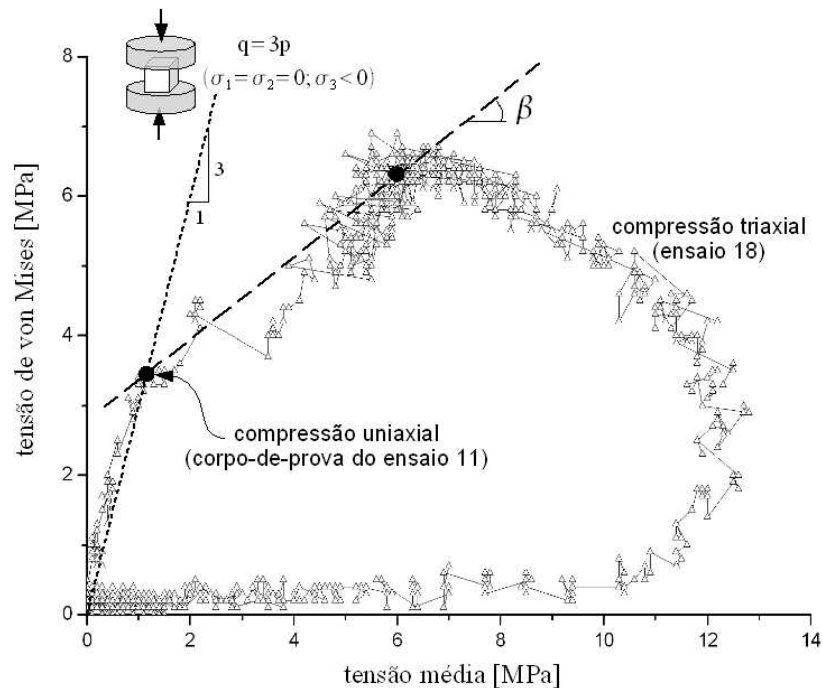


Figura 46 - Obtenção da inclinação da superfície de Drucker-Prager a partir de pontos provenientes de uma ensaio de compressão uniaxial simples e um ensaio de compressão triaxial não-proporcional (material puro)

É importante ressaltar que este valor foi identificado para um índice de vazios de aproximadamente 5%, mas neste trabalho o valor de β foi considerado por aproximação como independente do índice de vazios.

Considerando que sob pressão hidrostática nula o material em pó apresenta resistência desprezível ao cisalhamento, o parâmetro de coesão foi escolhido como sendo um valor pequeno – $d = 0,1$ MPa –, uma vez que não pode ser nulo, caso contrário o modelo apresentaria problemas numéricos. Outra simplificação foi adotada na qual considerou-se o valor da coesão constante, ou seja, não há encruamento da superfície de plastificação de Drucker-Prager durante a compactação, apesar de os ensaios mostrarem que a coesão do material evolui na medida em que este é compactado, conforme pode ser visto na Figura 46, que indica um valor de coesão de aproximadamente 2,8 MPa para o índice de vazios da ordem de 5%.

À medida que a superfície de plastificação *cap* encrua, esta representa níveis de consolidação ou compactação do material. Assumindo-se a hipótese de que níveis de compactação iguais correspondem a estados do material com densidades iguais, pode-se considerar a superfície *cap* como uma curva de isodensidades quando traçada no plano p vs. q . Assim os parâmetros α e R podem ser ajustados aos pontos de isodensidade da Figura 34. Adotando-se os valores de $\alpha = 0,02$ e $R=0,6$ a curva *cap* se ajusta bem aos diferentes níveis de compactação conforme mostrado na Figura 47.

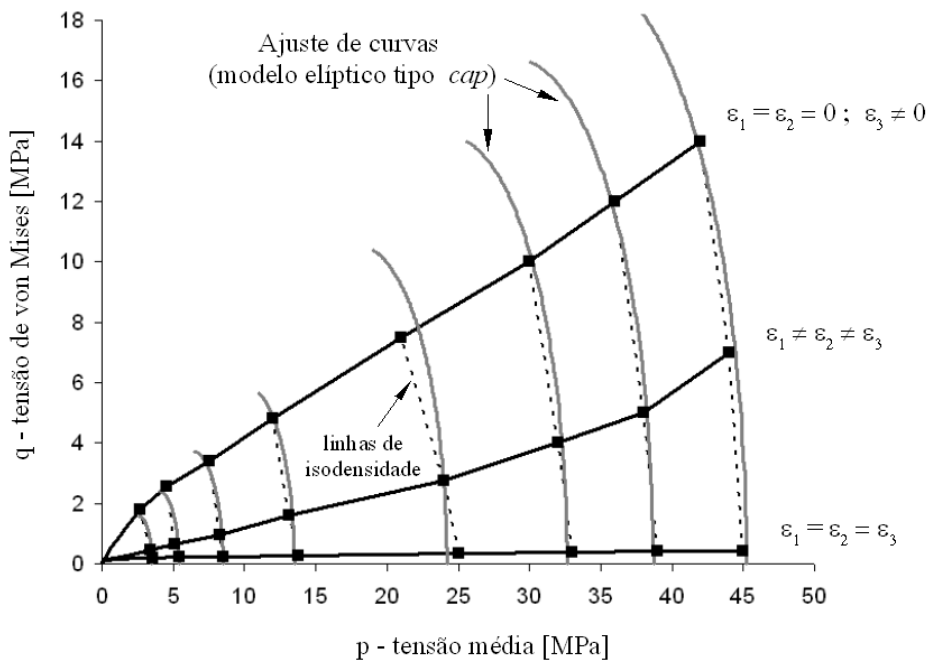


Figura 47 - Trajetos de carregamento e curvas de isodensidades ajustadas pelo modelo de Drucker-Prager/cap (material puro)

É importante notar que o ajuste dos valores de R e α foi realizado considerando-se os valores de β e d definidos, pois estes últimos também estão presentes na formulação da superfície *cap* (ver eqs. 19, 20 e 21, página 92). A lei de encruamento da superfície *cap* tem como parâmetro de entrada a curva obtida do ensaio hidrostático apresentada na Figura 25 (página 69).

Uma limitação do modelo de *Drucker-Prager/cap* para a modelagem proposta é a sua parcela elástica que é linear. Entretanto, os parâmetros elásticos foram identificados em ensaios de compressão simples em corpos-de-prova com diferentes níveis de compactação. Foram utilizados os corpos-de-prova paralelepípedicos resultantes dos ensaios hidrostáticos realizados no dispositivo triaxial e notou-se que estes parâmetros evoluem na medida em que o material é compactado. Porém, devido à limitação do modelo, foram escolhidos parâmetros obtidos dos ensaios realizados com o material no maior nível de compactação, que correspondem a $E = 450$ MPa e $\nu = 0,485$.

Na Tabela 4 são apresentados os coeficientes do modelo de *Drucker-Prager/cap* identificados através dos diferentes ensaios apresentados.

Tabela 4 - Resumo dos coeficientes do modelo elastoplástico de *Drucker-Prager/cap*

parte elástica		Drucker-Prager			cap	
E [MPa]	ν	d [MPa]	β	α	R	p_b vs. ϵ_{vol}^{pl}
450	0,485	0,1	30	0,02	0,6	Figura 25 (página 69)

2.4.3. Simulação da prensagem uniaxial

O modelo de compactação foi avaliado considerando o caso da prensagem uniaxial em matriz rígida de um cilindro em PTFE puro. A modelagem do processo foi realizada utilizando-se o método dos elementos finitos, sendo o modelo desenvolvido no programa ABAQUSTM apresentado na Figura 48.

O modelo axissimétrico é composto por três estruturas: atuador, matriz e a peça a ser compactada (pó polimérico). O atuador e a matriz foram modelados com elementos axissimétricos de 4 nós (cax4) com modelo de material linear elástico, sendo adotado o módulo de elasticidade $E = 200$ GPa e o coeficiente de Poisson $\nu = 0,3$ (aço). O pó de PTFE foi modelado utilizando-se 400 elementos axissimétricos de 8 nós (cax8). Nas interfaces das estruturas existem superfícies de contato modeladas utilizando os algoritmos tipo *small sliding* que são apropriados para este tipo de modelagem, na qual

as superfícies em contato permanecem planas durante a análise, mesmo para grandes deslocamentos. Foi utilizado o modelo de atrito de Coulomb e os coeficientes de atrito adotados são de 0,15 para interface atuador/matriz e 0,1 para as interfaces atuador/PTFE e matriz/PTFE (JAMES e NEWTON, 1983)

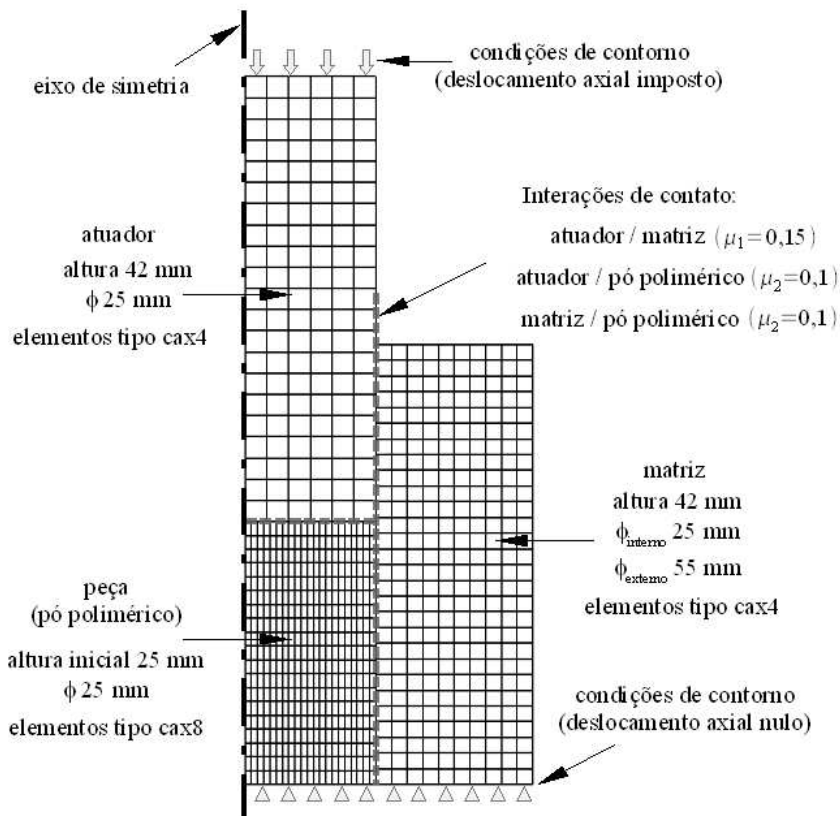


Figura 48 - Modelo axissimétrico para a simulação da compactação uniaxial confinada

O processo de compactação uniaxial foi reproduzido experimentalmente para a validação do modelo utilizado na simulação do processo de prensagem do pó polimérico. A matriz e o atuador foram confeccionados em aço e acoplados numa máquina universal de ensaios (MTS com capacidade de 100 kN). Na Figura 49 são comparadas as curvas de carga vs. deslocamento do ensaio experimental com a curva obtida pela simulação, verificando-se de maneira global uma boa coerência entre os resultados. Conforme verificado na aproximação do gráfico (à direita da Figura 49) numa região com deslocamentos do atuador próximos à 15 mm (correspondente à um índice de vazios médio da ordem de 7 %), os resultados da simulação apresentam diferenças um pouco significativas, mas voltam a convergir com os resultados experimentais ao final da compactação.

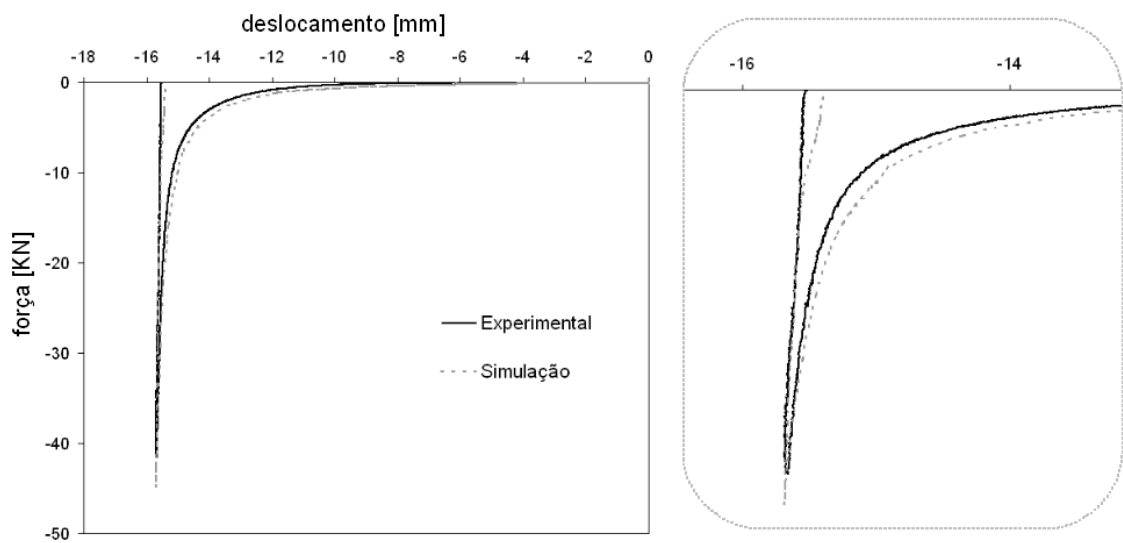


Figura 49 - Comparação de resultados experimentais e teóricos: curvas de carga vs. deslocamento para o caso da compactação uniaxial (material puro)

Quanto às dimensões da peça compactada, a medida experimental para a altura do cilindro após o descarregamento foi de 9,58 mm, enquanto que a altura obtida da simulação foi de 9,69 mm. Esta diferença, apesar de relativamente pequena, pode ser atribuída por diferentes fatores, tais como: os valores dos coeficientes de atrito utilizados, o ajuste da curva de encruamento da superfície *cap* e os valores dos parâmetros elásticos do modelo, que podem não representar com precisão os parâmetros reais do material.

Neste exemplo, por se tratar de um processo de prensagem em matriz rígida o objetivo principal da simulação não está na previsão da geometria da peça compactada, mas sim de suas propriedades mecânicas. Um parâmetro importante que pode ser avaliado é a distribuição de densidades na peça compactada conforme ilustrado na Figura 50, na qual o material polimérico foi compactado por uma tensão de aproximadamente 20 MPa (valor usualmente utilizado na indústria), correspondente à aplicação de 10 kN no atuador de seção cilíndrica com diâmetro de 25 mm. A diferença de densidades no interior da peça prevista na simulação é de 2,9 % relativas às regiões de maior e menor densidades.

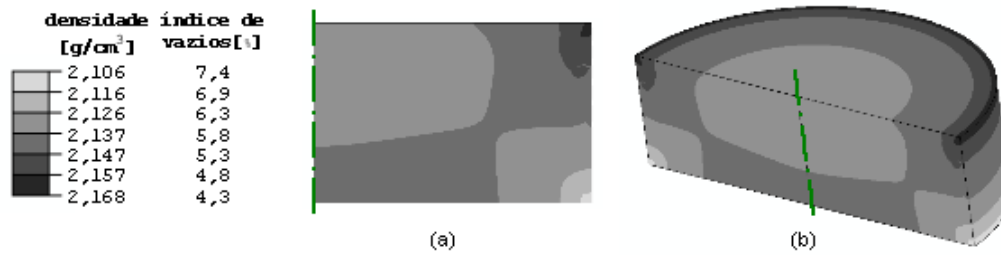


Figura 50 - Isovalores de densidade da peça compactada por uma tensão nominal média de 20 MPa

Os isovalores de densidades aparente e índices de vazios do material a verde mostrados na Figura 50 não são variáveis de saída do programa ABAQUS® e foram obtidos a partir da deformação plástica volumétrica, conforme mostrado na eq.(22),

$$\rho_g = \rho_p \exp(-\varepsilon_{vol}^{pl}) \quad e \quad e_g = (1 + e_p) \exp(\varepsilon_{vol}^{pl}) - 1 \quad (22)$$

sendo que os valores de deformação foram obtidos da média dos pontos de Gauss de cada elemento, ρ_p é a densidade aparente inicial e e_p é o índice de vazios do pó polimérico antes da compactação.

2.4.4. Simulação da prensagem uniaxial de um tubo para a fabricação de anéis de vedação para amortecedor automotivo

Um modelo análogo ao apresentado no item anterior foi desenvolvido para a simulação da compactação do tubo para a fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo. A peça tubular é compactada por prensagem uniaxial, na qual o material é confinado em uma matriz metálica. A compactação é realizada em duas etapas: prensagem pela superfície superior seguida de prensagem pela superfície inferior e o modelo é apresentado na Figura 51. O pó de PTFE foi modelado utilizando-se 979 elementos axissimétricos de 8 nós (cax8). Os modelos de materiais, tipos de elementos, interações de contato foram os mesmos utilizados na simulação do ensaio oedométrico, com exceção da curva de encruamento da superfície cap, na qual foram utilizados parâmetros referentes ao material reforçado.

Os deslocamentos aplicados na primeira e segunda compactação correspondem a valores resultantes na aplicação de aproximadamente 40 MPa nas superfícies nas quais o carregamento está sendo aplicado.

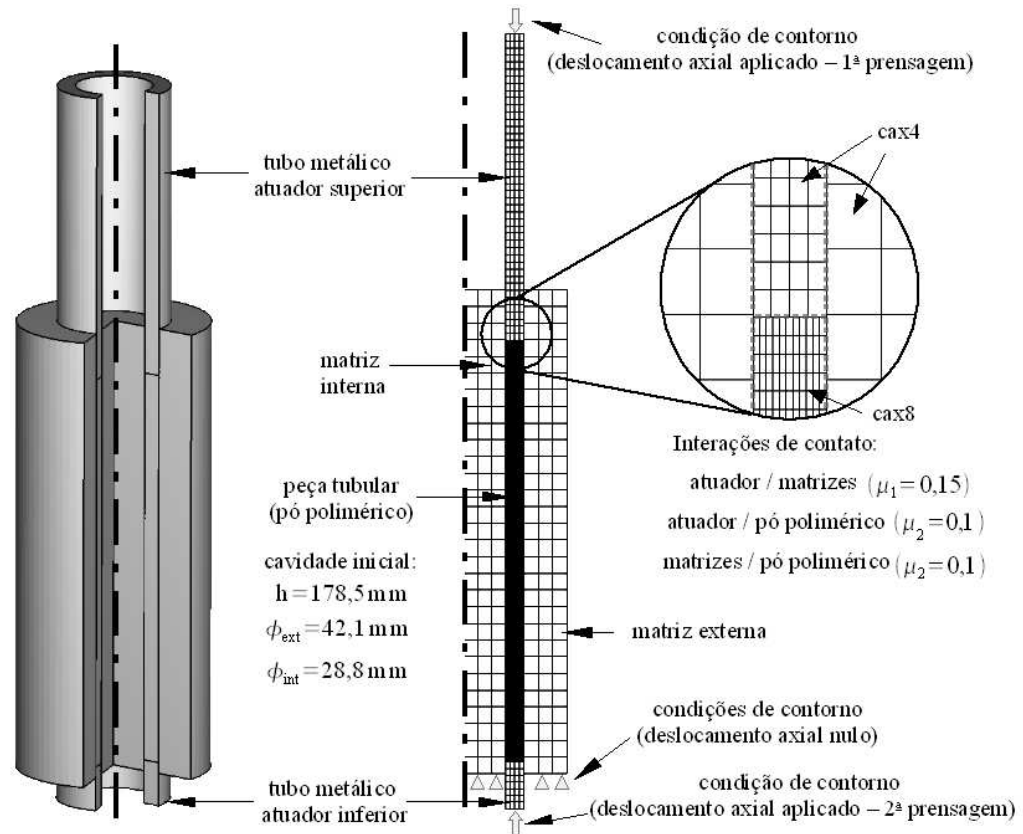


Figura 51. Modelo axissimétrico do dispositivo utilizado para a prensagem uniaxial dos tubos para a fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo, vista 3D (revolução de 290°) e seção modelada com as dimensões, condições de contorno e coeficientes de atrito (material reforçado)

Os resultados da simulação após a primeira prensagem e o descarregamento são mostrados na Figura 52a e os resultados após a segunda prensagem e o descarregamento na Figura 52b.

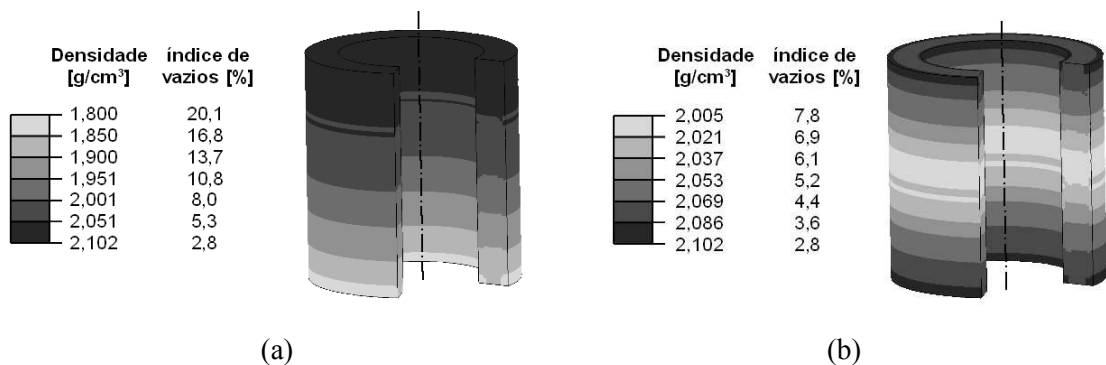


Figura 52. Simulação da prensagem uniaxial do tubo para a fabricação do anel de vedação para amortecedor automotivo com isovalores de densidade ou de índice de vazios do material a verde mostrados em vistas 3D (revolução de 290°) do modelo axissimétrico: (a) resultado após primeira prensagem pela superfície superior e (b) resultado após segunda prensagem pela superfície inferior

A simulação representou com fidelidade o problema enfrentado na indústria, ou seja, a impossibilidade de se fabricar tubos com comprimento maior que 50 mm devido à alta presença de vazios concentrados na região central. Uma possível solução seria a compactação na direção radial por prensagem isostática possibilitando um aumento no comprimento do tubo além de uma maior homogeneidade de densidades ao longo da direção longitudinal. Neste caso, a simulação do processo de compactação pode ser usada para auxiliar no projeto do molde flexível.

3. ESTUDO DA SINTERIZAÇÃO

Neste capítulo é apresentado um estudo do processo de sinterização, que compreendeu a realização de ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios de dilatométrica. Através dos resultados obtidos destes ensaios foi possível identificar diferentes mecanismos que compõem a deformação global de sinterização. Tais resultados servirão de base para a elaboração de um modelo completo que descreverá o comportamento do material durante a sinterização, sendo este modelo proposto como trabalho futuro. Um modelo preliminar para previsão do índice de vazios após a sinterização é proposto e aplicado a um caso real da indústria.

3.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo da sinterização do PTFE, conforme proposto na etapa II do fluxograma da Figura 1 (página 29). No processo de sinterização as deformações são dependentes do histórico de carregamento aplicado no processo de compactação e, conforme observado na indústria e apresentado no exemplo da Figura 9 (página 48), essas deformações são fortemente anisotrópicas e resultam numa deformação volumétrica global positiva após o tratamento térmico, apesar da existência de vazios no início da sinterização. Este comportamento não-convencional pode se tornar extremamente imprevisível principalmente em peças com geometrias complexas. Visando obter informações e parâmetros para compreender os mecanismos de deformação presentes durante o tratamento térmico de sinterização e auxiliar na sua modelagem, uma série de experimentos foram realizados. Particularmente neste trabalho, ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios de dilatométrica.

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram utilizados para se estimar as temperaturas iniciais de degradação dos materiais e estabelecer os limites de temperatura a serem mais tarde utilizados nos outros ensaios térmicos.

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram necessários para se investigar as transformação de fases – principalmente a fusão cristalina e a cristalização – que o material está sujeito durante o processo de sinterização. Este estudo foi realizado em função das velocidades de aquecimento e resfriamento do material, considerando-se uma gama de valores usualmente utilizada na indústria.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados para a investigação e determinação dos diferentes mecanismos de deformação que o material possa estar submetido em função do carregamento mecânico aplicado durante o processo anterior de compactação. Dessa forma, corpos-de-prova foram fabricados por prensagem isostática e por compactação uniaxial (compactação oedométrica), sendo possível a obtenção de dois tipos de corpos-de-prova – isotrópos e anisótropos – respectivamente. Nos dois casos, os carregamentos foram controlados de maneira a se obter diferentes níveis de compactação ou porosidades. A combinação de ensaios realizados pela aplicação de diferentes tratamentos térmicos em diferentes tipos de corpos-de-prova, possibilitou a identificação de diferentes mecanismos de deformação que ocorrem durante a sinterização do material, bem como suas magnitudes em função de diferentes parâmetros do processo de compactação e do processo de sinterização.

3.2. Análise térmica e estudo das mudanças de fase do PTFE

3.2.1. Ensaio de TGA

Para se estudar as temperaturas de degradação dos materiais, ensaios de termogravimetria foram realizados nos materiais puro e reforçado e os resultados são mostrados nas Figuras 53 e 54. Foi utilizado o equipamento TGA modelo Q800 da TA Instruments. Amostras de 20 mg foram submetidas a um aquecimento sob taxa constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera inerte (N_2). Os dois materiais apresentam comportamento inicial bastante parecido, sendo que a perda de massa pode ser desprezada até 400°C , atinge $0,01\ \%/ \text{min}$ à 425°C e $1\ \%/ \text{min}$ à 504°C . O pico da perda de massa é de $22,3\ \%/ \text{min}$ a 565°C para o material reforçado e de $20,5\ \%/ \text{min}$ a 575°C para o material puro. Nas proximidades de 600°C praticamente todo o PTFE é pirolisado enquanto que restam a partir de 700°C somente os $5\ \%$ de fibras de carbono do material reforçado. Segundo dados técnicos extraídos de EKONOL [200?], este material apresenta uma perda de massa de $0,06\ \%/ \text{min}$ à 400°C e, apesar de ser altamente cristalino, não apresenta ponto de fusão até a temperatura de 540°C na qual se degrada rapidamente. Assim, pode ser considerado que este material se degrada concomitante ao PTFE.

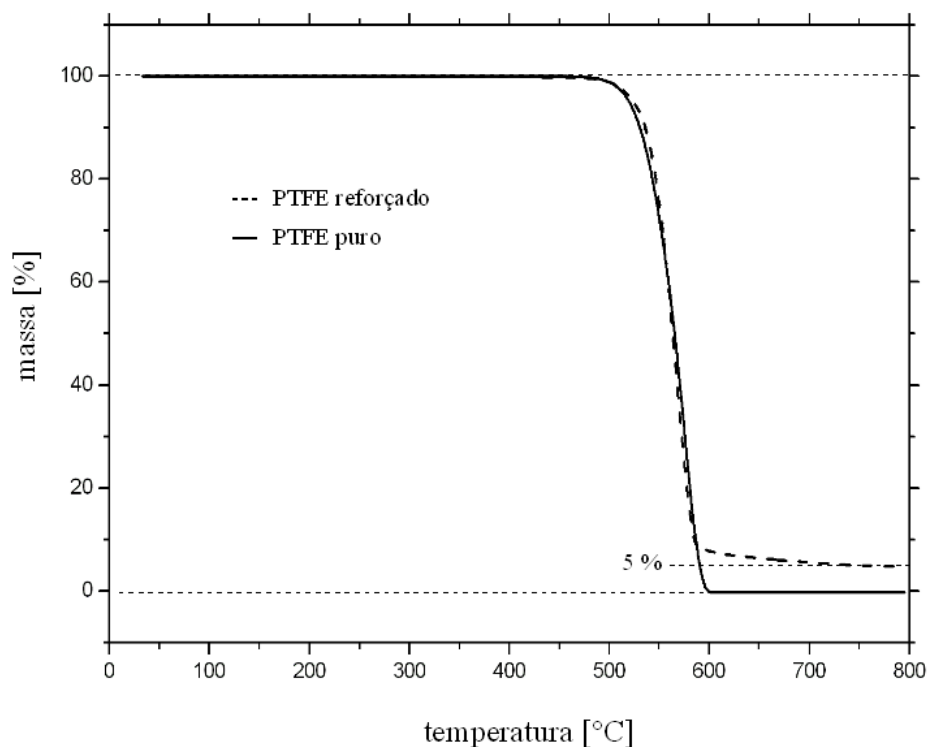


Figura 53 - Porcentagem de massa em função da temperatura no ensaio de termogravimetria à velocidade de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

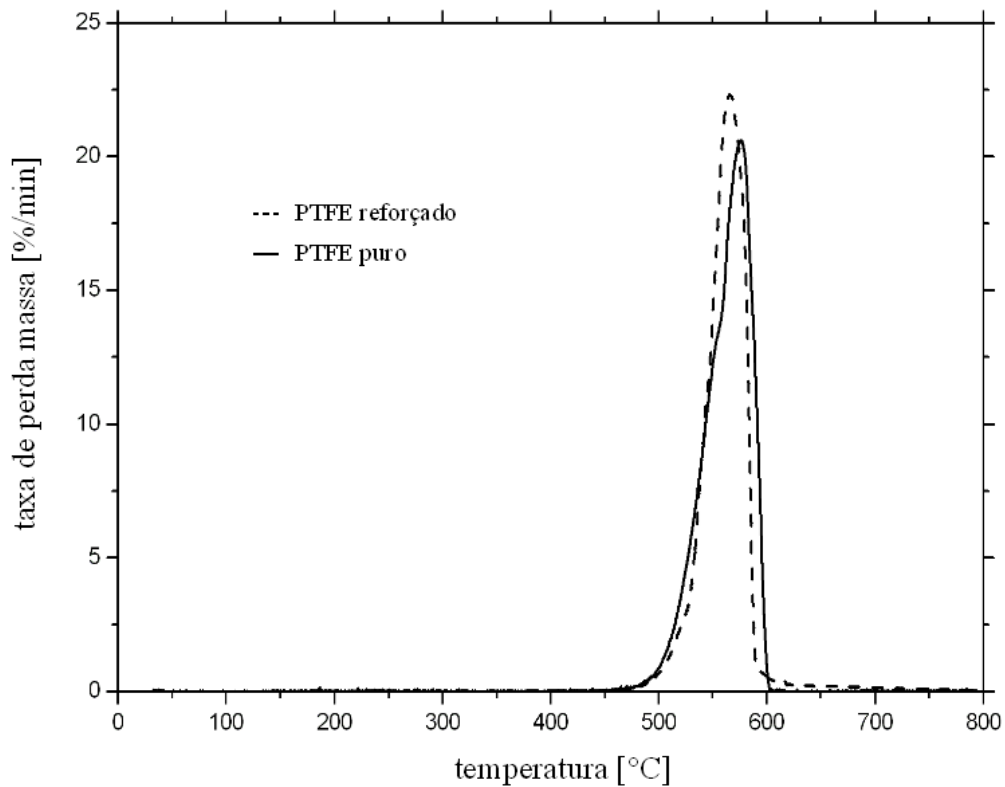


Figura 54 - Taxa de perda de massa em função da temperatura no ensaio de termogravimetria à velocidade de aquecimento constante de 10°C/min

3.2.2. Ensaios de DSC

Para se avaliar as transformações do PTFE ao longo de toda faixa de temperatura em que o estudo é realizado, um ciclo de temperaturas foi aplicado aos dois tipos de materiais utilizando-se da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados para o material puro e reforçado são mostrados na Figura 55 e na Figura 56, respectivamente. Inicialmente o material é resfriado a -50°C e o ensaio é realizado sob uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min até a temperatura de 400°C. Esta temperatura foi escolhida como a máxima possível sem que haja início de degradação considerável do material, baseando-se nos ensaios de TGA apresentados anteriormente. O material é mantido a esta temperatura máxima durante 5 min e em seguida é resfriado a uma taxa de resfriamento constante de -10°C/min. Estes ensaios foram realizados no aparelho DSC Q1000 da TA Instruments, gentilmente cedido pelo *Laboratoire d'Ingenierie des Matériaux* da *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM)*.

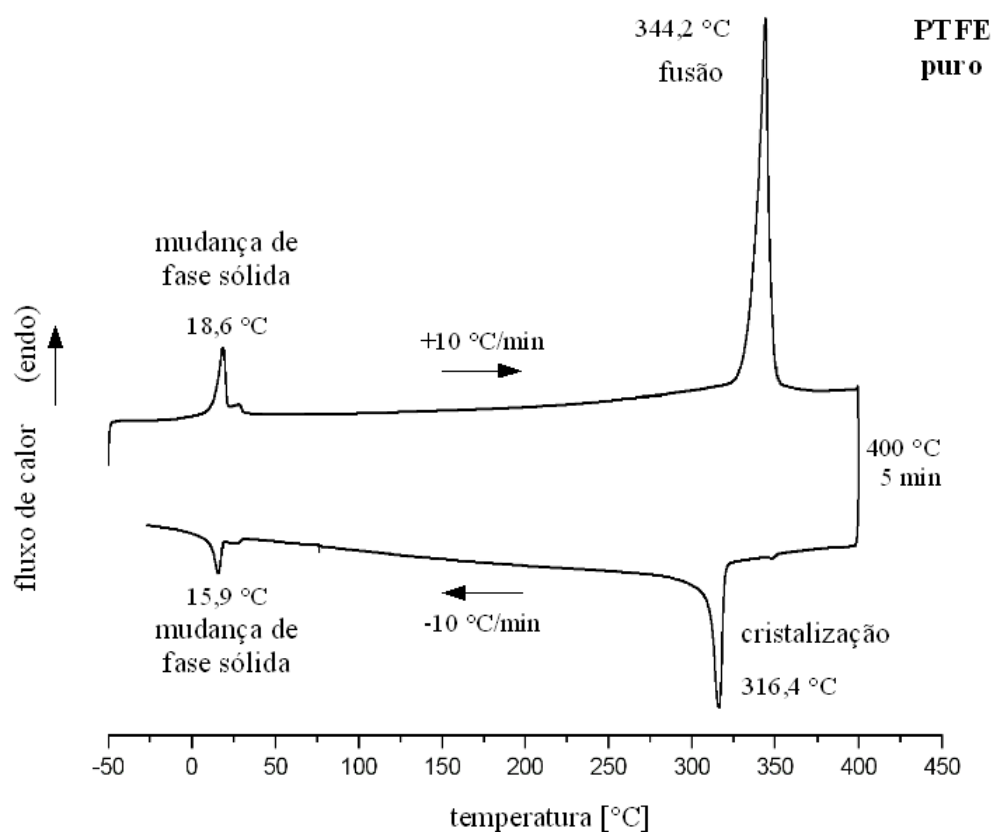


Figura 55 - Ensaio de DSC conduzido numa amostra de 5 mg de PTFE puro (as temperaturas indicadas referem-se aos picos, precisão de leitura do aparelho de 1°C)

O material puro apresentou temperatura de fusão (no pico) de 344°C e temperatura de cristalização (no pico) de 316°C, enquanto que o material reforçado apresentou respectivamente 343°C e 316°C, não havendo diferenças significativas. Porém, o material puro apresentou uma entalpia de fusão (área do pico) aproximadamente 13% maior, e uma entalpia de cristalização aproximadamente 3,5 % maior quando comparadas às do material reforçado. Esta diferença pode ser explicada pela presença dos aditivos no material reforçado, porém, quantitativamente as diferenças não condizem a um material com exatamente 10% em massa de reforços. Tal fato pode ser explicado pela quantidade real de aditivos ser diferente da quantidade informada pelo fabricante ou da quantidade presente na amostra coletada, ou ainda, uma eventual diferença da própria resina (PTFE) existente na composição dos dois materiais.

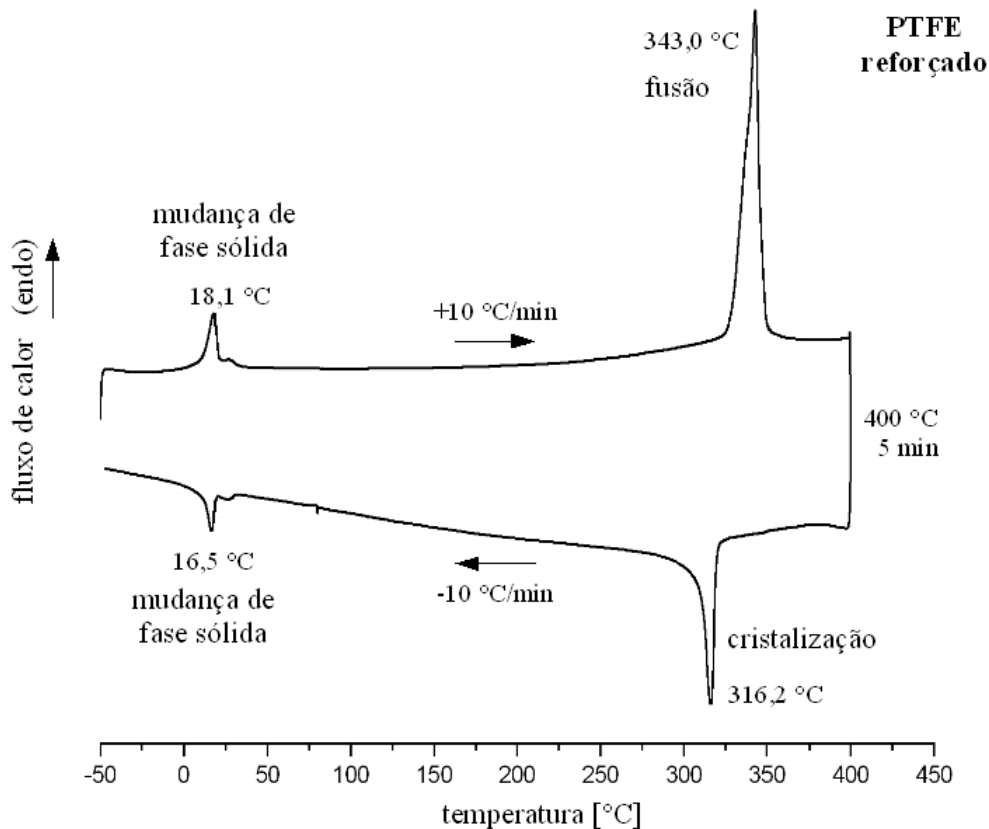


Figura 56 - Ensaio de DSC conduzido numa amostra de 5 mg de PTFE reforçado (as temperaturas indicadas referem-se aos picos, precisão de leitura do aparelho de 1°C)

3.2.2.1. A fusão do PTFE

Embora seja conhecido que o PTFE apresenta temperaturas de fusão diferentes quando polimerizado (virgem) e após sinterização, as razões ainda não estão claramente explicadas. Alguns autores (BONNET, 2004; ANDROSCH et al., 2005) consideram que o PTFE virgem apresenta lamelas cristalinas tipo cadeias estendidas (*extended chains*) enquanto que após a primeira fusão apresenta lamelas cristalinas do tipo fitas dobradas (*folded ribbons*), que são menos espessas que as cadeias estendidas, causando menor temperatura de fusão. Entretanto, contrariamente, DAVIDSON et al. (1999) constatou a presença de cadeias estendidas após a fusão do PTFE. Assim, as causas desta diferença de temperaturas permanecem ainda como uma discussão aberta, mas pode-se considerar que a fase cristalina do material virgem é - a priori - de natureza diferente da fase cristalina do material submetido à no mínimo uma fusão.

Estas diferenças de temperaturas foram observadas para os dois tipos de material utilizados neste trabalho. Nas Figuras 57 e 58 são mostrados, respectivamente para o material puro e reforçado, os sucessivos picos de fusão para amostras de material submetidas a ensaios de DSC cíclicos. Nestes ensaios o material foi submetido à três

ciclos de aquecimento seguidos de resfriamento com velocidades de 5°C/min. As diferenças entre os picos da primeira fusão (material virgem) e da segunda e terceira fusão (material sinterizado) é da ordem de 15 °C para os dois materiais. Para os dois materiais, nota-se claramente a diferença entre o grau de transformação da primeira fusão e das subseqüentes, indicando o alto grau de cristalinidade do material virgem.

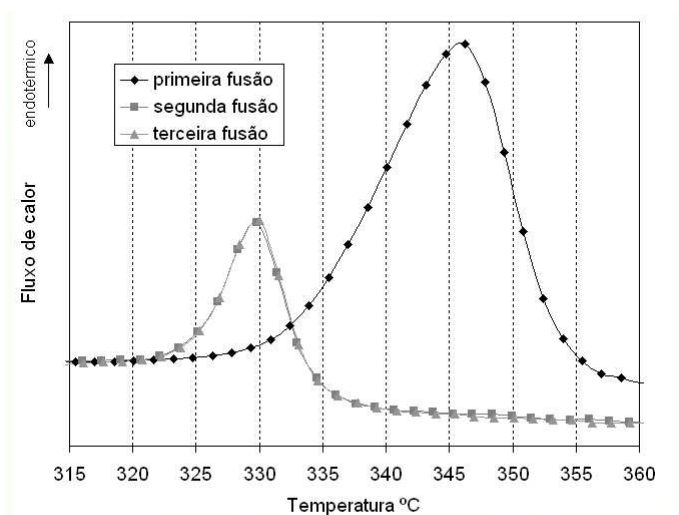


Figura 57 - Material puro: picos de fusão para três ciclos de aquecimento seguidos de resfriamento com velocidades de 5°C/min. A primeira fusão do material (virgem) ocorre numa temperatura maior e com maior grau de transformação, indicando o alto grau de cristalinidade do material no estado polimerizado (virgem)

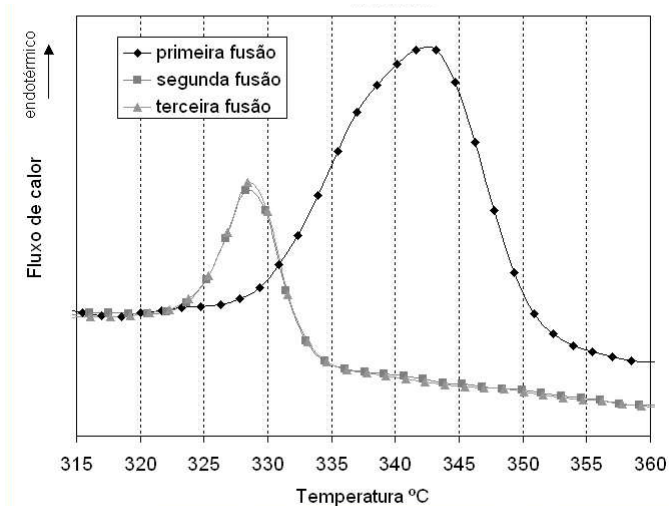


Figura 58 - Material reforçado: picos de fusão para três ciclos de aquecimento seguidos de resfriamento com velocidades de 5°C/min. A primeira fusão do material (virgem) ocorre numa temperatura maior e com maior grau de transformação, indicando o alto grau de cristalinidade do material no estado polimerizado (virgem)

É importante ressaltar que estes ensaios foram realizados no módulo de DSC do aparelho SETARAM do LMT-Cachan, o mesmo utilizado para ensaios de dilatométrica,

e os resultados obtidos são qualitativos pois o aparelho não foi calibrado para medir a entalpia de fusão. Nota-se que as temperaturas dos picos de fusão correspondem com boa aproximação aos resultados obtidos no outro aparelho, Q1000 da TA instruments, apesar de os ensaios terem sido conduzidos à diferentes velocidades.

Segundo a relação de Gibbs-Thomson mostrada na eq.(23), a temperatura de fusão T_m de um polímero cristalino é inversamente proporcional à espessura de suas lamelas cristalinas l_c ,

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{\sigma_e}{l \rho_c \Delta h_c} \right) \quad (23)$$

sendo que, T_m^0 é a temperatura de fusão termodinâmica, σ_e é a energia livre da superfície do cristal por unidade de superfície, ρ_c é a densidade do cristal e Δh_c é a entalpia de fusão do cristal.

A temperatura de fusão termodinâmica de um polímero representa a temperatura de fusão de um cristal com espessura hipoteticamente infinita. Vários autores apresentam valores de T_m^0 para o PTFE : 334 °C (BASSETT e DAVITT, 1974), 332 °C (ATHAS DATA BANK, 2007; POMPE et al., 2002) e entre os valores de 332 ~ 336 °C (PUCCIARIELLO e VILLANI, 2004). O fato da temperatura (pico) do material virgem ser superior à T_m^0 dado pela literatura é provavelmente devido ao método utilizado para estimar o valor de T_m^0 , que é geralmente realizado em materiais já submetidos a uma primeira fusão (HOFFMAN e WEEKS, 1962).

Como as temperaturas de sinterização do PTFE geralmente utilizadas (360°C ~ 380°C) são acima desses valores, considera-se que após a sinterização todos os cristais são fundidos. Tal hipótese foi investigada por ensaios de DSC qualitativos no aparelho SETARAM. Amostras dos materiais foram mantidas por 5 minutos nas temperaturas de 390, 360, 335 e 327 °C e em seguida resfriadas à velocidade de 5 °C/min.

Na Figura 59 são mostrados os resultados obtidos para o material puro. Como a área do pico de transformação de fase é um indicativo da quantidade de cristais formados vê-se claramente que um mesmo grau de transformação de fase foi obtido quando o material foi aquecido até as temperaturas de 390 e 360 °C.

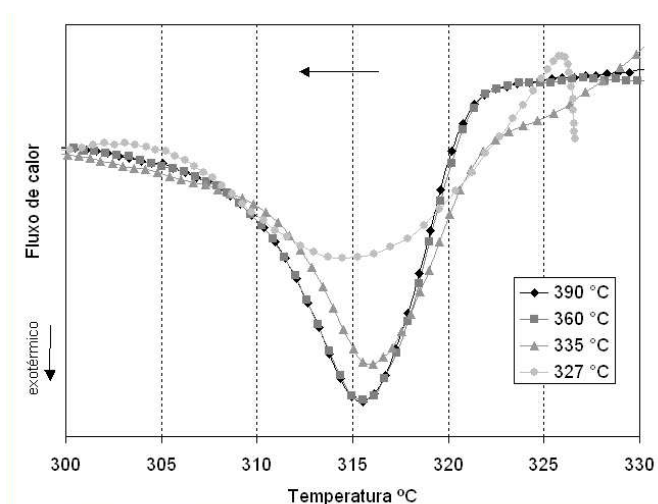


Figura 59 - Material puro: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C)

Quando o material foi aquecido até a temperatura de 335°C, nas vizinhanças de T_m^0 dado pela literatura, menos cristais foram fundidos o que resultou em menor número de cristais formados durante o resfriamento, daí o pico com área menor. Quando os materiais foram aquecidos até uma temperatura ainda mais baixa, próxima de 327°C, este efeito foi ainda mais evidenciado apesar de ter sido perturbado pelo fato de a zona de transformação de fase estar muito próxima da temperatura máxima aplicada.

Os ensaios foram realizados também para o material puro compactado, para o material reforçado e para o material reforçado compactado. Os resultados são mostrados respectivamente nos gráficos das Figuras 60, 61 e 62. Nenhuma diferença significativa foi constatada na análise dos materiais granulados e compactados. Isto sugere que o processo de compactação do PTFE não interfere na fusão e cristalização do material. Assim, considerando estes resultados e os resultados obtidos da fusão do material virgem (Figuras 57 e 58 na página 107), considera-se que se o material for submetido no processo de sinterização a uma temperatura superior a 360°C os cristais formados na polimerização do material são completamente extintos.

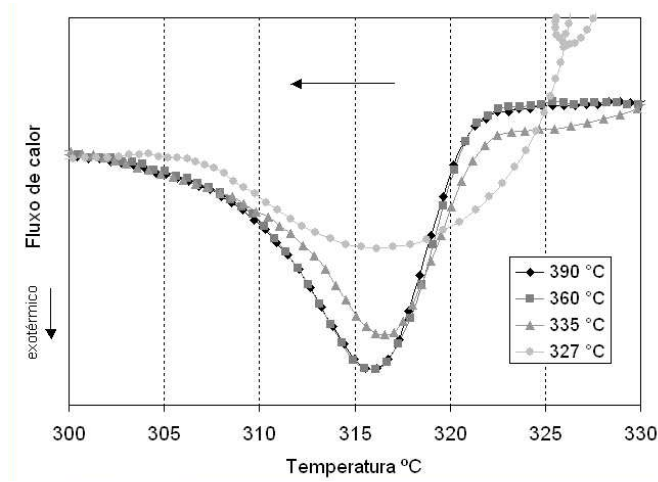


Figura 60 - Material puro compactado à 60 MPa: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C)

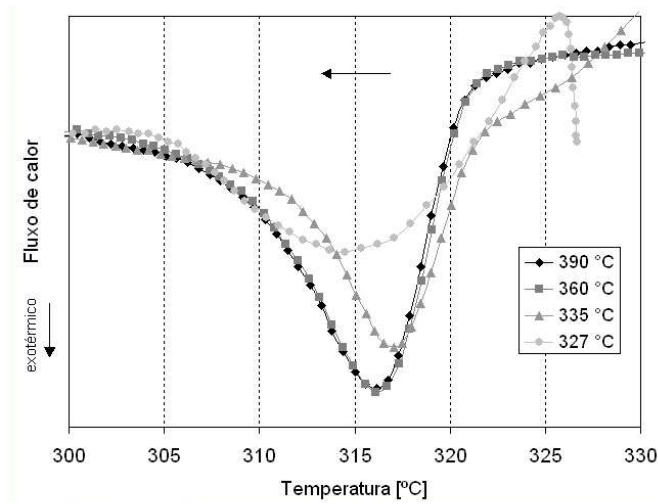


Figura 61 - Material reforçado: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C)

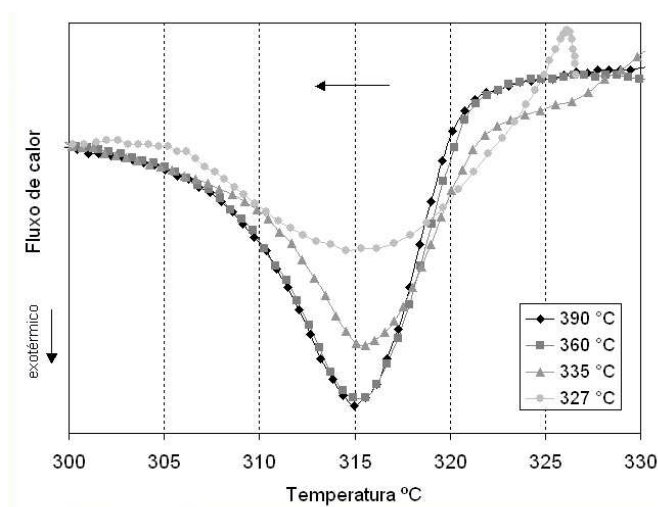


Figura 62 - Material reforçado compactado à 60 MPa: picos de cristalização em resfriamento a velocidade de 5°C/min após fusão em diferentes temperaturas máximas (390, 360, 335 e 327°C)

3.2.2.2. Cristalização do PTFE

Conforme pode ser notado nas Figuras 55 e 56 (página 105), os picos de cristalização dos dois materiais não são “simétricos”, ou seja, apresentam uma maior suavidade na base ao final da transformação. Tal fato indica que a cristalização do PTFE pode ocorrer em duas etapas principais, uma etapa inicial na qual os cristais são formados, crescem e se encontram uns com os outros e outra etapa na qual a fase cristalina continua a crescer numa cinética diferente. Para se estudar e verificar a presença deste fenômeno, um ensaio foi realizado com 11 ciclos, nos quais o material foi aquecido até a temperatura máxima de 370°C e em seguida resfriado até uma determinada temperatura mínima, que foi variada conforme mostrado na Figura 63.

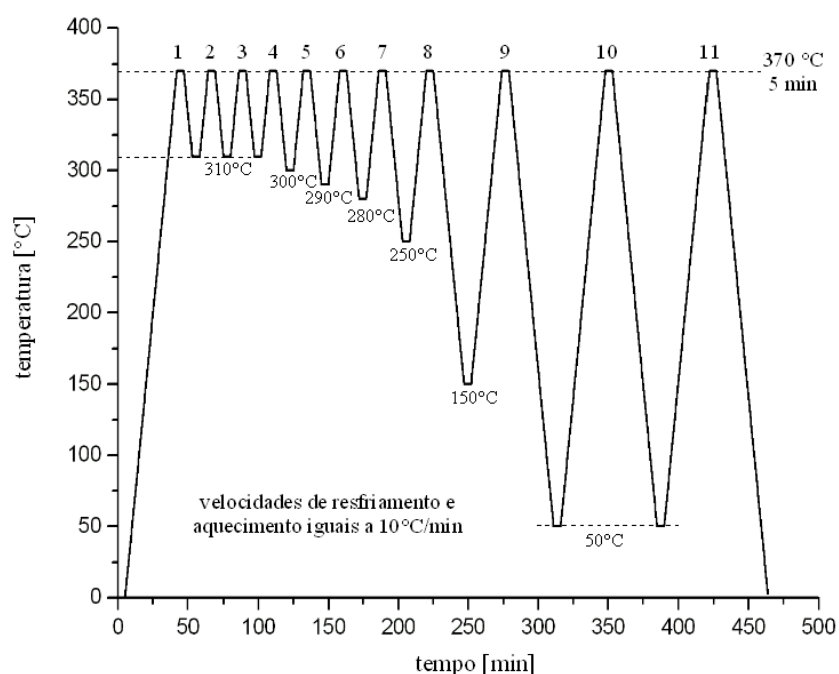


Figura 63 - Tratamento térmico aplicado em ensaio de DSC cíclico para o estudo da cinética de cristalização (material puro)

Este ensaio foi realizado sob atmosfera inerte (N_2), utilizando-se do aparelho DSC Q1000 da TA Instruments, gentilmente cedido pelo Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Para se avaliar se neste tipo de ensaio existe uma degradação do material e/ou alteração sistemática dos valores das áreas dos picos para mesmas condições (temperaturas mínimas iguais), os três primeiros ciclos foram programados com temperaturas mínimas iguais (310°C) assim como nos ciclos 9 e 10 (50°C). O ensaio foi realizado numa amostra do material puro e o grau de cristalinidade do material para cada ciclo foi avaliado em função da temperatura mínima

a que o material foi submetido. Tal análise foi realizada observando-se as diferenças nas áreas dos picos de fusão da etapa de aquecimento do ciclo posterior. Por exemplo, o grau de cristalinidade do material resfriado no ciclo 3 até a temperatura mínima de 310°C foi avaliado pela área do pico de fusão referente ao aquecimento no ciclo 4. Considerando a hipótese de o grau de cristalinidade do material tratado no ciclo 9 (resfriado até a temperatura de 50°C) ter atingido um limite de saturação para esta dada velocidade de resfriamento (10°C/min), a área do pico de fusão do ciclo 10 ($A_m(10)$) foi tomada como referência. Assim, para a análise dos resultados deste ensaio, foram comparadas as áreas dos picos de fusão ($A_m(j)$) referentes às etapas de aquecimento dos ciclos j (sendo $j = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ e 10), parametrizadas em função da área de referência, conforme mostrado na eq.(24).

$$A_m(\%) = 100 \frac{A_m(j)}{A_m(10)} \quad (24)$$

A evolução da variável A_m é mostrada na Figura 64 em função da temperatura mínima à que o material foi resfriado no ciclo precedente. Analisando-se a evolução dessa variável pode-se constatar a presença de uma outra cinética de cristalização e que esta pode ser considerada não desprezível até a temperatura mínima de 250°C (na qual mais que 98 % da transformação de cristalização foi finalizada).

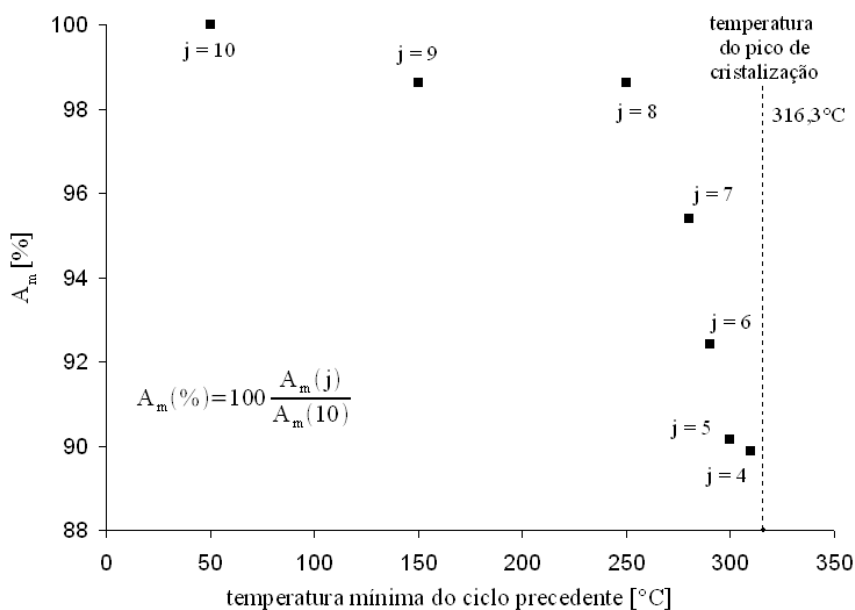


Figura 64 - Variável A_m calculada para um ciclo (j) em função da temperatura mínima à que o material foi resfriado no ciclo precedente ($j-1$) (material puro)

Dessa forma, sabendo-se da ocorrência de duas cinéticas de cristalização, o pico de cristalização no resfriamento do ciclo 10 foi escolhido para ser analisado segundo a escolha de uma linha de base, conforme mostrado no gráfico inferior da Figura 65. No gráfico superior da mesma Figura é traçado o grau de transformação (cristalização) em função da temperatura. O grau de transformação é obtido pela razão da área parcial do pico até uma dada temperatura pela área total do pico. Nota-se, que assim como na análise anterior realizada com base nos picos de fusão, a transformação começa atingir um limite de saturação em torno de 250°C, mas que acontece completamente à 210°C.

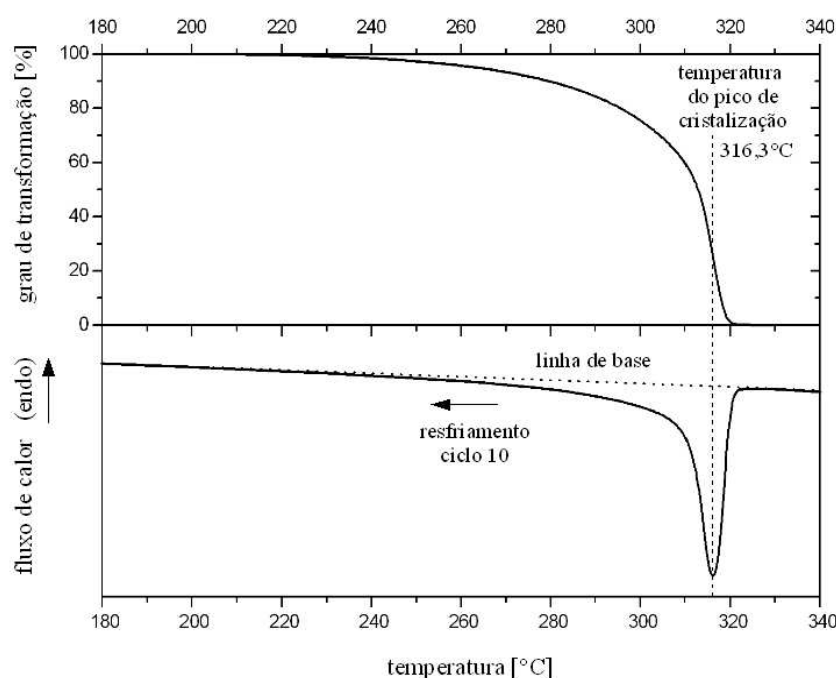


Figura 65 - Ensaio de DSC cíclico para o estudo da cinética de cristalização, análise do pico de cristalização do ciclo 10 (gráfico inferior) e a referente evolução do grau de transformação (gráfico superior) em função da temperatura (material puro)

Para se estudar a influência da velocidade de resfriamento no grau de cristalinidade do material um outro ensaio cíclico foi realizado. Neste ensaio o material foi aquecido até uma temperatura máxima e em seguida resfriado até uma temperatura mínima, com velocidades de resfriamento variáveis. Para se minimizar o tempo deste ensaio, os ciclos foram programados a partir das seguintes considerações:

- a temperatura do limite superior (360°C) foi escolhida a menor possível, mas desde que a fusão completa do material fosse atingida e uma linha de base mínima fosse obtida para análise dos picos;

- a temperatura do limite inferior (240°C) foi escolhida a maior possível, mas desde que a transformação total de cristalização do material fosse atingida. Esta

temperatura foi escolhida considerando os resultados do ensaio anterior (ver Figura 65), que embora idealmente a transformação de cristalização foi completamente finalizada a 210°C, este ensaio foi realizado com velocidade de resfriamento de 10°C/min, e foi previsto que para velocidades menores, esta temperatura de saturação da cristalização é superior a 210°C. Além disso, como visto anteriormente, constatou-se que mais de 98 % da cristalização ocorre até a temperatura de 250°C.

Vale ressaltar que a minimização do tempo de ensaio se faz necessária para se reduzir a quantidade de nitrogênio líquido consumido pelo aparelho que pode atingir altas quantidades principalmente durante os resfriamentos muito lentos, nos quais o tempo de ensaio é elevado. Como as velocidades de resfriamento normalmente utilizadas na indústria não ultrapassam o limite de 0,75 °C/min mesmo para peças com baixa espessura de até 3 mm (JAHIER, 1992), as velocidades do ensaio mostrado a seguir foram escolhidas de modo a se aproximar ao máximo da gama de valores utilizados na indústria, mas dentro dos limites de custo do ensaio e da precisão do aparelho. Dessa forma, o ensaio foi programado com 10 ciclos, nos quais o material foi aquecido até a temperatura máxima de 360°C e em seguida resfriado até a temperatura mínima de 240°C, com velocidades de resfriamento variando de 10 °C/min até 0,3 °C/min, conforme mostrado na Figura 66.

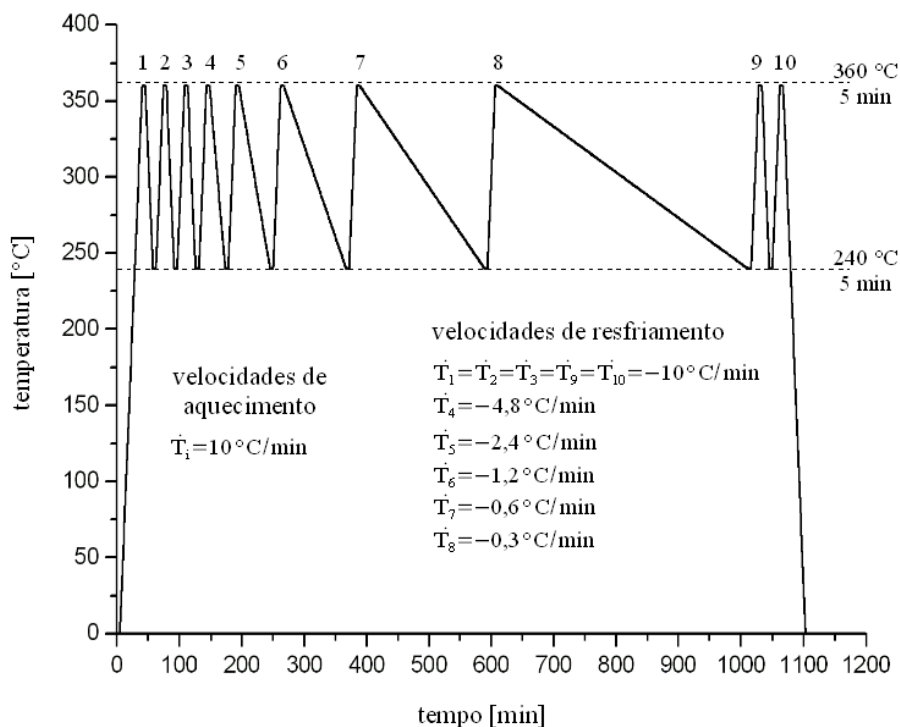


Figura 66 - Ensaio de DSC cíclico para o estudo da influência da velocidade de resfriamento na cristalização (material puro)

Como a área do pico de transformação depende da velocidade de resfriamento, não se pode comparar as áreas dos picos nos resfriamentos para se avaliar o grau de cristalinidade. Assim, o grau de cristalinidade do material para um dado ciclo foi avaliado no aquecimento do ciclo posterior que foi realizado sempre à mesma velocidade (10°C/min). Para o cálculo do grau de cristalinidade do material, as áreas dos picos de fusão dos diferentes ciclos são comparadas à área do pico de fusão do primeiro ciclo, que corresponde à fusão do material virgem com grau de cristalinidade conhecido (0,89). O grau de cristalinidade do material virgem foi estimado a partir do volume específico medido de um corpo-de-prova obtido do ensaio hidrostático a 140 MPa, conforme discutido no item 2.3.2 (página 70), e foi considerado que a medida do grau de cristalinidade do material virgem pela medida de seu volume específico é confiável. Vale ressaltar que o grau de cristalinidade não foi obtido pela entalpia de fusão devido à dependência da área do pico em relação à velocidade de ensaio e à escolha dos limites da linha de base. Assim, as temperaturas limites para a escolha da linha de base foram fixadas para a integração de todos os picos, e como o cálculo é realizado por comparação ao pico de referência do material virgem, pode-se eliminar o efeito da escolha da linha de base.

Na Figura 67 são mostrados os resultados obtidos referentes ao grau de cristalinidade em função da velocidade de resfriamento.

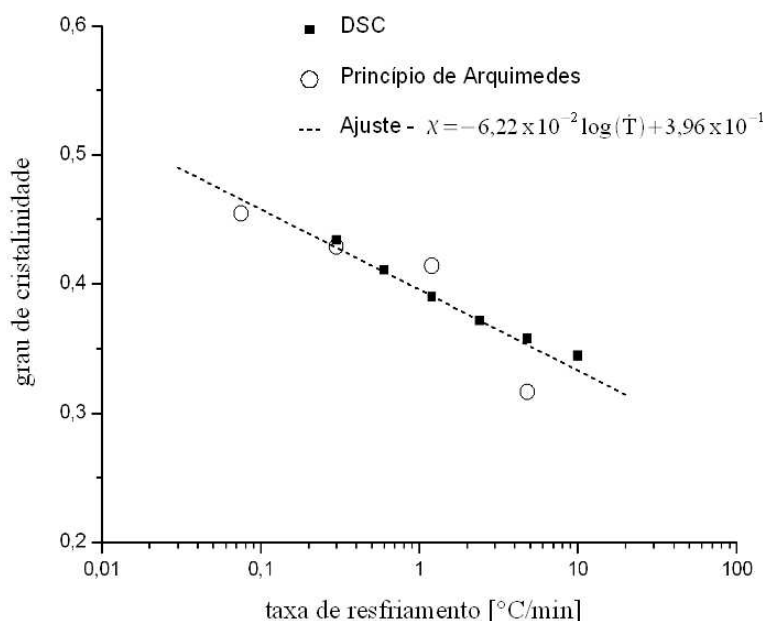


Figura 67 - Grau de cristalinidade vs. velocidade de resfriamento obtida por medidas de volume específico, pelo princípio de Arquimedes, e por ensaio de DSC, tomando como referência o grau de cristalinidade do material virgem de 0,89 (material puro)

Esses resultados são comparados a outros resultados obtidos por medidas de densidade. Amostras do material de aproximadamente 0,4 g foram compactadas por prensagem isostática à 140 MPa e sinterizadas sob diferentes velocidades de resfriamento (4,8 / 1,2 / 0,3 e 0,075 °C/min). Em seguida a densidade das amostras foram medidas pelo princípio de Arquimedes e o grau de cristalinidade foi estimado conforme discutido no item 2.3.2 (página 70).

Nota-se uma boa concordância dos resultados obtidos pelas duas metodologias, mas vale ressaltar que os valores dos graus de cristalinidade são diretamente dependentes dos valores das densidades das fases amorfa e cristalina que são obtidas da literatura (JAHIER, 1992).

Considerando-se todos os pontos mostrados no gráfico da Figura 67, um ajuste linear é dado na eq. (25) e relaciona o grau de cristalinidade com o logaritmo da taxa de resfriamento à que o material é submetido.

$$\chi = -6,22 \times 10^{-2} \log(\dot{T}) + 3,96 \times 10^{-1} ; \dot{T} \text{ em } [^{\circ}\text{C}/\text{min}] \quad (25)$$

Considerando-se a aproximação linear realizada na eq. (25), nota-se uma variação de cristalinidade de 13,2 % para as taxas de resfriamento extremas utilizadas (0,075 e 10°C/min). RAE e DATTELBAUM (2004) obtiveram variações no grau de cristalinidade da mesma ordem para o PTFE quando submetido à taxa de resfriamento de 0,03°C/min a partir de 350°C e resfriamento ao ar livre a partir de 380°C, sendo esta diferença de 11 e 16 % para medições do grau de cristalinidade obtidas por densidade e DSC, respectivamente.

Além da alteração do grau de cristalinidade do material, a velocidade de resfriamento influencia a cinética de cristalização do material. Quanto maior é a velocidade de resfriamento, menor é a temperatura do pico de cristalização, conforme mostrado na Figura 68. Esta relação é aproximada pela eq.(26) que relaciona a temperatura do pico de cristalização com o logaritmo da taxa de resfriamento à que o material é submetido.

$$T = -1,26 \log(\dot{T}) + 317,82 ; T \text{ em } [^{\circ}\text{C}] \text{ e } \dot{T} \text{ em } [^{\circ}\text{C}/\text{min}] \quad (26)$$

Além disso, à partir da integração e análise dos picos de cristalização pode ser obtida a evolução do grau de transformação em função das diferentes velocidades de

resfriamento, conforme mostrado na Figura 69. Os resultados foram obtidos pela integração das áreas dos picos de cristalização da fase de resfriamento dos ciclos de 3 à 8. O grau de transformação é calculado conforme apresentado e discutido na Figura 65 (página 113).

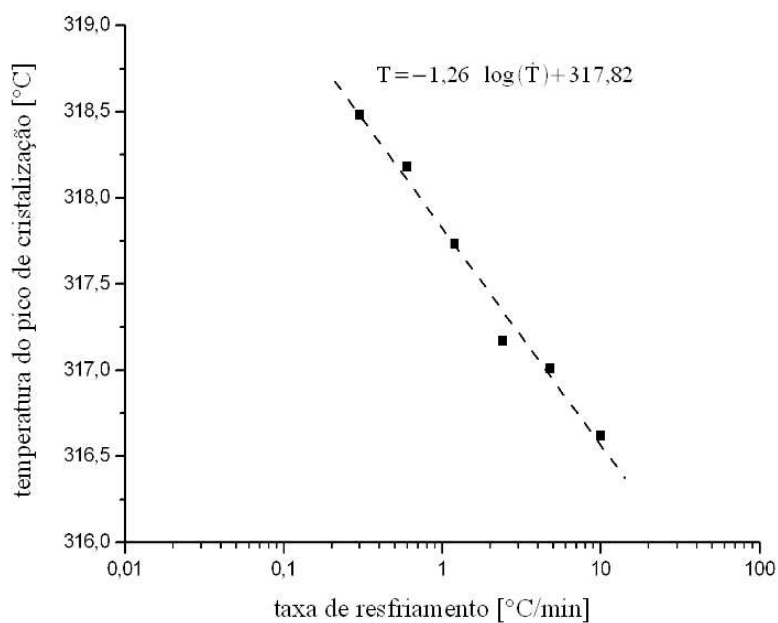


Figura 68 - Temperatura do pico na cristalização em função da taxa de resfriamento

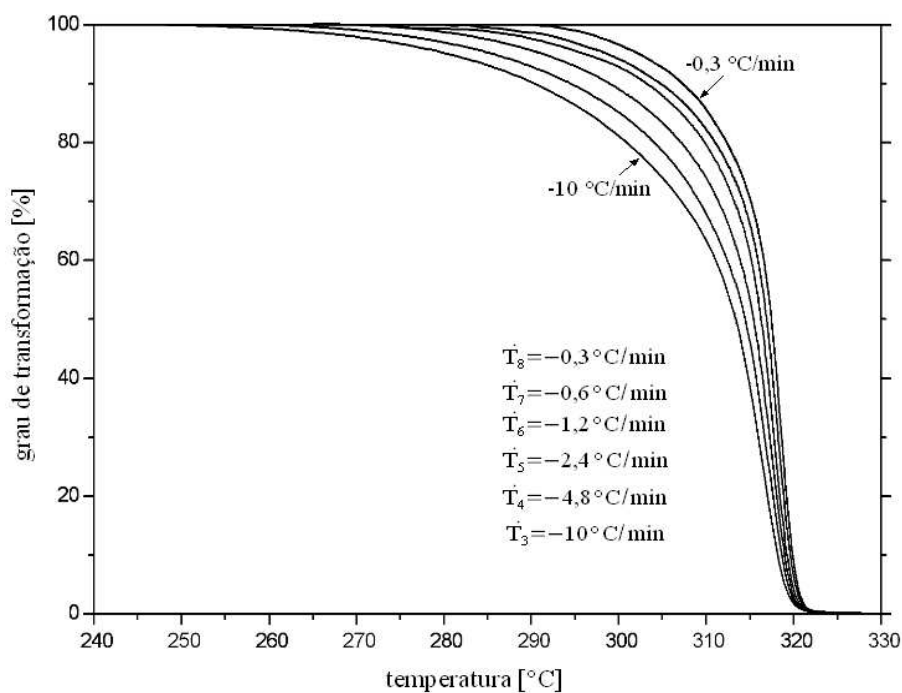


Figura 69 - Grau de transformação de fase (cristalização) em função da temperatura para diferentes velocidades de resfriamento obtidas da integração dos picos de cristalização dos ciclos de 3 à 8

3.3. Estudo dos mecanismos de deformação no processo de sinterização

3.3.1. Ensaio de dilatométrica

Para a realização de ensaios de dilatométrica foi utilizado o aparelho SETARAM modelo SETSYS 16/18. O aparelho é composto principalmente por uma resistência de carbono em forma tubular que aloja em seu interior o porta corpo-de-provas. A variação da dimensão do corpo-de-prova é monitorada na direção vertical por um apalpador acoplado num LVDT. Pelas características do aparelho, é possível realizar medições em corpos-de-provas de dimensões máximas de 9 mm no diâmetro e 15 mm no comprimento. As medições realizadas nos ensaios de dilatométrica neste estudo, têm sua precisão não definida pela resolução do aparelho ($\pm 1 \mu\text{m}$), mas sim pela baixa resistência dos corpos-de-prova à penetração do apalpador (principalmente para $T > T_m$), e além disso, os erros nas medições do comprimento inicial dos corpos-de-prova são da ordem de ($\pm 10 \mu\text{m}$). Para se minimizar a penetração do apalpador, alguns testes foram realizados variando-se a carga de compressão do mesmo no corpo-de-prova, e o valor de 0,02 g foi o mínimo obtido sem que as análises fossem perturbadas por eventuais vibrações.

Para se estudar a anisotropia induzida no processo de compactação, optou-se em projetar corpos-de-prova paralelepípedicos compactados uniaxialmente. Dessa forma, as deformações geradas durante o tratamento térmico podem ser estudadas tanto na direção paralela à compactação – indicada por “ \parallel ” – como na direção perpendicular à direção de compactação – indicada por “ \perp ” –. Como as medições não podem ser realizadas concomitantes nas duas direções, elas devem ser feitas em dois corpos-de-prova, desde que estes possuam dimensões, massas, índice de vazios e “graus” de anisotropia iguais. Na Figura 70 é esquematizada a metodologia escolhida para a fabricação dos corpos-de-prova anisotrópicos e para realização dos ensaios de dilatométrica.

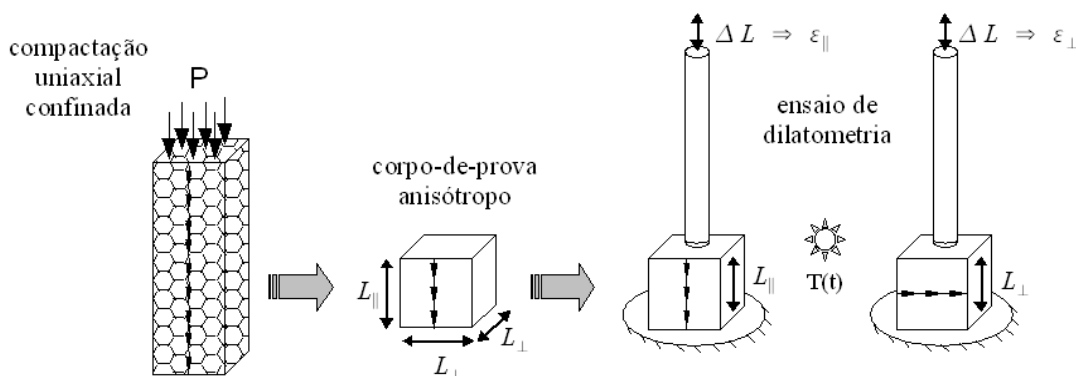


Figura 70 – Fabricação dos corpos-de-prova anisotrópicos por prensagem uniaxial

As deformações uniaxiais medidas durante os ensaios de dilatometria nos corpos-de-prova anisótropos são definidas na eq.(27),

$$\varepsilon_{\parallel}^s = \ln \frac{L_{\parallel}}{L_{\parallel g}}, \quad \varepsilon_{\perp}^s = \ln \frac{L_{\perp}}{L_{\perp g}} \quad \text{e} \quad \varepsilon_{\text{vol}}^s = \varepsilon_{\parallel}^s + 2\varepsilon_{\perp}^s \quad (27)$$

sendo que $\varepsilon_{\parallel}^s$, ε_{\perp}^s e $\varepsilon_{\text{vol}}^s$ são respectivamente, a deformação de sinterização na direção de compactação, a deformação de sinterização na direção perpendicular à direção de compactação e a deformação de sinterização volumétrica. As variáveis L e L_g são respectivamente, o comprimento atual e inicial (do material no estado a verde).

As dimensões do corpo-de-prova foram calculadas de modo a se minimizar os erros de medições durante as análises térmicas. Se por um lado as dimensões devem ser as máximas possíveis para diminuir os erros no cálculo das deformações, por outro lado as dimensões devem ser limitadas não somente pelas dimensões da cavidade do dilatômetro bem como para garantir uma homogeneidade de temperaturas no corpo-de-prova. O gradiente de temperaturas no corpo-de-prova deve ser suficientemente pequeno para que se obtenha um estado de deformação homogêneo. Um estudo para obter estas máximas dimensões do corpo-de-prova é apresentado no Apêndice C (página 182). Assim, um dispositivo para a fabricação dos corpos-de-provas foi desenvolvido conforme mostrado na Figura 71, e consiste num cilindro com orifício interno de seção quadrada de dimensões 8 x 8 mm.

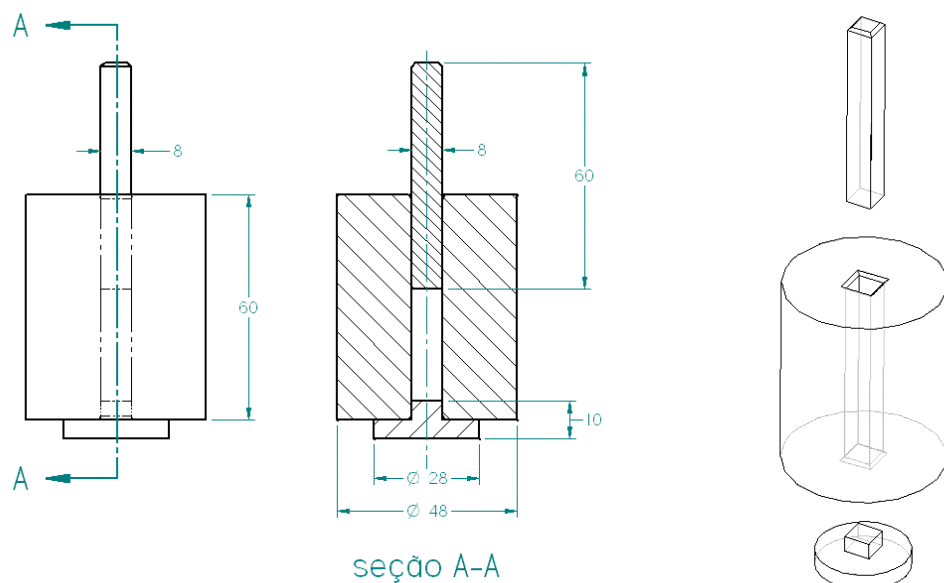


Figura 71 - Dispositivo para a fabricação de corpos-de-prova para ensaios de dilatometria [mm]

Na fabricação dos corpos-de-prova o material é inserido na cavidade do dispositivo e uma pré-compactação é aplicada pela ação de uma massa conhecida no pistão, que resulta numa tensão nominal da ordem de 0,1 MPa. Esta pré-carga resultou numa deformação inicial da ordem de 0,7 para o material reforçado e 0,35 para o material puro. Em seguida, o dispositivo é posicionado numa máquina universal de ensaios eletrohidráulica (MTS com capacidade de 100 kN), e os corpos-de-prova são compactados até diferentes níveis de compactação resultando em diferentes índices de vazios.

Na Figura 72 é apresentado o histórico dos carregamentos aplicados no pistão em função do tempo para o material reforçado. O carregamento foi aplicado por controle de deslocamento de forma programada para induzir uma taxa de deformação logarítmica constante e igual a $0,01 \text{ s}^{-1}$. Em seguida, um patamar de deformações de 5 minutos é aplicado seguido de um descarregamento com taxa de deformação logarítmica constante e igual $0,01 \text{ s}^{-1}$. Vale ressaltar que cada uma das curvas apresentadas correspondem a média de 10 curvas, que apresentaram boa repetibilidade.

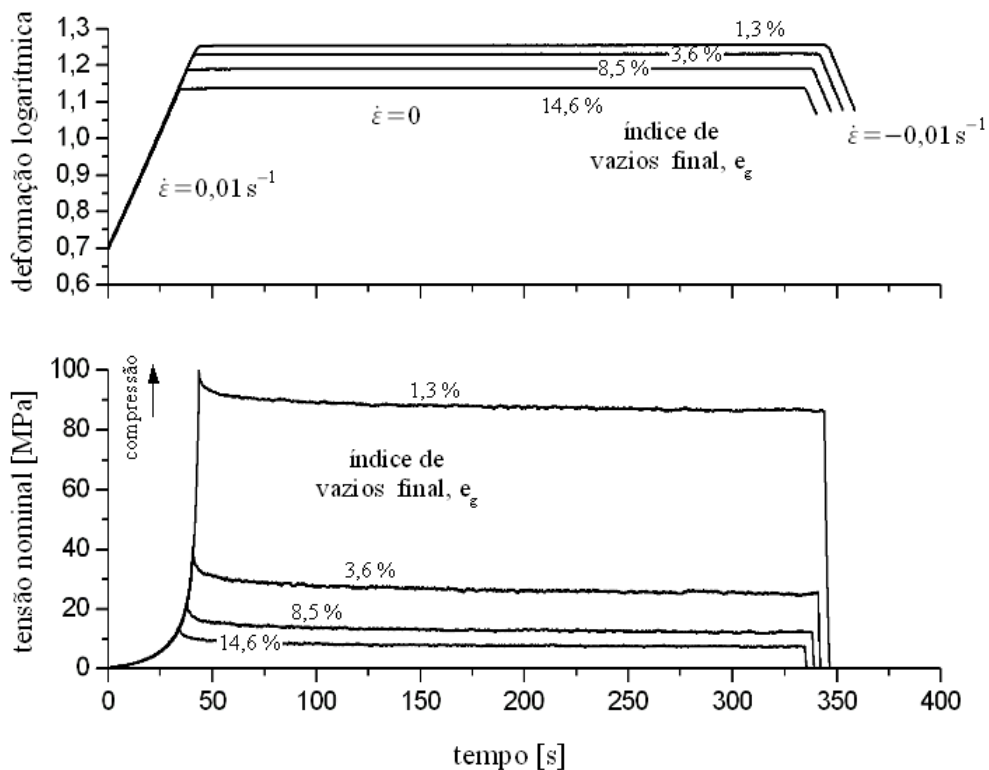


Figura 72 - Curvas da deformação logarítmica aplicada vs. tempo e tensão nominal resultante no pistão vs. tempo, durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatometria do material reforçado

Este procedimento rigoroso foi adotado para se alcançar uma boa repetibilidade

na fabricação dos corpos-de-prova, haja vista que os resultados de deformação volumétrica dos corpos-de-prova anisótropos são calculados a partir de dois corpos-de-prova distintos e com mesmo índice de vazios. As diferenças nas dimensões dos corpos-de-prova com mesmo nível de compactação não ultrapassaram 0,01 mm e o resultado foi considerado extremamente satisfatório para este estudo.

A tensão nominal resultante do carregamento aplicado é traçada em função da deformação na Figura 73 para o material reforçado.

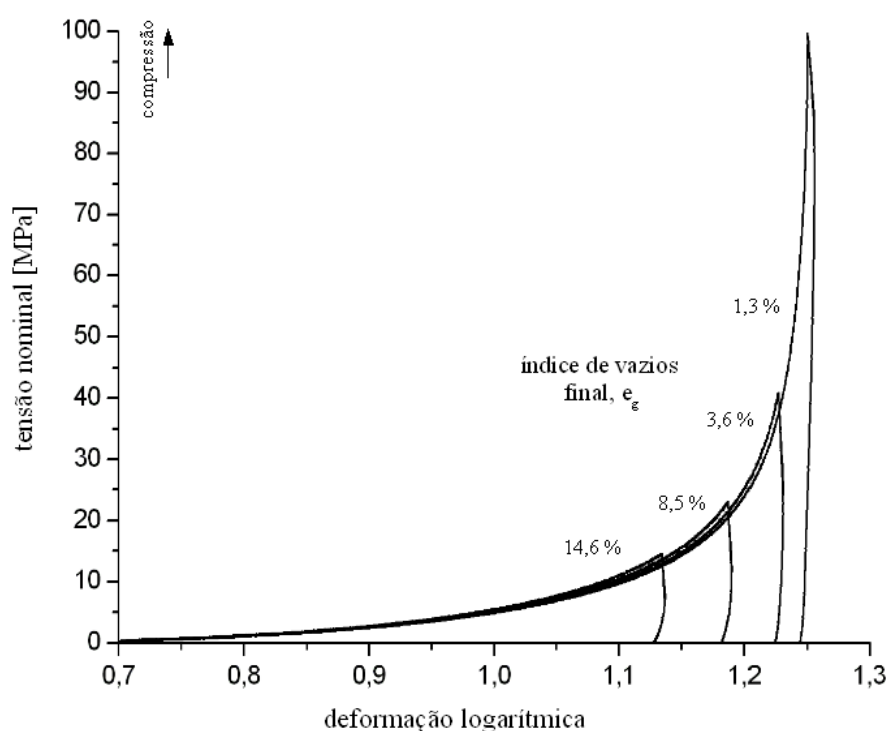


Figura 73 - Curva da tensão nominal no pistão vs. deformação logarítmica durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótropos para ensaios de dilatometria do material reforçado

O procedimento foi repetido para o material puro e os resultados são mostrados nas Figuras 74 e 75. Na Tabela 5 são listados os corpos-de-prova anisótropos, compactados por prensagem uniaxial para os ensaios de dilatometria dos materiais reforçado e puro.

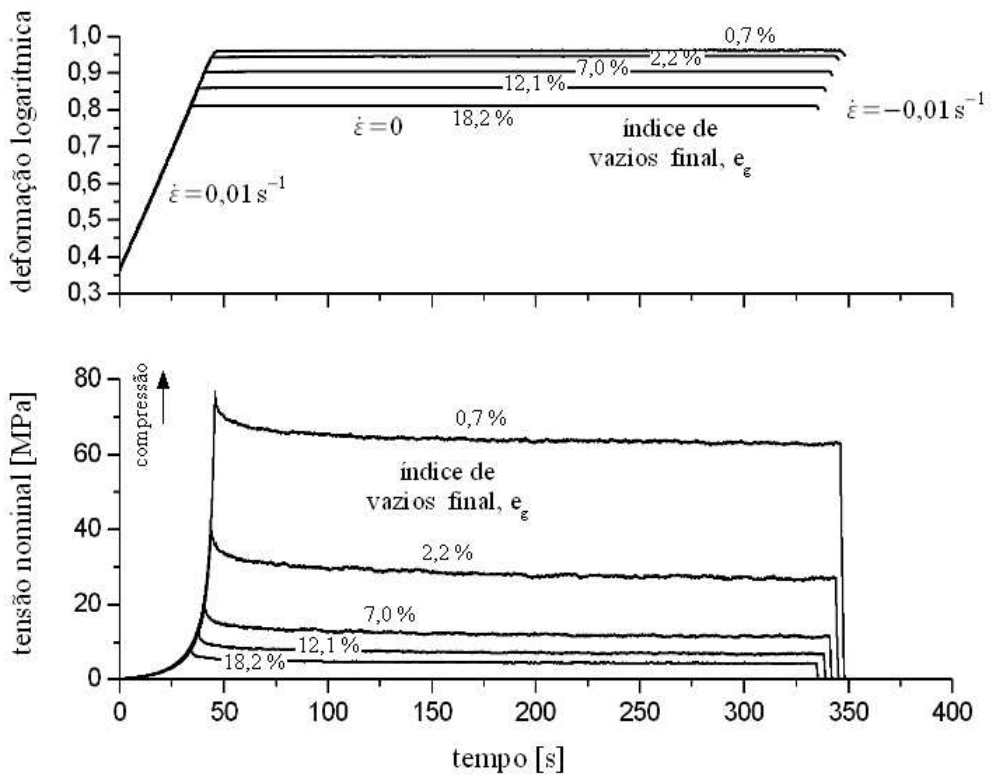


Figura 74 - Curvas da deformação logarítmica aplicada vs. tempo e tensão nominal resultante no pistão vs. tempo, durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótipos para ensaios de dilatomtria do material puro

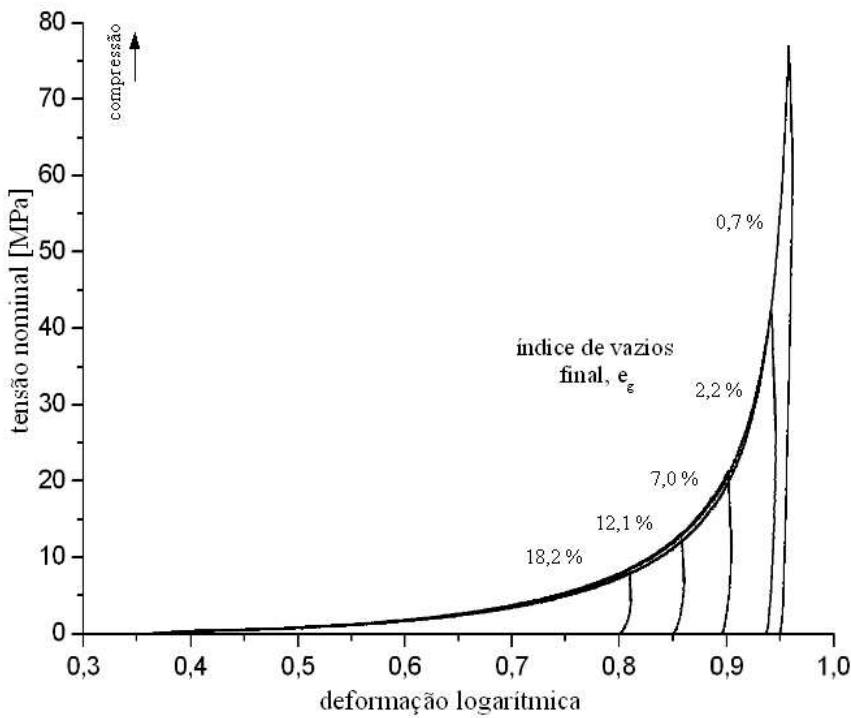


Figura 75 - Curva da tensão nominal no pistão vs. deformação logarítmica durante a fabricação dos corpos-de-prova anisótipos para ensaios de dilatomtria do material puro

Tabela 5 - Corpos-de-prova anisótipos compactados por prensagem uniaxial para os ensaios de dilatométrica dos materiais reforçado e puro

material	tensão máxima na compactação [MPa]	densidade aparente a verde $\pm 0,01$ [g/cm ³]	índice de vazios a verde, $e_g \pm 0,2$ % [%]
reforçado	14	1,89	14,6
	23	1,99	8,5
	40	2,09	3,6
	100	2,13	1,3
puro	8	1,91	18,2
	13	2,02	12,1
	21	2,11	7,0
	44	2,21	2,2
	77	2,25	0,7

Na Figura 76 são mostrados os corpos-de-prova anisótipos do material puro obtidos segundo a metodologia apresentada.

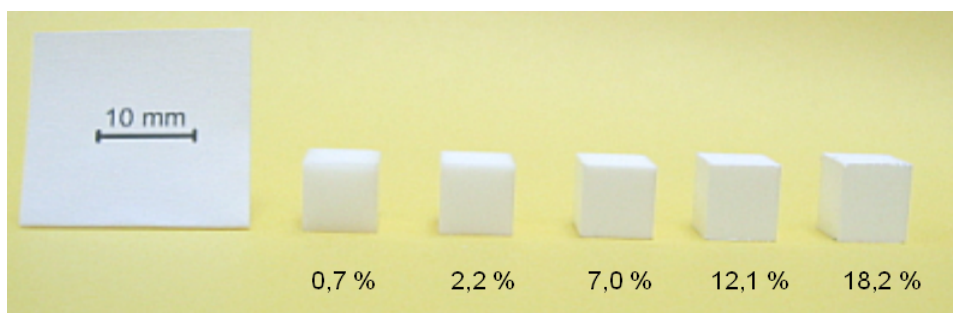


Figura 76 - Corpos-de-prova anisótipos para ensaios de dilatométrica do material puro com diferentes índices de vazios

Os corpos-de-prova isótipos foram obtidos por prensagem isostática e compactados à diferentes índices de vazios. Na Figura 77 é esquematizada a metodologia escolhida para a fabricação dos corpos-de-prova isótipos e para realização dos ensaios de dilatométrica.

As deformações uniaxiais medidas durante os ensaios de dilatométrica nos corpos-de-prova isótipos são representadas por “ ϵ_o ” e definidas na eq.(28),

$$\epsilon_o^s = \ln \frac{L}{L_g} \quad \text{e} \quad \epsilon_{vol}^s = 3 \epsilon_o^s \quad (28)$$

sendo que ϵ_o^s e ϵ_{vol}^s são respectivamente, a deformação de sinterização uniaxial e a

deformação de sinterização volumétrica. As variáveis L e L_g são respectivamente, o comprimento atual e inicial (do material no estado a verde).

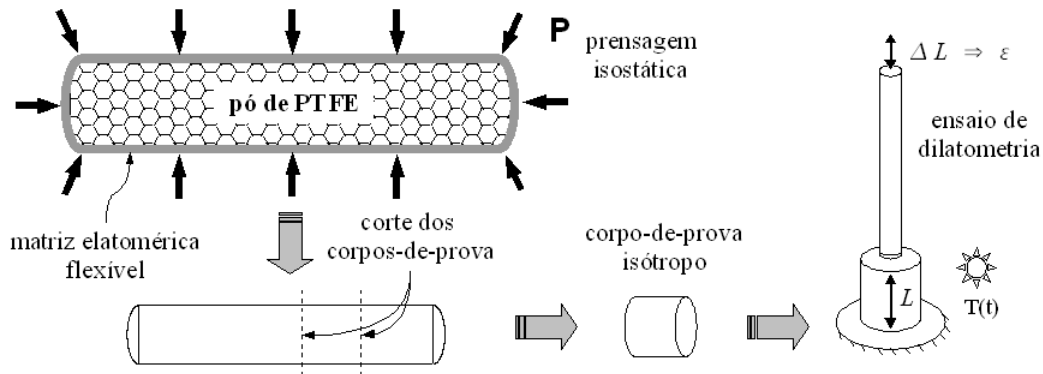


Figura 77 – Fabricação de corpos-de-prova isotrópicos por prensagem isostática, dimensões: diâmetro ~ 6 mm e altura ~6 mm

Na Tabela 6 são listados os corpos-de-prova compactados por prensagem isostática para os ensaios de dilatometria dos materiais puro e reforçado.

Tabela 6 - Corpos-de-prova compactados por prensagem isostática para os ensaios de dilatometria dos materiais reforçado e puro

material	tensão máxima na compactação [MPa]	densidade aparente a verde $\pm 0,01$ [g/cm ³]	índice de vazios a verde, $e_g \pm 0,2$ [%]
reforçado	5,0	1,67	29,6
	15,2	1,96	10,1
	30,3	2,09	2,6
	62,1	2,14	0,6
	137,9	2,16	0
puro	5,0	1,89	19,8
	15,2	2,12	6,7
	30,3	2,20	2,6
	62,1	2,25	0,6
	137,9	2,26	0

3.3.2. Ensaios de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos

Um ciclo padrão de sinterização, baseado em tratamentos térmicos normalmente utilizados na indústria, é mostrado no gráfico superior da Figura 78 e é composto pelas seguintes etapas:

- um patamar de temperatura inicial de 30°C com duração de 40 minutos;
- uma rampa com taxa de aquecimento constante de 2°C/min até 365°C;
- um patamar de temperatura à 365°C com duração de 100 minutos;
- uma rampa com taxa de resfriamento constante de 0,6°C/min até 240°C;
- uma rampa com taxa de resfriamento constante de 2°C/min até 30°C;
- um patamar de temperatura final de 30°C com duração de 30 minutos.

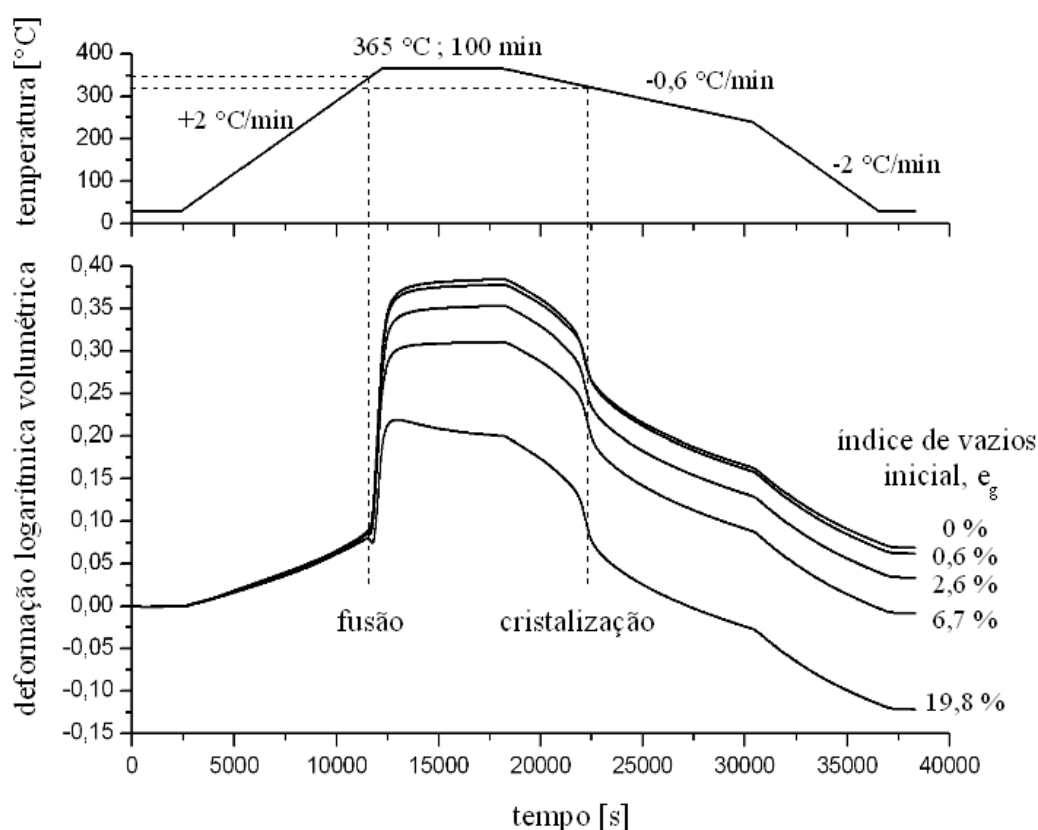


Figura 78 – Evolução da deformação volumétrica ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais

Este tratamento térmico foi aplicado nos corpos-de-prova isotrópicos com diferentes índices de vazios para o material puro. No gráfico inferior da Figura 78 é mostrada a evolução da deformação volumétrica ao longo do processo de sinterização. Com o aumento da temperatura o material se expande, é a chamada deformação térmica reversível, que é representada por ε^{th} , na qual o índice refere-se ao termo da língua

inglesa *Thermal*. Nota-se claramente que esta deformação é independente do índice de vazios. Em seguida acontece uma expansão muito maior, devido à fusão da fase cristalina do material, atingindo quase 40 % no volume para o corpo-de-prova sem vazios.

Nos corpos-de-prova com índices de vazios não nulos nota-se, em relação ao corpo-de-prova sem vazios, um mecanismo adicional de deformação com efeito negativo, e que inicia-se com a fusão do material evoluindo durante o patamar de temperatura. Isto pode ser notado claramente no corpo-de-prova com maior índice de vazios inicial ($e_g=19,8\%$) e esta parcela é tanto menor quanto menor é o índice de vazios.

Durante a fase de resfriamento, quando a temperatura de cristalização é alcançada, ocorre uma grande contração devido à recristalização parcial do material. Isto se explica pelo fato da fase cristalina apresentar um volume específico menor que a fase amorfa, devido à menor organização das moléculas nesta última. É importante notar, que a contração observada durante o resfriamento foi de mesma intensidade em todos os corpos-de-prova, e pode ser considerado que a cristalização independe de e_g .

Quando o ciclo é finalizado, ou seja, quando a temperatura de referência é atingida, o corpo-de-prova sem vazios apresenta a maior deformação residual positiva ($\epsilon_0^s=6,9\%$), que é tanto menor quanto maior é o índice de vazios nos outros corpos-de-prova, até que se torna negativa para os maiores índices de vazios, ou seja, $\epsilon_0^s=-0,8\%$ para $e_g=6,7\%$, e $\epsilon_0^s=-12,1\%$ para $e_g=19,8\%$.

Conclui-se que a deformação volumétrica permanente após a sinterização foi positiva para baixos índices de vazios e foi negativa para os corpos-de-prova com índices de vazios maiores. Isto se explica pela ocorrência concomitante, mas de efeito contrário, de dois mecanismos: uma deformação positiva devido à redução do grau de cristalinidade nos estados a verde e sinterizado, e uma deformação negativa devido ao fechamento dos vazios. Estas duas parcelas de deformação são representadas respectivamente por, ϵ^{cryst} e ϵ^{vcl} nas quais os índices referem-se aos termos da língua inglesa *CRYStallization* e *Void CLosure*.

Conhecendo-se o volume específico inicial dos corpos-de-prova e as deformações volumétricas ao longo do ensaio, a evolução do volume específico pode ser traçada em função da temperatura na Figura 79 para os corpos-de-prova com os índices de vazios mais extremos ($e_g=0$ e $e_g=19,8\%$). Este gráfico confirma que o

fenômeno de fechamento dos vazios se inicia somente após a fusão, e qualquer que seja o índice de vazios inicial do material a verde, o volume específico do material após sinterização é praticamente o mesmo, ou seja, o fechamento dos vazios atingiu um limite de saturação (para o tratamento térmico aplicado).

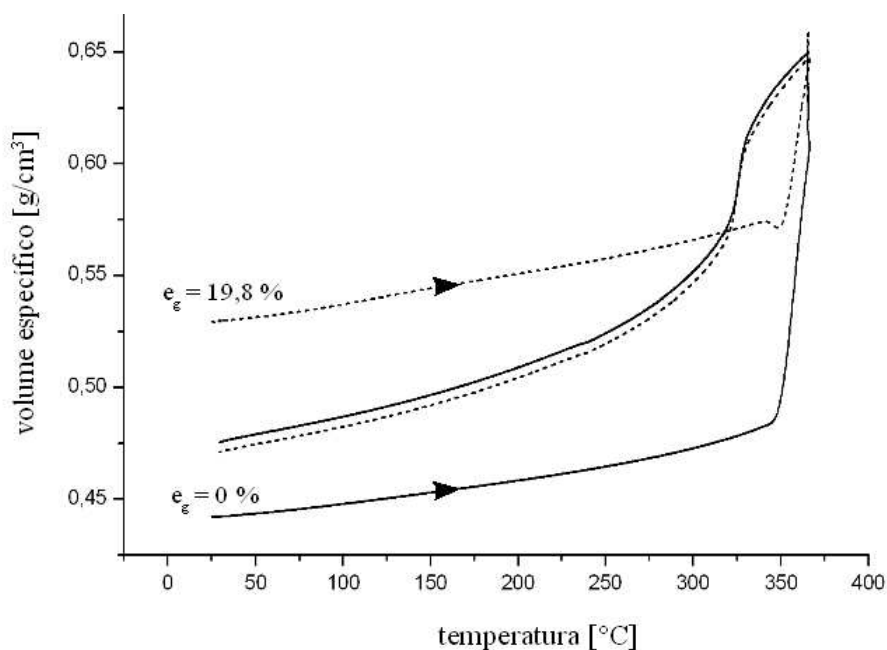


Figura 79 – Evolução do volume específico ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova isotrópicos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais

Dessa forma, a deformação global de sinterização para os corpos-de-prova isotrópicos, pode ser composta por três mecanismos:

- a deformação térmica reversível, ϵ^{th} ;
- a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade, ϵ^{crys} ;
- a deformação devido ao fechamento de vazios, ϵ^{vcl} , quando há presença de vazios no material a verde.

3.3.3. Ensaios de sinterização em corpos-de-prova anisotrópicos

Para os ensaios de dilatometria dos corpos-de-prova anisotrópicos foi utilizado o mesmo tratamento térmico aplicado aos corpos-de-prova isotrópicos. Para cada nível de compactação foi realizado um ensaio com medição na direção de compactação (\parallel) de um corpo-de-prova, e outro com medição na direção perpendicular à direção de

compactação (\perp) em outro corpo-de-prova com mesmo nível de compactação. Na Figura 80 são mostrados os resultados da deformação em função do tempo para três índices de vazios diferentes e nas duas direções.

A deformação térmica reversível novamente se mostra independente do índice de vazios e a competição entre os mecanismos de fechamento de vazios (contração) e de deformação devido à alteração – particularmente uma diminuição – do grau de cristalinidade (expansão) continua presente. Porém, o comportamento global é fortemente anisotrópico, principalmente após a fusão.

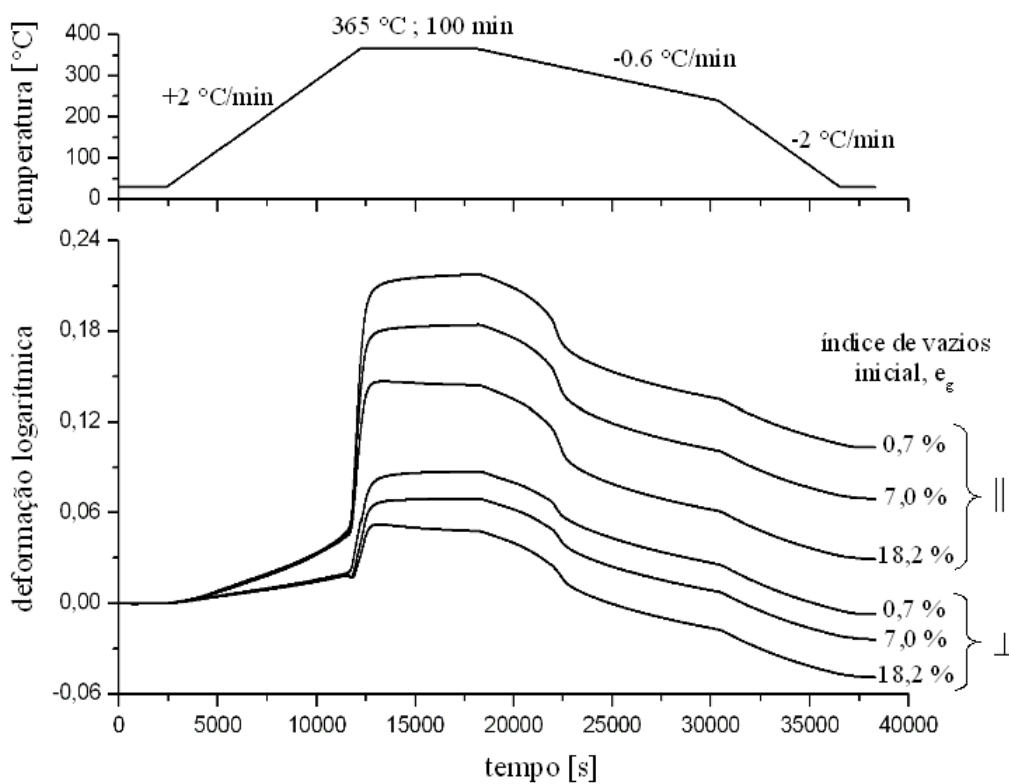


Figura 80 - Evolução da deformação uniaxial ao longo processo de sinterização em corpos-de-prova anisótipos do material puro com diferentes índices de vazios iniciais

Ao final do processo, uma forte deformação anisotrópica permanente foi constatada, na qual o material se expandiu na direção de compactação e se contraiu na direção transversal. Tal efeito ocorreu com a presença ou não de vazios, mas foi mais evidenciado para índices de vazios menores, nos quais os corpos-de-prova possuem uma anisotropia induzida maior. Este comportamento foi explicado pela presença de um outro mecanismo de deformação, que é chamado de deformação de recuperação, representado por ϵ^{rec} , na qual o índice refere-se ao termo da língua inglesa *RECOVERY*.

Para explicar o fenômeno de recuperação considera-se que as cadeias

poliméricas do material, deformadas durante a compactação, tendem a retornar à sua configuração original na medida em que a temperatura é elevada e a viscosidade diminui. De fato, DAVIDSON et al. (1999) estudaram a microestrutura do PTFE submetido a um estiramento (*drawed*) utilizando a técnica de Ressonância Nuclear Magnética (NMR) e constataram que a fase cristalina se orientou completamente na direção de estiramento para deformações ($\Delta L/L$) entre 70 a 200%, enquanto que as cadeias poliméricas da fase amorfa se orientam continuamente com a deformação até se atingir a ruptura do material. Dessa forma o mecanismo de recuperação pode estar associado à deformação e orientação dos cristais e das cadeias poliméricas da fase amorfa.

Como visto no material isotrópico, as deformações durante o resfriamento são derivadas de dois mecanismos, a deformação de cristalização e a deformação térmica reversível. A evolução destas duas deformações durante a etapa de resfriamento para os materiais isotrópicos e anisotrópicos é comparada no gráfico da Figura 81.

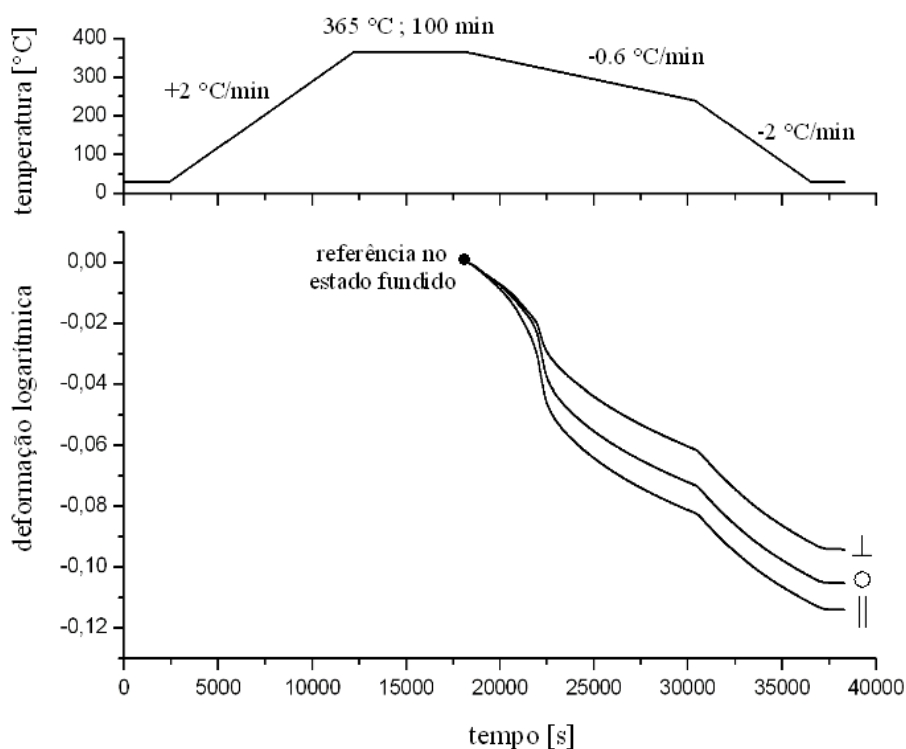


Figura 81 - Deformações durante o resfriamento a partir de referência no estado fundido, de cima para baixo: direção perpendicular à compactação em corpo-de-prova anisótropo ($e_g=0,7\%$), em corpo-de-prova isotrópico ($e_g=0,6\%$) e direção paralela à de compactação em corpo-de-prova anisótropo ($e_g=0,7\%$) (material puro)

A curva de resfriamento do corpo-de-prova isotrópico ($e_g = 0,6 \%$) é extraída da

Figura 78 (página 125) enquanto que as curvas de resfriamento dos corpos-de-prova anisótropos ($e_g = 0,7\%$) são extraídas da Figura 80 (página 128). Para facilitar a comparação as curvas foram transladadas de modo que a referência foi tomada no estado fundido, ao final do patamar de temperaturas.

Nota-se claramente que o mecanismo de recristalização do PTFE é dependente da anisotropia eventualmente induzida na compactação. Segundo GALESKI (2007), tal comportamento sugere que apesar de a fusão destruir toda a organização cristalina do material, a posição inicial dos germes cristalinos, que tornou-se anisótropa devido à compactação, não é totalmente extinta (informação verbal)¹.

3.3.4. Ensaio térmico cíclicos

Ensaio cíclicos foram realizados com taxas de aquecimento de $+2^\circ\text{C}/\text{min}$ e de resfriamento de $-2^\circ\text{C}/\text{min}$, e patamares de temperatura de 30 minutos à temperatura de 30°C , e 60 minutos à temperatura máxima, que foi aumentada a cada ciclo. Nos ciclos de 1 a 4 a temperatura máxima foi inferior à temperatura de fusão, enquanto que nos ciclos de 5 a 7 as temperaturas máximas ultrapassaram a temperatura de fusão, conforme mostrado no gráfico superior da Figura 82. Este ensaio foi conduzido em corpos-de-prova isótropos e anisótropos (nas duas direções), para o material puro, compactados à 140 MPa, ou seja, considerado sem vazios conforme discutido no item 2.3.2 (página 69).

No segundo gráfico da Figura 82 são mostradas as deformações resultantes deste tratamento térmico cíclico. Nota-se que a deformação de recuperação se inicia a partir do primeiro ciclo, é positiva na direção de compactação de um corpo-de-prova anisótropo, nula para o corpo-de-prova isótropo e negativa na direção perpendicular à compactação de um corpo-de-prova anisótropo. Aparentemente o mecanismo atinge uma saturação ao final do ciclo 4, antes de se atingir a temperatura de fusão. A partir do ciclo 5, quando a temperatura de fusão é alcançada (mas não completamente ultrapassada) ocorre uma “reativação” do mecanismo de recuperação bem como uma expansão ao final do ciclo devido à alteração do grau de cristalinidade. No ciclo 6 a temperatura de fusão é ultrapassada completamente, mas os mecanismos de recuperação e deformação devido à alteração do grau de cristalinidade atingem um limite de saturação somente no ciclo 7.

¹ Informação fornecida por Andrzej Galeski em reunião realizada na *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM)* em Paris, em março/2007.

No gráfico inferior da Figura 82 é mostrado o comportamento do material nas etapas de aquecimento até temperaturas atingidas em ciclos anteriores. Considerando-se que o mecanismo de recuperação atingiu um limite de saturação até a temperatura máxima atingida num ciclo anterior, a deformação existente num ciclo em questão é somente devido à expansão térmica reversível. Assim, a deformação térmica reversível foi comparada transladando-se as curvas dos diferentes corpos-de-prova para uma mesma referência (30°C). Nota-se que a expansão térmica reversível é também anisotrópica até que a temperatura de fusão seja ultrapassada, quando esta deformação se torna isotrópica. Após a fusão as moléculas têm liberdade para se reorganizarem e formarem novos cristais na recristalização parcial do material durante o resfriamento, e assim, o comportamento anisotrópico induzido pelo processo de compactação é apagado de modo que o material se torna isotrópico.

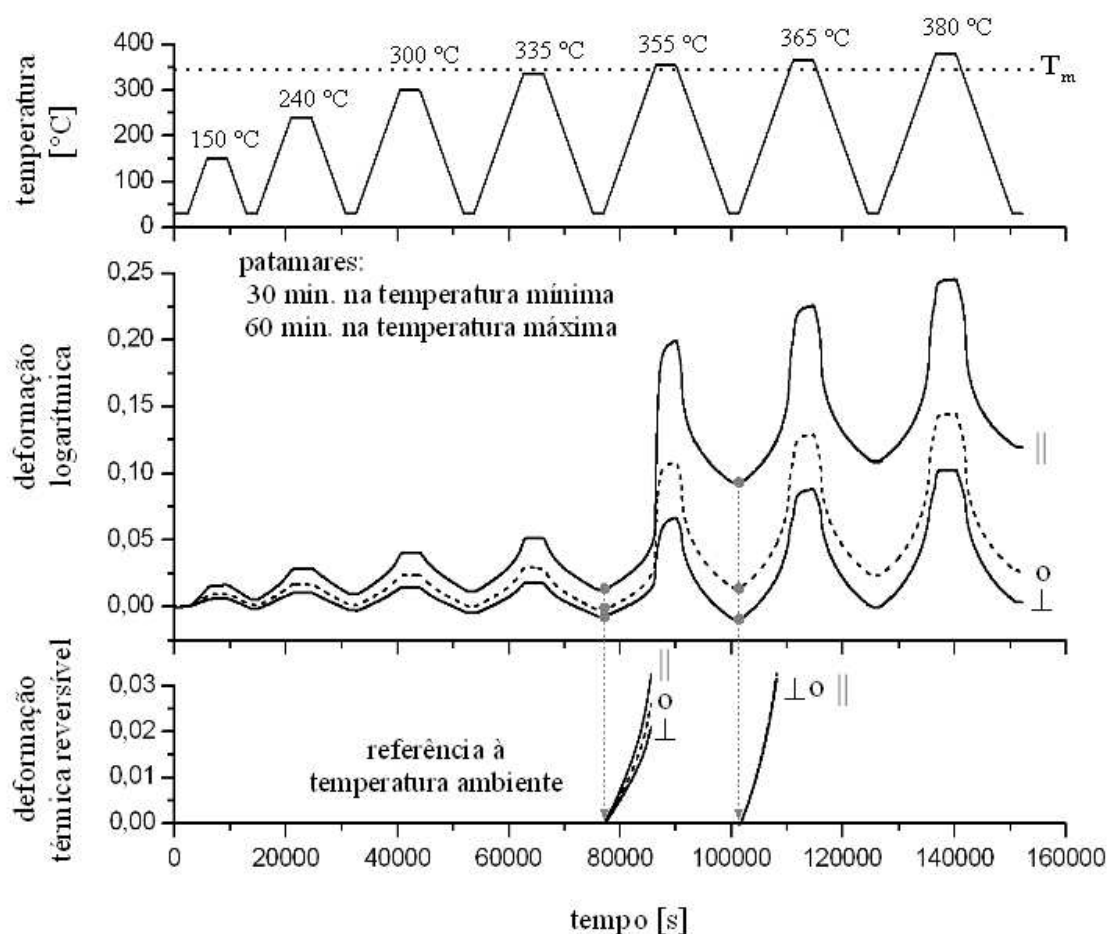


Figura 82 - Ensaio de dilatométrica em corpos-de-prova isotrópicos e anisotrópicos do material puro sem vazios submetidos a um tratamento térmico cíclico (gráfico superior). O segundo gráfico mostra as deformações globais em função do tempo e o gráfico inferior as deformações térmicas reversíveis antes e após a primeira fusão do material

3.3.5. Comparação dos materiais puro e reforçado

Na Figura 83 é destacado o efeito dos reforços no comportamento do material. O ciclo padrão de sinterização foi aplicado em corpos-de-prova anisótropos dos materiais puro e reforçado, com índices de vazios iniciais quase nulos sendo $e_g = 0,7\%$ para o material puro e $e_g = 1,3\%$ para o material reforçado. Considerando-se que a diferença entre os índices é suficientemente pequena para não exercer influência na comparação, nota-se que a presença dos reforços altera significativamente o comportamento do material: antes da fusão uma anisotropia adicional é induzida, após a fusão os reforços limitam a expansão térmica do material e a anisotropia nas deformações durante a etapa de resfriamento é também maior em relação à do material puro.

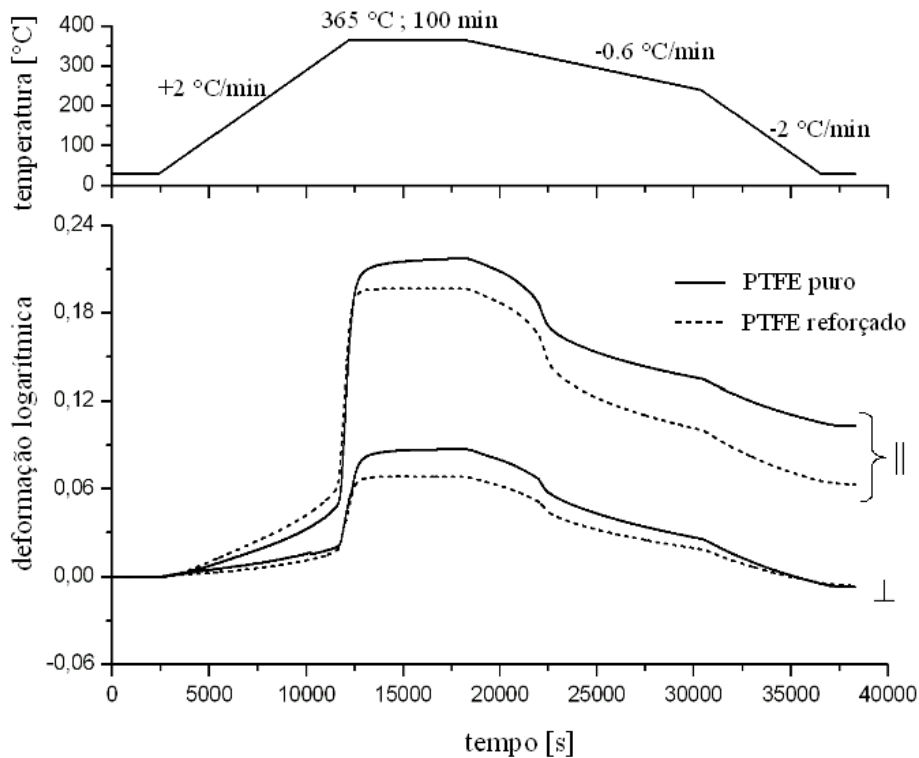


Figura 83 - Ensaio de dilatométrico em corpos-de-prova anisótropos dos materiais puro e reforçado com índices de vazios iniciais quase nulos e iguais a 0,7% e 1,3%, respectivamente

O comportamento do material após a fusão e recristalização parcial é também afetado pela presença dos reforços. Os corpos-de-prova sinterizados no ensaio apresentado na Figura 83 foram resubmetidos a um aquecimento a 2°C/min até 200°C e os resultados são mostrados na Figura 84.

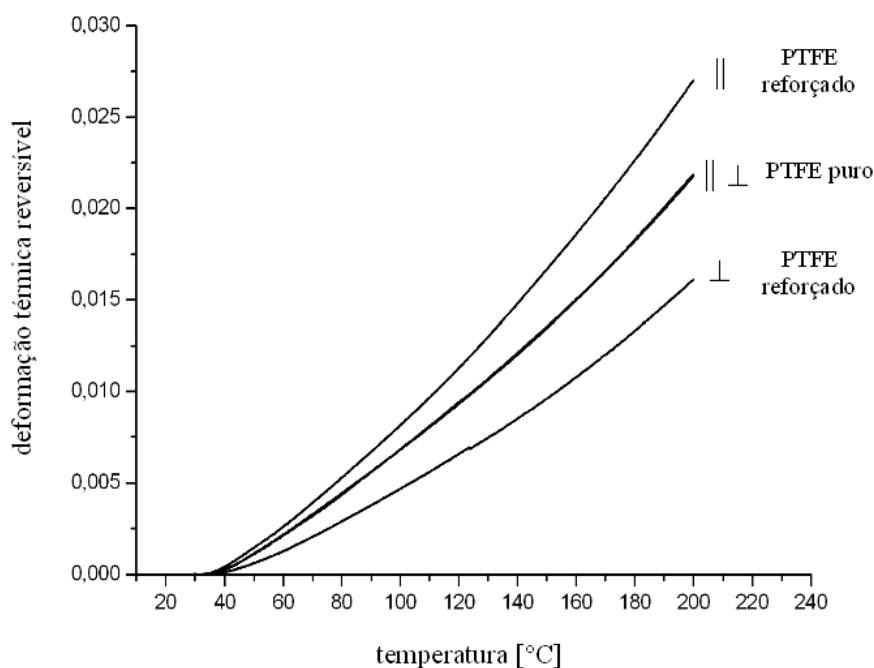


Figura 84 - Ensaio de dilatométrica em corpos-de-prova compactados por prensagem uniaxial (anisótipos) após fusão e recristalização parcial - deformações medidas nas duas direções na etapa de aquecimento à 2°C/min para os materiais puro e reforçado

Dessa forma, a deformação global de sinterização para os corpos-de-prova anisótipos, pode ser composta por 4 mecanismos:

- a deformação térmica reversível, ε^{th} , que para o material puro possui um caráter anisótipico antes da fusão e isotrópico após a primeira fusão, diferentemente do material reforçado que mantém um determinado nível de anisotropia mesmo após a sinterização;

- a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade, ε^{ctys} , que possui um caráter anisótipico para os dois materiais, mas de maior intensidade no material reforçado;

- a deformação devido ao fechamento de vazios, ε^{vcl} , quando há presença de vazios no material a verde, que provavelmente é um fenômeno anisótipico, porém não evidenciado pelos ensaios realizados neste trabalho;

- a deformação de recuperação, ε^{rec} , que é um fenômeno anisótipico, mas com cinéticas diferentes nos dois materiais estudados.

Porém, num caso mais genérico, no qual considera-se um material com um histórico de deformações mecânicas não homogêneo, advindo de um carregamento qualquer de compactação, e submetido a um tratamento térmico tal que haja um gradiente de temperaturas não desprezível, é provável a ocorrência de uma parcela de deformação de caráter viscoso, induzida pelas tensões internas geradas por diferentes intensidades de deformações em pontos adjacentes. Entretanto, esta parcela não foi objeto de estudo neste trabalho, mas deve ser considerada na elaboração de um modelo constitutivo geral que descreva o comportamento do material durante o processo de sinterização.

A seguir, os mecanismos de deformação identificados nos ensaios de dilatométrica são apresentados, discutidos e avaliados separadamente com informações da literatura, buscando formar uma base para a elaboração de um modelo de sinterização.

3.3.6. Deformação térmica reversível e análise de PVT

A deformação térmica reversível, igualmente chamada de dilatação ou expansão térmica constitui parte importante da deformação total à que o material está sujeito durante o tratamento térmico de sinterização.

Para análise do coeficiente de dilatação térmica, um ensaio de dilatométrica foi realizado num corpo-de-prova isotrópico sem vazios, que foi submetido por duas vezes consecutivas ao tratamento térmico padrão, apresentado anteriormente no gráfico superior da Figura 78 (página 125). Tomando-se as curvas de dilatação durante as etapas de aquecimento nos dois ciclos, o coeficiente de dilatação térmica linear foi calculado e as curvas são mostradas no gráfico da Figura 85, na qual são comparadas a uma curva de outro tipo de PTFE (HostaflonTM-TF) obtida da literatura (HOECHST, 1977). As variações dos valores ocorridas próximas à temperatura ambiente para o HostaflonTM correspondem às mudanças de fase da fase cristalina à 19°C e 30°C, enquanto que a descontinuidade por volta de 330°C corresponde a fusão do material. Nota-se que a dilatação térmica do PTFE é fortemente dependente da temperatura, e ainda, fortemente dependente do grau de cristalinidade, que pode ser observado comparando-se as curvas do material virgem, com alto grau de cristalinidade, com a curva do material após sinterização, que apresenta um grau de cristalinidade inferior ($\chi_s=41\%$) segundo a eq.(25) (página 116).

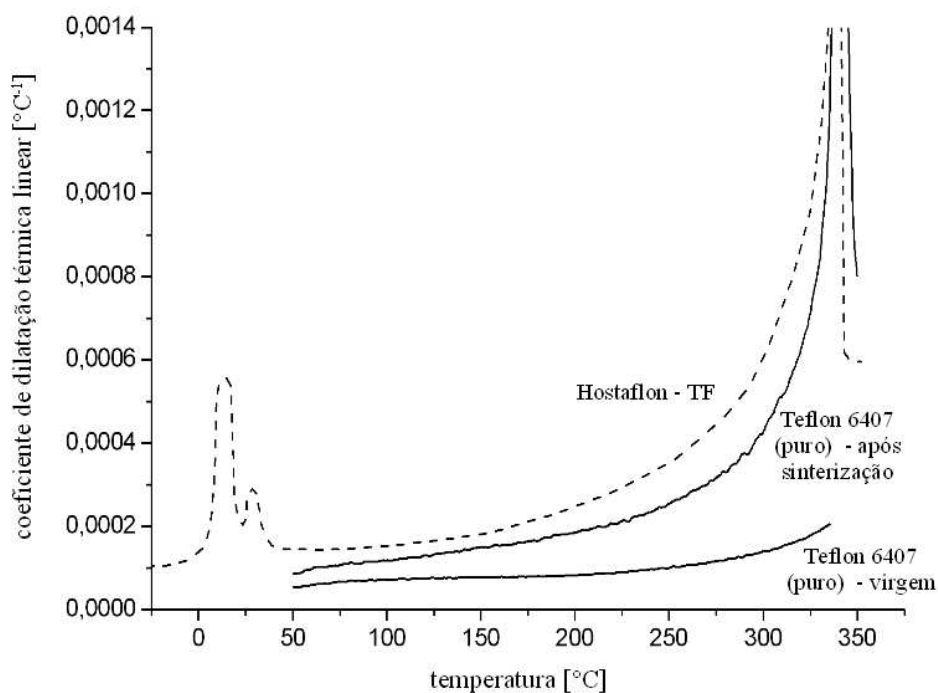


Figura 85 - Coeficiente de expansão térmica linear do PTFE (Hostafilon™ – TF) em função da temperatura (HOECHST, 1977)

A expansão do material em seu estado fundido normalmente é estudada em função da temperatura e da pressão, é o tão conhecido comportamento pressão-volume-temperatura (PVT). Como a sinterização do PTFE é normalmente realizada à pressão atmosférica, as variáveis do estudo são a relação entre a variação volumétrica do material em função da temperatura. Vários modelos de comportamento PVT estão disponíveis na literatura e serão brevemente apresentados e discutidos à seguir.

3.3.6.1. A equação de Tait

A expressão mais utilizada para representar o comportamento PVT de líquidos, incluindo polímeros fundidos é uma relação puramente empírica desenvolvida por Tait em 1888 (VAN KREVELEN, 1990). A relação de Tait é dada pela eq.(29) e ainda hoje é uma das melhores aproximações para um comportamento real de PVT.

$$v(P, T) = v_0(0, T) \left\{ 1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right\} \quad (29)$$

A equação expressa o volume específico $v(P, T)$ em função da pressão P e da temperatura T . O valor do coeficiente C é constante e igual a 0,0894 e $B(T)$ é geralmente representado por uma expressão conforme mostrado na eq.(30).

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (30)$$

sendo que T é a temperatura em graus Celsius. Para o PTFE, ZOLLER (1978) apresenta $B_0 = 425,2 \text{ MPa}$ e $B_1 = 9,38 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $v_0(0, T) = 0,3200 + 9,5862 \times 10^{-4} T$.

3.3.6.2. A equação de Simha-Somcynsky

A equação de estado de Simha-Somcynsky é um modelo teórico para descrever o comportamento de PVT em polímeros no estado fundido. No caso particular para a pressão atmosférica, este modelo apresenta uma fórmula simplificada mostrada na eq.(31) (SIMHA e SOMCYNKY, 1969; SOMCYNKY e SIMHA, 1971; UTRACKI e SIMHA, 2001),

$$\ln \tilde{v} = a_0 + a_1 \tilde{T}^{3/2} \quad (31)$$

As variáveis reduzidas (*reduced variables*) $\tilde{v} = v/v^*$ e $\tilde{T} = T/T^*$ são, respectivamente, o volume específico reduzido e a temperatura reduzida. Os parâmetros v^* e T^* são escalares chamados de parâmetros redutores (*reducing parameters*). Os coeficientes da equação são $a_0 = -0,10346$ e $a_1 = 23,854$ (UTRACKI e SIMHA, 2001; DLUBEK et al., 2005). Para o PTFE, RODGERS (1993) obteve $v^* = 0,4339 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $T^* = 8126 \text{ K}$ e DLUBEK et al. (2005) obtiveram valores próximos, $v^* = 0,448 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $T^* = 8350 \text{ K}$.

3.3.6.3. A equação de Hartmann-Haque

A relação de Hartmann-Haque (HARTMANN e HAQUE, 1985a) é uma equação de estado semi-empírica bastante simples, dada pela eq.(32),

$$\tilde{P} \tilde{v}^5 = \tilde{T}^{3/2} - \ln \tilde{v} \quad (32)$$

sendo que \tilde{P} é a pressão reduzida dado por $\tilde{P} = P/P^*$, \tilde{v} é o volume específico reduzido dado por $\tilde{v} = v/v^*$ e \tilde{T} é a temperatura reduzida dada por $\tilde{T} = T/T^*$. Os parâmetros P^* , v^* e T^* são os parâmetros redutores.

Além da aplicação da equação, no estado fundido, para uma série de polímeros

de estruturas diferentes, HARTMANN E HAQUE (1985b) aplicaram também sua equação para polímeros no estado sólido obtendo valores de P^* , v^* e T^* da mesma ordem de grandeza. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 7 na forma de relações com o módulo volumétrico K , com o volume de van der Waals da unidade estrutural do polímero V_w , com a massa molar da unidade estrutural do polímero (monômero) M e com a temperatura de transição vítrea T_g .

Tabela 7 - Relações aproximadas para os parâmetros redutores (VAN KREVELEN, 1990)

parâmetro	polímeros no estado fundido	polímeros no estado sólido
P^* [GPa] =	$2/3 K$ (à 298K)	K (à 298K)
v^* [cm ³ /g] =	$1,425 V_w/M$	$1,4 V_w/M$ (para polímeros semi-cristalinos)
T^* [K] =	$2,0 T_g + 700$	$4,92 T_g + 528$

Para o PTFE, VAN KREVELEN (1990) apresenta os valores de $M=100$ g/mol, $V_w=32$ cm³/g, $T_g = -73,15^\circ\text{C}$. Entretanto, o valor da T_g para o PTFE é controverso e é apresentado por outros autores como sendo de 105°C (BONNET, 2004), 125°C (OKUYAMA et al., 1994) e -30°C para o PTFE virgem e -80°C para o PTFE sinterizado segundo DLUBEK et al. (2005).

Os modelos de PVT apresentados, ajustados por diferentes autores são traçados no gráfico da Figura 86 e são comparados à curva de volume específico obtida de um corpo-de-prova isotrópico sem vazios do material puro (Figura 79 - página 127). Na gama de temperatura de 345 à 375 °C nota-se que as curvas dos modelos são bastante próximas e se aproximam da região da curva após a fusão do resultado experimental, principalmente a inclinação. É importante ressaltar que esses modelos são adequados para representar o comportamento do material no estado fundido, e que os ajustes dos parâmetros segundo diferentes autores são para diferentes tipos de PTFE.

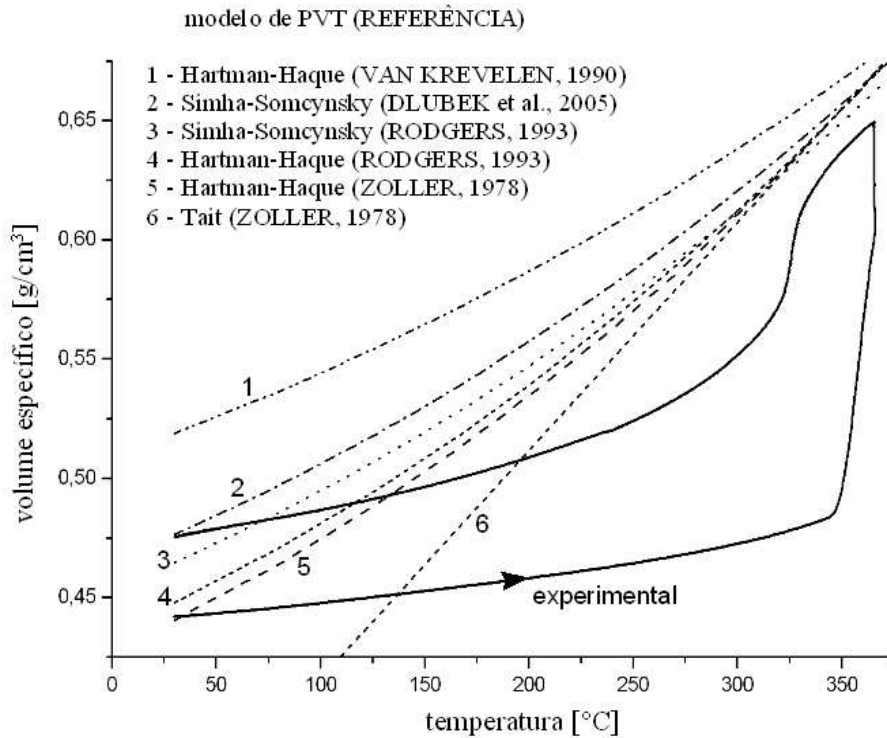


Figura 86 – Modelos de PVT ajustados para o PTFE segundo parâmetros da literatura dados por diferentes autores – comparação com a evolução do volume específico ao longo processo de sinterização em um corpo-de-prova isotrópico do material puro sem vazios

Tabela 8 - Modelos de PVT e parâmetros ajustados para o PTFE segundo diferentes autores

Modelo de PVT	referência	parâmetros
1 Hartman-Haque	VAN KREVELEN, 1990	$P^* = 4,667$ [GPa]; $v^* = 0,456$ [cm ³ /g]; $T^* = 1186$ [K] (obtidos da Tabela 7 para $T_g = -30$ [°C])
2 Simha-Somcynsky	DLUBEK et al., 2005	$v^* = 0,448$ [cm ³ /g]; $T^* = 8350$ [K]
3 Simha-Somcynsky	RODGERS, 1993	$v^* = 0,4339$ [cm ³ /g]; $T^* = 8126$ [K]
4 Hartman-Haque	RODGERS, 1993	$P^* = 3,251$ [GPa]; $v^* = 0,368$ [cm ³ /g]; $T^* = 900$ [K]
5 Hartman-Haque	ZOLLER, 1978	$P^* = 3,640$ [GPa]; $v^* = 0,359$ [cm ³ /g]; $T^* = 875$ [K]
6 Tait	ZOLLER, 1978	$v_0(0, T) = 0,3200 + 9,5862 \times 10^{-4} T$; $B_0 = 425,2$ [MPa]; $B_1 = 9,38 \times 10^{-3}$ [K ⁻¹]

3.3.6.4. Considerações iniciais para a modelagem da deformação térmica isotrópica

Considerando-se um cristal isoladamente, pode-se dizer que a dilatação térmica do mesmo é a priori anisotrópica. Porém, os cristais estão sempre imersos numa fase amorfa e supostamente, cada cristal possui uma orientação aleatória, e somente a sua distribuição espacial não aleatória – eventualmente induzida pela compactação – pode induzir um efeito anisotrópico. Numa primeira aproximação, considerando que a

deformação térmica reversível ε^{th} seja isotrópica, esta pode ser escrita na forma da eq.(33),

$$\varepsilon^{\text{th}} = \alpha(T, \chi)(T - T_{\text{ref}}) \quad (33)$$

sendo que $\alpha(T, \chi)$ é o coeficiente de expansão térmica linear secante, definido por uma regra de misturas em função do grau de cristalinidade e da temperatura (eq.34) conforme esquematizado na Figura 87,

$$\alpha(T, \chi) = \alpha_c(T) \chi + \alpha_a(T) (1 - \chi) \quad (34)$$

sendo $\alpha_a(T)$ o coeficiente de expansão térmica linear secante da fase amorfa e $\alpha_c(T)$ o coeficiente de expansão térmica linear secante da fase cristalina, ambos dependentes da temperatura.

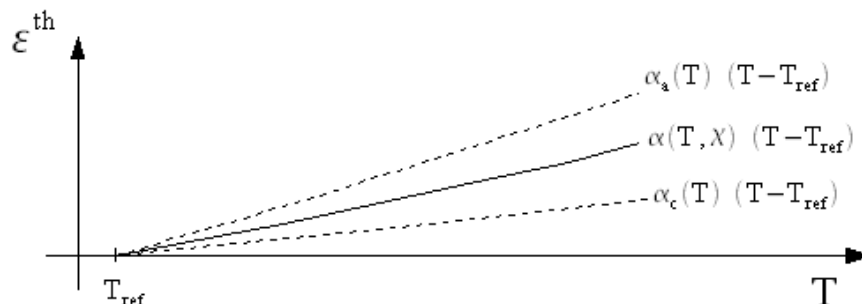


Figura 87 - Esquema exemplificando a regra das misturas para a modelagem da deformação térmica reversível isotrópica

Entretanto, como não é possível mensurar diretamente os coeficientes de dilatação das fases puramente amorfa e cristalina, estes valores devem ser obtidos de maneira indireta, a partir de ensaios de dilatométrica em materiais com diferentes graus de cristalinidade. Porém, apesar de ser possível realizar este ensaio num material com um alto grau de cristalinidade é praticamente impossível de se fazer o mesmo com um material com baixo grau de cristalinidade (próximo de zero).

Teoricamente, um material completamente amorfo poderia ser obtido através de um resfriamento infinitamente rápido. Um teste foi realizado submetendo-se uma amostra do material puro fundido a um resfriamento rápido sob ação de nitrogênio líquido. Entretanto, esta temperatura não foi possível devido ao baixíssimo coeficiente de

condução do PTFE, mesmo em uma amostra com um volume pequeno (cilindro com 2 mm de diâmetro e 2 mm de altura). Numa lâmina do material com espessura da ordem de 0,1 mm foi possível se aproximar mais de um estado amorfo, e notou-se uma certa transparência do material. Porém, não foi possível realizar ensaio de dilatométrica nesta amostra, não só pelas pequenas dimensões, mas principalmente pelas grandes distorções causadas por tensões internas que foram induzidas na têmpera.

Dessa forma, os modelos de PVT podem ser úteis para se estimar uma função aproximada para o coeficiente de dilatação térmica da fase amorfa. Esta função pode ser ajustada impondo-se o valor conhecido do volume específico da fase amorfa à temperatura ambiente, v_a , dado pela literatura, conforme esquematizado na Figura 88. De acordo com os modelos apresentados na Figura 86 (página 138), tanto o modelo de Hartman-Haque como o de Simha-Somcynsky podem eventualmente ser ajustados para representar o comportamento do volume específico da fase amorfa em função da temperatura, em todo o domínio do estudo, ou seja, desde a temperatura de referência até a temperatura de sinterização.

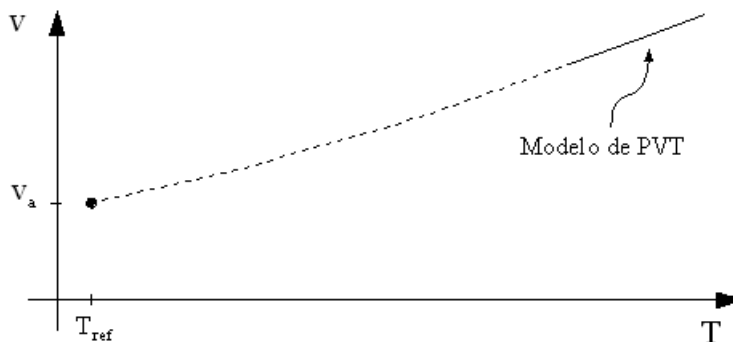


Figura 88 - Esquema exemplificando a utilização dos modelos de PVT para o ajuste de uma função (linha tracejada) que descreva a evolução do volume específico da fase amorfa em função da temperatura

É importante ressaltar que as fases cristalinas do material virgem e do material submetido ao menos à uma fusão são de natureza diferente, e portanto é de se esperar que possuam coeficientes de dilatação diferentes. Neste caso, será necessário identificar três e não dois coeficientes de dilatação térmica, $\alpha_{cg}(T)$, $\alpha_c(T)$ e $\alpha_a(T)$, respectivamente associados ao comportamento da fase cristalina do material virgem, da fase cristalina do material submetido ao menos à uma fusão e da fase amorfa.

A função que descreva a expansão da fase cristalina pode ser aproximada por um polinômio, ou analogamente por uma função baseada nas equações de PVT. Por fim,

estas funções podem ser ajustadas por análise inversa, utilizando-se curvas de dilatométrica de materiais com grau de cristalinidade conhecido, por exemplo, de 89 % para o material virgem e dentro do intervalo de 35 a 45% conforme foi possível de se obter nos experimentos para medição do volume específico pelo princípio de Arquimedes apresentado na Figura 67 (página 115).

Finalmente, durante o aquecimento, o coeficiente de dilatação global do material virgem será dado pela eq.(35), enquanto que o coeficiente de dilatação global do material durante o resfriamento - após a fusão - será dado pela eq.(36),

$$\alpha_g(T, \chi) = \alpha_{cg}(T) \chi + \alpha_a(T) (1-\chi) \quad (35)$$

$$\alpha(T, \chi) = \alpha_c(T) \chi + \alpha_a(T) (1-\chi) \quad (36)$$

sendo que as condições iniciais são $\chi(T_{ref})=\chi_g$ no aquecimento e $\chi(T_s)=0$ no resfriamento após fusão completa.

Entretanto, para se modelar a deformação térmica reversível faz-se necessário conhecer a evolução do grau de cristalinidade ao longo do processo de sinterização, ou seja, são necessários modelos que descrevam a cinética de transformações de fase, na fusão e cristalização. Ainda, como será visto, a modelagem de todos os mecanismos de deformação dependem do desenvolvimento de modelos que descrevam estas cinéticas.

3.3.7. A deformação devido à alteração do grau de cristalinidade

Como visto, o grau de cristalinidade do material sofre grandes alterações no processo de sinterização e conseqüentemente, ocorrem alterações no volume específico do material, originando a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade. Esta deformação pode ser isotrópica para o caso de um material a verde obtido por compactação hidrostática ou, caso contrário, anisótropa.

Considerando o caso isotrópico, a deformação volumétrica devido à alteração do grau de cristalinidade durante a sinterização pode ser dada pela eq.(37).

$$\varepsilon_{vol}^{crys} = \ln\left(\frac{v}{v_g}\right) = \ln\left(\frac{(\chi v_c + (1-\chi) v_a)}{(\chi_g v_c + (1-\chi_g) v_a)}\right) \quad (37)$$

sendo que, v_g , é o volume específico do material a verde e v é o volume específico do material para uma dada temperatura, obtidos da eq.(7) (página 38) considerando ($e = e_g = 0$).

Assim como visto no item anterior, para se modelar a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade faz-se necessário conhecer a evolução do grau de cristalinidade ao longo do processo de sinterização. A literatura apresenta alguns modelos de cinética de cristalização e o mais conhecido é o modelo de Avrami (AVRAMI, 1939 e AVRAMI, 1940). Este modelo e algumas de suas variações, o modelo de Ozawa e Nakamura (OZAWA, 1971; NAKAMURA et al., 1972; NAKAMURA et al., 1973) vêm sendo bastante utilizados para a modelagem da cristalização em diversos tipos de polímeros, porém, são modelos isotrópos e o PTFE apresentou uma cristalização anisótropa quando compactado de forma não hidrostática, conforme visto nos resultados da Figura 81 (página 129). Assim, modelos que descrevam as cinéticas de transformações de fases são necessários para se desenvolver um modelo de sinterização consistente, e mesmo que sejam baseados na teoria de Avrami, tais modelos deverão ser adaptados para representar os fenômenos citados que ocorrem no PTFE. Vale ressaltar que PIORKOWSKA et al. (2006) apresenta estudos sobre a cristalização anisótropa.

No entanto, considerando que neste trabalho não houve tempo suficiente para o desenvolvimento de um modelo para a cinética de transformação de fase do PTFE, um cálculo simples pode ser realizado considerando o estado final da sinterização, no qual o grau de cristalinidade é conhecido. Este cálculo simples é baseado na hipótese – à ser verificada – que os volumes específicos das fases cristalinas do material virgem e do material submetido ao menos à uma fusão sejam aproximadamente iguais. Analisando-se o resultado obtido do ensaio de dilatométrica no corpo-de-prova isotrópo sem vazios, apresentado na Figura 78 (página 125), a deformação volumétrica permanente de sinterização é resultado da própria deformação devido à alteração do grau de cristalinidade em relação ao estado a verde inicial. Dessa forma, de acordo com a eq.(37), a deformação volumétrica permanente é dada pela eq.(38),

$$\varepsilon_{vol}^s = \varepsilon_{vol}^{crys} = \ln\left(\frac{v_s}{v_g}\right) = \ln\left(\frac{(\chi_s v_c + (1 - \chi_s) v_a)}{(\chi_g v_c + (1 - \chi_g) v_a)}\right) = 6,8\% \quad (38)$$

sendo que $\chi_s = 41\%$ foi obtido pela eq.(25) para a velocidade de $0,6 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e

$x_g=89\%$ foi obtido conforme mostrado no item 2.3.2 (página 69). O resultado obtido é bastante próximo ao resultado experimental do ensaio de dilatométrica, no qual o valor da deformação volumétrica permanente foi de 6,9 %.

3.3.8. A deformação devido ao fechamento dos vazios

As tensões de compactação normalmente utilizadas na indústria de processamento do PTFE variam entre 20 a 40 MPa, que resultam em índices de vazios da ordem de 5% no caso de uma prensagem isostática, conforme mostrado na Figura 26 (página 70). Entretanto estes valores podem ainda ser maiores em função do tipo de processo de compactação escolhido, mas principalmente devido ao atrito entre o ferramental e o pó polimérico que impede a distribuição uniforme das tensões em todas as regiões da peça. Dessa forma, a deformação devido ao fechamento dos vazios pode atingir valores bastante elevados.

Num dado carregamento de compactação não hidrostático, é provável que seja induzida uma anisotropia no mecanismo de deformações de fechamento de vazios, não só pela forma não esférica dos vazios como também pela sua distribuição não homogênea na peça (há uma tendência de a densidade de vazios ser maior na direção de compactação). No entanto esta possibilidade não foi verificada neste trabalho.

Para o caso isotrópico, considerando a eq.(8) (página 38), a taxa de deformação volumétrica devido ao fechamento dos vazios pode ser dada pela eq.(39),

$$\dot{\varepsilon}_{vol}^{vcl} = \frac{1}{1+e} \dot{e} \quad (39)$$

O material em determinado instante do processo de sinterização, apresenta um índice de vazios, e , que evoluiu à partir do índice de vazios inicial a verde, e_g . Integrando-se a eq.(39) nestas condições limites, a deformação volumétrica devido ao fechamento dos vazios neste instante é dada pela eq.(40).

$$\varepsilon_{vol}^{vcl} = \ln \left(\frac{1+e}{1+e_g} \right) \quad (40)$$

Assim, a deformação volumétrica devido ao fechamento dos vazios pode ser avaliada no estado final da sinterização. Considerando que para este dado ciclo de

sinterização, o fechamento dos vazios foi completo e ao final da sinterização tem-se $e_s=0$, a deformação volumétrica devido essa alteração pode ser calculada pela eq.(41) para o corpo-de-prova com índice de vazios inicial $e_g=19,8\%$.

$$\varepsilon_{vol}^{vcl} = \ln\left(\frac{1+e_s}{1+e_g}\right) = \ln\left(\frac{1}{1+e_g}\right) = -18,1\% \quad (41)$$

Assim, para se obter a deformação permanente, deve-se adicionar a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade obtida no item anterior, igual a 6,8 %, o que resulta em numa deformação total de -11,3 %. Analisando-se o resultado obtido do ensaio de dilatométrica no corpo-de-prova isótropo com índice de vazios inicial $e_g=19,8\%$, apresentado na Figura 78 (página 125), a deformação volumétrica permanente de sinterização é de -12,1 %, resultando numa diferença de 0,8%. Assim, o erro em relação ao resultado teórico é de aproximadamente 7%. Apesar de este erro não ser desprezível, os resultados obtidos são bons, considerando-se que os ensaios experimentais, apesar de terem sido realizados de maneira bastante criteriosa, foram realizados em apenas um corpo-de-prova para cada índice de vazios. Deve-se levar em conta ainda, toda uma série de imprecisões existentes nos ensaios experimentais, tais como eventuais erros nos cálculos do grau de cristalinidade, na estimativa do índice de vazios, erros nas medições dos corpos-de-prova, etc.

3.3.8.1. Estudo da cinética de fechamento de vazios

Apesar de os mecanismos de deformação identificados neste trabalho terem sido pouco relatados na literatura, o mecanismo de deformação devido ao fechamento dos vazios em polímeros vêm recebendo atenção especial em alguns trabalhos para a aplicação em processos de rotomoldagem. BELLEHUMEUR et al. (1996) estudaram o fenômeno de coalescência entre dois grãos de polietileno de alta e de baixa densidade durante a sinterização, constatando que o tempo de coalescência varia diretamente com a viscosidade do material mas independe da geometria dos grãos. Aplicando a mesma metodologia, BELLEHUMEUR et al. (1998) constataram que o tempo relaxação do material, medido num reômetro rotacional, exerce ainda maior efeito sobre o tempo de coalescência dos grãos, conforme ilustrado na Figura 89. Foram utilizados dois polipropilenos (PP), sendo que o material PP-MT4390HU apresenta menor viscosidade

que o PP-XP1, mas tempo de relaxação maior. Apesar de a menor viscosidade facilitar a coalescência o tempo de relaxação exerceu maior influência. Numa comparação qualitativa entre as imagens é revelado que o desaparecimento da interface entre os grãos ocorre somente num estágio bastante avançado da sinterização para o material com maior tempo de relaxação (PP-MT4390HU).

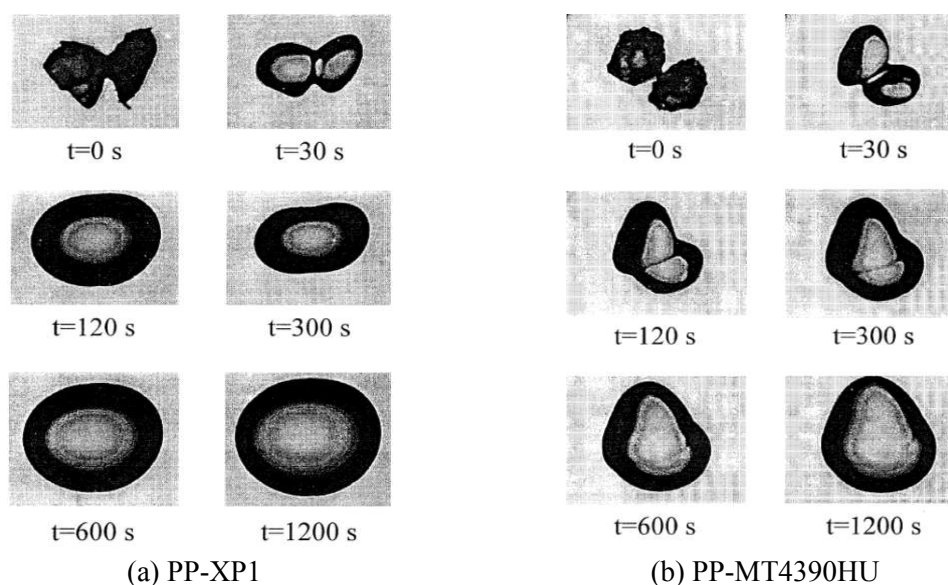


Figura 89 - Estudo da coalescência de dois grãos de polipropileno submetidos à temperatura de 190°C (temperatura de fusão de 165°C) sobre uma placa de vidro, o material em (a) possui tempo de relaxação menor que o material em (b) (extraída de BELLEHUMEUR et al., 1998)

Diferentes trabalhos vêm sendo publicados visando a modelagem do fenômeno de coalescência, como por exemplo a revisão de OLEVSKY (1998) e outros trabalhos mais recentes como os de SCRIBBEN et al. (2005) e SCRIBBEN et al. (2006). Apesar destes trabalhos citados, o desenvolvimento e identificação de um modelo preditivo de fechamento de vazios em polímeros compactados não hidrosticamente e sem a presença de pós metálicos e cerâmicos é um problema cientificamente ainda não explorado. Neste trabalho, este problema começa a ser tratado, porém limitado ainda ao tratamento dos resultados obtidos em corpos-de-prova isotrópicos.

Considerando-se os resultados obtidos dos ensaios térmicos expostos nos itens anteriores, a deformação global de sinterização num corpo-de-prova isotrópico sem vazios é composta pela deformação térmica reversível e a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade. No caso do corpo-de-prova isotrópico com vazios, adiciona-se ainda a contribuição da deformação devido ao fechamento de vazios. Assim, a avaliação da cinética de fechamento de vazios foi realizada analisando-se a

diferença entre as deformações nestes dois tipos de corpos-de-prova, quando sujeitos a um mesmo tratamento térmico, conforme mostrado na eq.(42).

$$\varepsilon_o^{vcl} = \varepsilon_o^s(e_g > 0) - \varepsilon_o^s(e_g = 0) \quad (42)$$

sendo que $\varepsilon_o^s(e_g = 0)$ e $\varepsilon_o^s(e_g > 0)$ correspondem à deformação global de sinterização num corpo-de-prova isótropo sem vazios e com vazios, respectivamente. Como exemplo, na Figura 90 são mostrados os ensaios de dilatometria para os corpos-de-prova isótropos com índices de vazios iniciais de 0 e 19,8% (material puro).

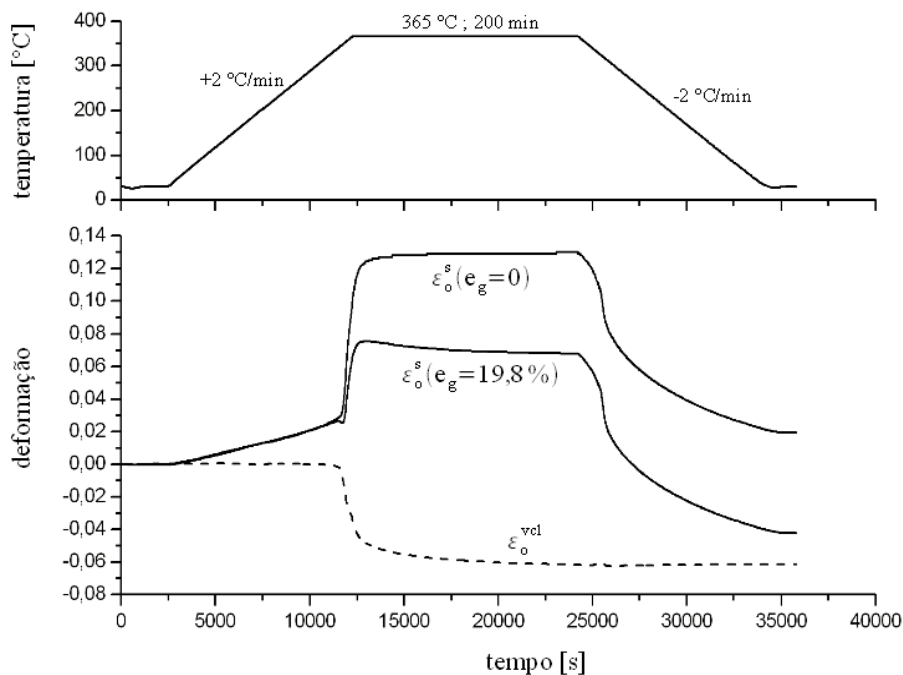


Figura 90 - Exemplo da estratégia para identificação da deformação de fechamento de vazios para um dos tratamentos térmicos utilizados (material puro)

Foram realizados ensaios em 2 diferentes tratamentos térmicos conforme mostrado no gráfico superior da Figura 91 e os resultados referentes às deformações de fechamento de vazios são mostradas no gráfico inferior.

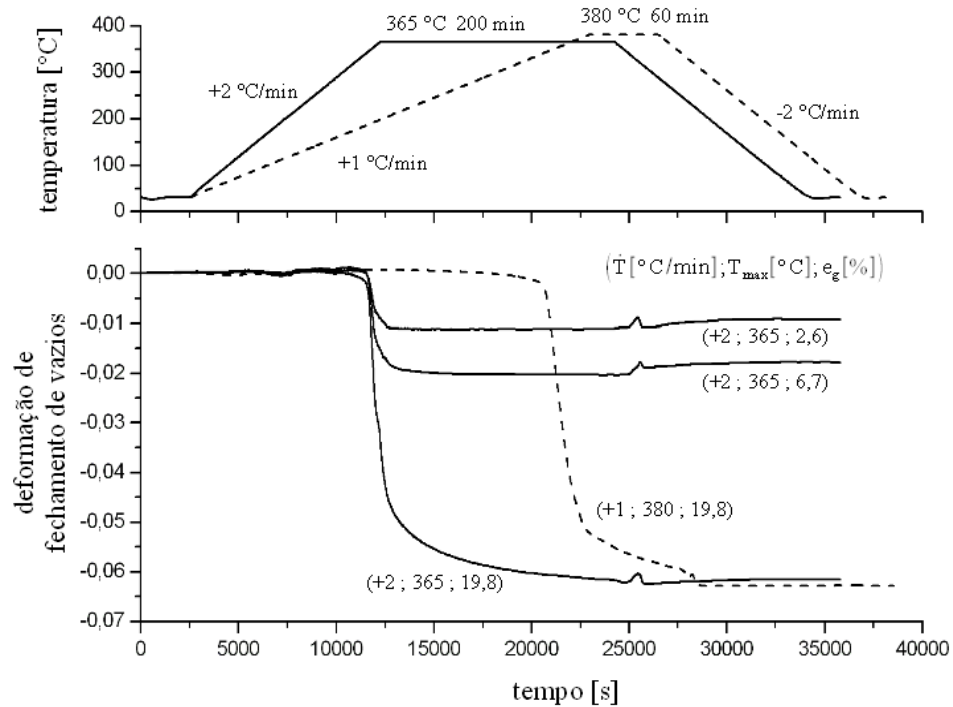


Figura 91 - Ensaio de dilatometria para identificação da cinética de fechamento dos vazios realizados em corpos-de-prova isotrópicos com diferentes índices de vazios iniciais (material puro), submetidos à diferentes tratamentos térmicos

3.3.8.2. Modelagem preliminar: previsão do índice de vazios durante a sinterização

Os resultados obtidos no item anterior possibilitaram a identificação de um modelo fenomenológico baseado em modelos (OLEVSKY, 1998) que consideram as forças motrizes da coalescência dos grãos como sendo funções das tensões superficiais e do comportamento viscoso do material.

Conforme observado nos ensaios de dilatometria realizados, o mecanismo de fechamento de vazios se inicia a partir do instante em que a fusão da fase cristalina é atingida. A temperatura de fusão é geralmente tomada como a temperatura do pico num ensaio de DSC. No entanto, vale ressaltar que para a modelagem de um fenômeno como este, a temperatura de fusão deveria ser tomada como sendo a temperatura do início do pico de fusão – comumente conhecida como T_{onset} – desde que a cinética de fusão seja considerada. Entretanto, para a avaliação do modelo preliminar, o valor da temperatura no pico será utilizado como aproximação. Considerando-se T_y como uma temperatura limite para se estabelecer um critério de ativação do mecanismo, tem-se:

$$\varepsilon_{o(vol)}^{vcl} = \varepsilon_{o(vol)}^{vcl}(t) = 0 \quad ; \quad T < T_y = T_m \quad (43)$$

Considerando que ao final do processo de sinterização todos os vazios são fechados ($e=0$), da eq.(40), tem-se a deformação limite de fechamento de vazios:

$$\varepsilon_{o(vol)\infty}^{vol} = \varepsilon_{o(vol)}^{vol}(t_{\infty}) = \ln\left(\frac{1}{1+e_g}\right) ; T \geq T_y = T_m \quad (44)$$

Segundo OLEVSKY (1998), para um material poroso com viscosidade linear, a força motriz do adensamento – ou fechamento dos vazios – durante a sinterização é a Tensão de Laplace, P_L , ou tensão de sinterização, que pode ser dada pela eq.(45),

$$P_L = \frac{3\gamma}{r_0} \left(\frac{1}{1+e}\right)^2 \quad (45)$$

sendo que γ é a tensão superficial e r_0 é o raio médio das partículas, consideradas como sendo aproximadamente esféricas, assim como os vazios formados em seus interstícios. A taxa de deformação de fechamento dos vazios é dada pela eq.(46),

$$\dot{\varepsilon}_{vol}^{vol} = \frac{-P_L}{2\eta_0\psi} \quad (46)$$

sendo que η_0 é a viscosidade do material que constitui a matriz ou esqueleto e ψ é o módulo volumétrico normalizado em função da porosidade.

Assim, considerando as eq.(40), eq.(45) e eq.(46), pode se escrever a taxa de deformação devido ao fechamento de vazios como primeira aproximação na forma da eq.(47).

$$\dot{\varepsilon}_{vol}^{vol} = -\left(\frac{3\gamma}{2\eta_0\psi r_0}\right) \left(\exp(\varepsilon_{vol}^{vol})\right)^2 \quad (47)$$

Entretanto, algumas simplificações consideradas por OLEVSKY (1998) podem não valer para o caso particular da sinterização do PTFE, mais precisamente as hipóteses de viscosidade linear e da forma esférica dos grãos e vazios do material, que após as grandes deformações sofridas durante o processo de compactação apresentam geometrias mais complexas, principalmente no caso da compactação não-hidrostática.

Dessa forma, um modelo fenomenológico é proposto sob a forma da eq.(48),

$$\dot{\varepsilon}_{o(\text{vol})}^{\text{vcl}} = a (\varepsilon_{o(\text{vol})\infty}^{\text{vcl}} - \varepsilon_{o(\text{vol})}^{\text{vcl}}) H(T - T_y) \quad (48)$$

sendo H a função de Heaviside ($H=0$ para $T < T_y$ e $H=1$ para $T \geq T_y$). Por integração, obtém-se a evolução temporal da deformação de fechamento dos vazios, nula no estado inicial e correspondente à $\varepsilon_{o(\text{vol})\infty}^{\text{vcl}}$ para $t = t_y$, dada pela eq.(49),

$$\varepsilon_{o(\text{vol})}^{\text{vcl}} = \varepsilon_{o(\text{vol})\infty}^{\text{vcl}} [1 - \exp(-at)] \quad (49)$$

Os resultados experimentais dados na Figura 91 permitiram identificar este modelo, conforme mostrado na Figura 92. O parâmetro $a = 0,001$ foi ajustado partindo-se de uma temperatura $T_y = T_m = (344 + 273)$ [K] obtida do pico de fusão do ensaio de DSC realizado no material puro apresentado na Figura 55 (página 105).

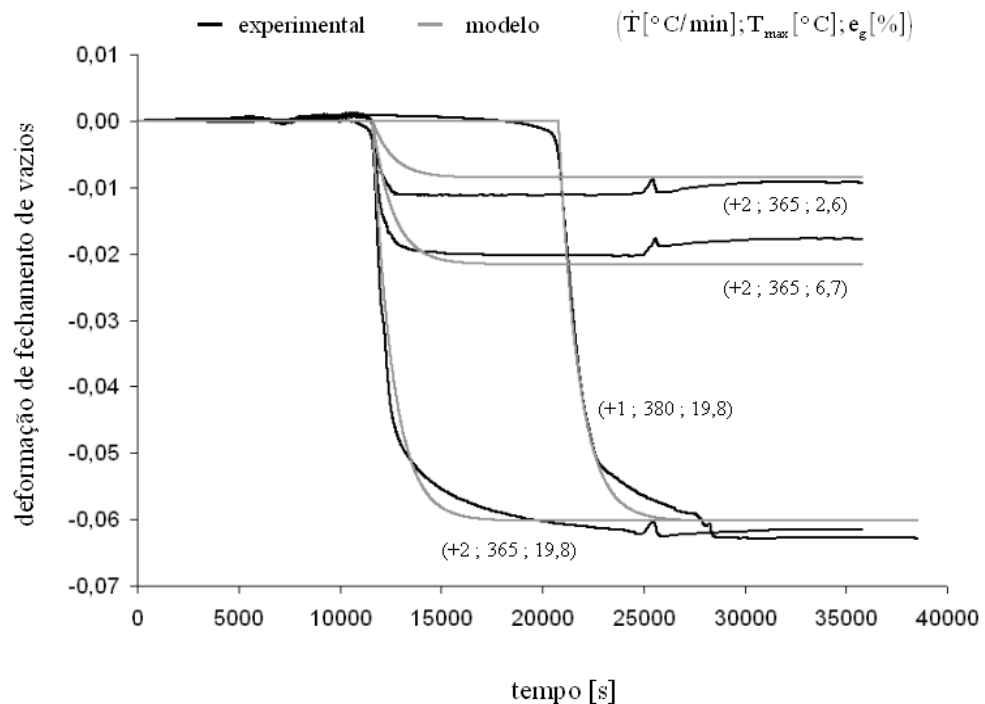


Figura 92 - Identificação do modelo da cinética de fechamento de vazios
($a=0,001$ e $T_y=344+273$ K)

O modelo fenomenológico obtido possui a mesma forma que os modelos teóricos baseados na energia de superfície dos poros em um fluido viscoso (OLEVSKY, 1998), quando considerado o parâmetro a sendo função de (γ, η_0, ψ) .

3.3.9. A deformação de recuperação

Entre todos os mecanismos de deformação identificados neste trabalho, o menos relatado na literatura é o da deformação de recuperação. ANDENA et al. (2004) apresentaram um estudo da sinterização do PTFE no qual o mecanismo de recuperação foi citado. Porém, estes autores apresentaram um modelo fenomenológico para a modelagem da sinterização de um cilindro, que englobou a expansão térmica juntamente com os outros mecanismos de deformação. A deformação de recuperação foi simplificada como a soma da deformação devido à alteração do grau de cristalinidade com a própria deformação de recuperação.

Apesar de pouco estudado, este mecanismo é de extrema importância na sinterização do PTFE pois pode contribuir com as maiores parcelas de deformação, que são essencialmente anisotrópicas e irreversíveis. Como visto, este mecanismo ocorre somente quando há carregamentos não hidrostáticos no processo de compactação, ou seja, quando as deformações não são iguais em uma das três direções e um alinhamento das moléculas é induzido.

No estudo da cinética da deformação de recuperação um procedimento análogo ao estudo da cinética de fechamento de vazios foi utilizado, que consiste em isolar o fenômeno de recuperação dos outros mecanismos de deformação. Para esta identificação, a direção paralela à compactação do corpo-de-prova anisótropo foi escolhida por apresentar uma magnitude de deformação de recuperação mais significativa quando comparada à direção perpendicular.

Considerando-se os resultados dos ensaios térmicos expostos nos itens anteriores, a deformação global de sinterização num corpo-de-prova isótropo sem vazios é composta pela deformação térmica reversível e a deformação devido à alteração do grau de cristalinidade. No caso do corpo-de-prova anisótropo, também sem vazios, adiciona-se ainda as contribuições da deformação de recuperação e da parte anisotrópica da deformação térmica, sendo esta última presente até se atingir a temperatura de fusão no aquecimento. Baseado nos ensaios cíclicos apresentados na Figura 82 (página 131), esta parcela térmica anisotrópica foi estimada – na direção de compactação – como sendo de aproximadamente 30 % da deformação térmica do caso isótropo, ou seja $\varepsilon_{\parallel}^{\text{th}} \approx 1,3 \varepsilon_0^{\text{th}}$, para $T < T_m$. No entanto, nesta análise a parcela anisotrópica da deformação térmica foi desconsiderada e a avaliação da cinética da deformação de recuperação foi realizada analisando-se a diferença entre as deformações

nestes dois tipos de corpos-de-prova (anisótipos e isotópicos sem vazios), quando sujeitos a um mesmo tratamento térmico, conforme mostrado na eq.(50),

$$\varepsilon_{\parallel}^{\text{rec}} = \varepsilon_{\parallel}^{\text{s}}(\mathbf{e}_g=0) - \varepsilon_o^{\text{s}}(\mathbf{e}_g=0) \quad (50)$$

sendo que $\varepsilon_o^{\text{s}}(\mathbf{e}_g=0)$ corresponde à deformação global de sinterização num corpo-de-prova isotrópico sem vazios e $\varepsilon_{\parallel}^{\text{s}}(\mathbf{e}_g=0)$ corresponde à deformação global de sinterização na direção paralela à compactação num corpo-de-prova anisótropo sem vazios.

Como exemplo, na Figura 93 são mostrados os ensaios de dilatometria para esses corpos-de-prova submetidos à um mesmo tratamento e a deformação de recuperação dada pela diferença nas curvas de dilatometria para os dois casos.

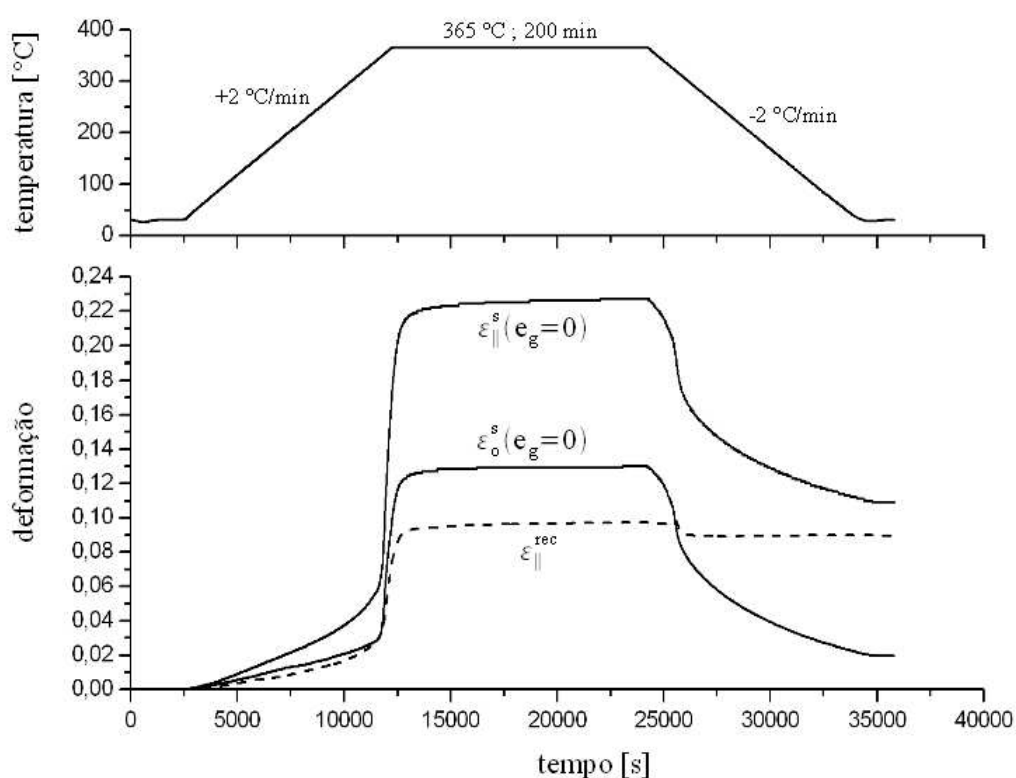


Figura 93 - Exemplo da estratégia para identificação da deformação de recuperação para um dos tratamentos térmicos utilizados no material puro (desconsiderando-se a parcela anisótropa da deformação térmica para o corpo de prova anisótropo presente antes da temperatura de fusão)

Nota-se que durante a etapa de resfriamento há uma variação da deformação resultante da diferença entre as curvas, explicada pela anisotropia da cristalização para o corpo-de-prova anisótropo, e deve ser desconsiderada nesta análise.

Foram realizados ensaios em 4 diferentes tratamentos térmicos conforme

mostrado no gráfico superior da Figura 94 e os resultados referentes às deformações de recuperação são mostradas no gráfico inferior. Para facilitar a visualização, as curvas foram traçadas somente durante as fases de aquecimento e patamar de temperaturas, nas quais o fenômeno de recuperação ocorre. Nota-se, como visto nos ensaios cíclicos do item 3.3.4 (página 131), que o mecanismo de recuperação ocorre desde o início do ensaio, à temperatura de referência, e evolui até atingir uma saturação que depende fortemente da temperatura máxima atingida. Grosso modo, os ensaios mostram a presença de duas cinéticas bastante diferentes, antes e após a fusão do material.

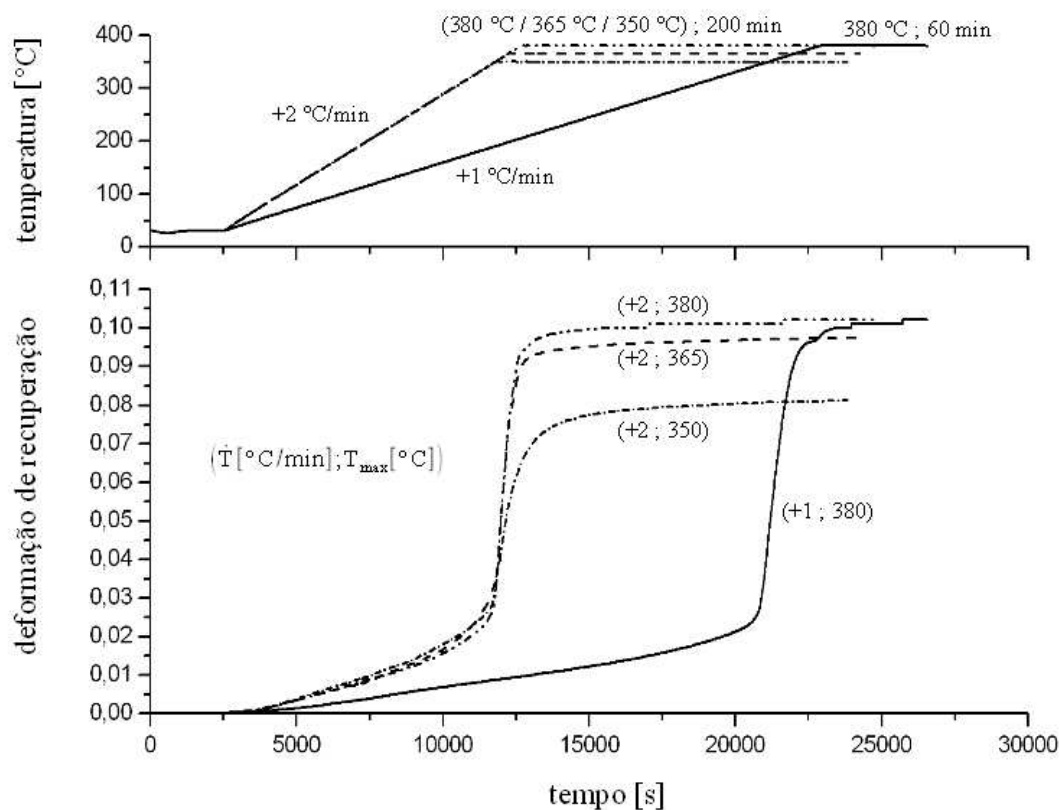


Figura 94 - Resultados da identificação da cinética da deformação de recuperação obtidos de ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isotrópicos e anisotrópicos sem vazios iniciais do material puro, submetidos à diferentes tratamentos térmicos (desconsiderando-se a parcela anisotrópica da deformação térmica para os corpos-de-prova anisotrópicos presente antes da temperatura de fusão)

Na Figura 95 os mesmos resultados são apresentados e a deformação de recuperação é traçada em função da temperatura.

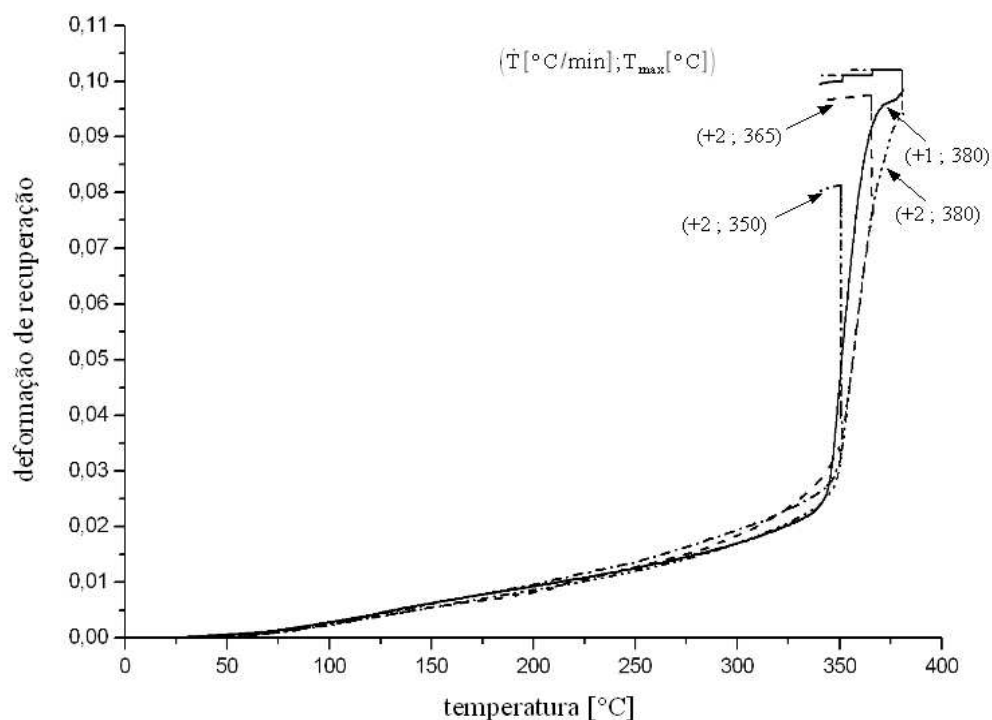


Figura 95 - Deformação de recuperação em função da temperatura para diferentes tratamentos térmicos no material puro (desconsiderando-se a parcela anisótropa da deformação térmica para os corpos-de-prova anisótropos presente antes da temperatura de fusão)

Nota-se que tanto os ensaios realizados à 2 °C/min como o ensaio realizado à 1 °C/min apresentam resultados bastante próximos. Isto indica que o mecanismo é fortemente dependente da temperatura, porém pode ser praticamente tomado como independente do tempo, desde que submetido às baixas taxas de aquecimento como as utilizadas no processamento do PTFE.

Na Figura 96 é mostrada uma aproximação da curva referente ao ensaio realizado à taxa de aquecimento de 2°C/min até temperatura máxima de 380°C, que representa o mesmo comportamento observado nos outros ensaios. Pode ser observado claramente outra diferença na cinética de evolução da deformação de recuperação, que evolui suavemente até cerca de 75°C e é ampliada após esta temperatura. Pela literatura consultada não há mudanças de fase nesta temperatura, porém, como visto no item 3.3.6.3 (página 136), o valor exato da T_g do PTFE é bastante controverso e segundo diferentes autores varia entre os extremos de -73°C à 125°C. No entanto, um pequeno pico, quase imperceptível, foi notado nas análises de DSC durante as etapas de resfriamento a cerca de 75°C, conforme pode ser visto nas Figuras 55 e 56, mas não devem ser considerados, pois ensaios de DSC em outros equipamentos não apresentaram estes fenômenos. Assim, a causa desta mudança de cinética resta desconhecida.

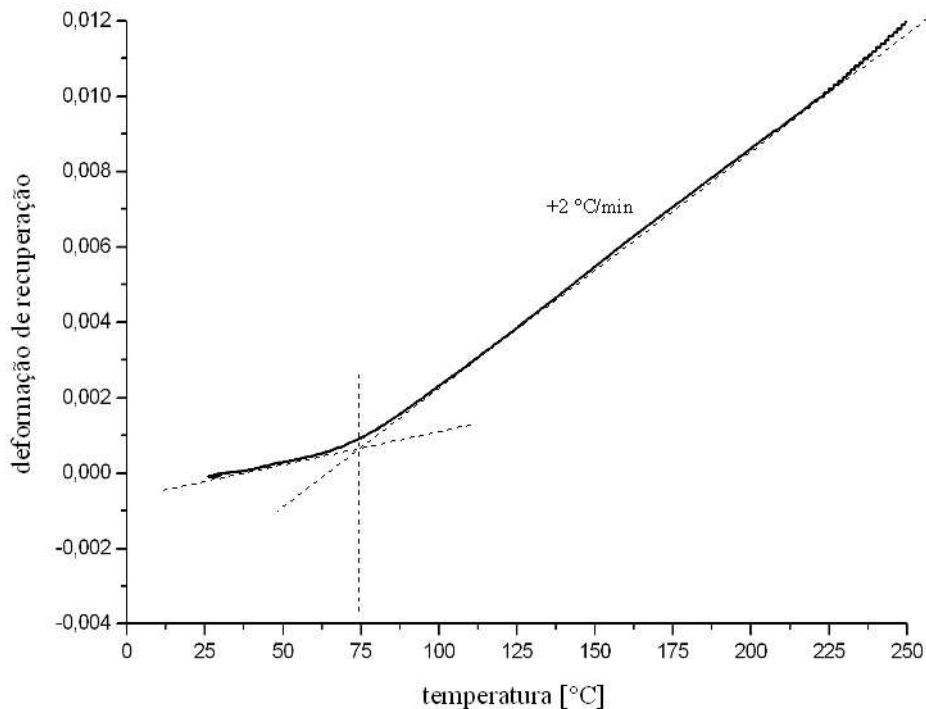


Figura 96 - Detalhe da alteração da cinética de recuperação a cerca de 75°C para o ensaio realizado à taxa de aquecimento de 2°C/min até temperatura máxima de 380°C (material puro)

3.4. Modelagem do fechamento dos vazios

Tomando-se o exemplo da prensagem do tubo descrito no item 2.4.4 (página 99), é possível de simular numericamente a evolução da porosidade durante o tratamento térmico de sinterização utilizado na indústria, utilizando-se do modelo desenvolvido no item 3.3.8.2 (página 149).

Para isso, o modelo foi aplicado através de um pós-processamento dos resultados obtidos da análise da compactação do tubo realizada no ABAQUS™, que foram apresentados na Figura 52b (página 99). As taxas de aquecimento prescritas durante o tratamento de sinterização utilizadas na indústria são suficientemente pequenas para que se possa considerar que a temperatura é homogênea ao longo do tubo em cada instante do processo. Assim, o carregamento térmico prescrito durante esta operação e a evolução dos vazios são dados na Figura 97, sendo que o tempo de sinterização, t_s , corresponde à duração do patamar ao qual o material é submetido sob a temperatura de sinterização, $T_s=365^\circ\text{C}$. A taxa de aquecimento até se atingir o patamar é constante e igual a + 2 °C/min.

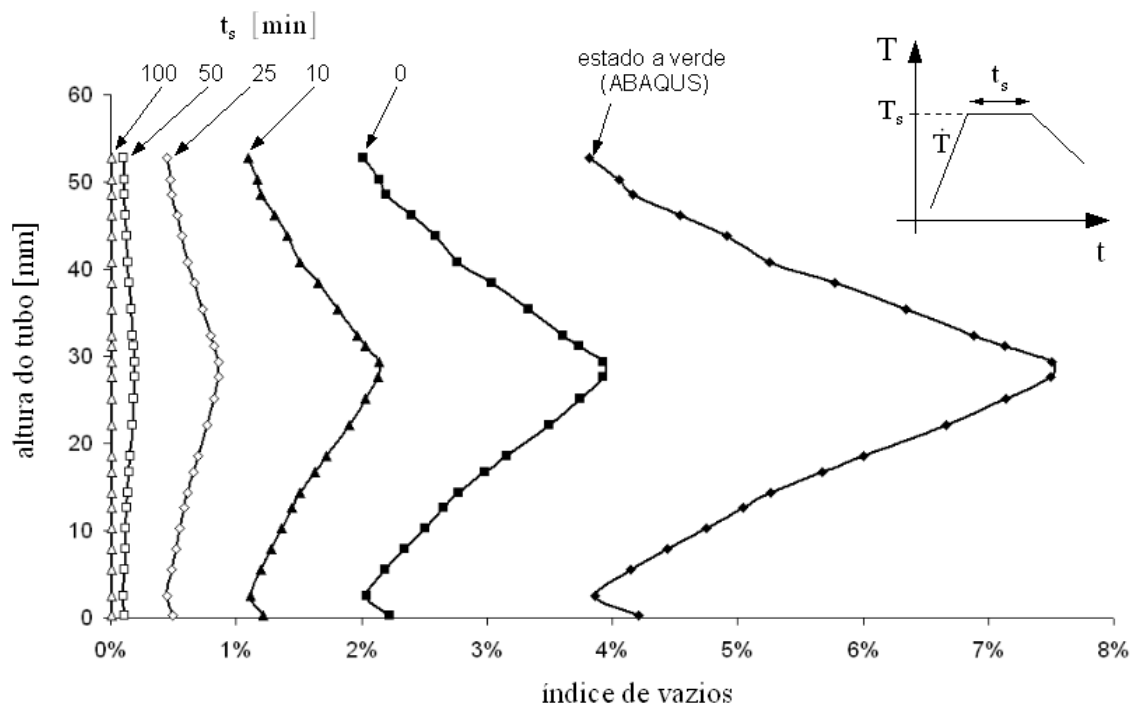


Figura 97 - Aplicação do modelo de fechamento de vazios para a peça tubular utilizada na fabricação de anéis de vedação para amortecedor automotivo

Pode-se constatar que a duração do patamar utilizado na indústria, $t_s = 100$ min, corresponde a um valor mínimo necessário ao fechamento de todos os vazios, conforme o previsto pelo modelo simplificado proposto e identificado neste estudo. Estes resultados promissores encorajam a desenvolver um modelo mais refinado, considerando-se a cinética de fusão e o eventual acoplamento deste mecanismo com o mecanismo de recuperação.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Inserido no contexto de um projeto que tem como objetivo diminuir os custos de produção e melhorar o controle das dimensões e propriedades mecânicas de peças produzidas por compactação e sinterização de pós poliméricos, este estudo apresentou uma base para o desenvolvimento de ferramentas preditivas para a simulação numérica desses processos de fabricação, em particular para o politetrafluoretileno. Para se atender aos objetivos propostos, um estudo suficientemente completo foi realizado à medida que englobou as principais etapas dos processos de fabricação, tornando possível abordar o problema de maneira bastante realista, haja vista que as características finais de um produto são dependentes dos parâmetros envolvidos em toda a cadeia produtiva. A modelagem do processo de compactação foi realizada através de um modelo capaz de prever deformações e porosidades ajustado por parâmetros obtidos de ensaios experimentais, destacando-se ensaios de compactação triaxiais realizados em um dispositivo triaxial original. Por outro lado, ensaios experimentais térmicos possibilitaram a identificação e o estudo de diferentes mecanismos de deformação que ocorrem ao longo do processo de sinterização, estabelecendo uma base para o desenvolvimento de um modelo completo, que possa descrever o comportamento do material durante a sinterização a partir do histórico de deformações aplicado no processo de compactação, e que seja capaz de prever as deformações, microestrutura e as propriedades mecânicas finais de um produto.

Um estudo detalhado do processo de compactação do PTFE foi realizado baseado em ensaios experimentais de compactação uniaxial confinada (ensaio oedométrico), ensaios de compactação hidrostática em prensa isostática, ensaios triaxiais verdadeiros em um dispositivo original, que possibilita a realização de ensaios verdadeiramente triaxiais para grandes deformações inclusive com trajetos não-proporcionais (e ensaios de compressão uniaxial utilizando técnicas de correlação de imagens para avaliação de parâmetros elásticos do material compactado, não detalhados neste texto). Os resultados obtidos dos ensaios experimentais possibilitaram a identificação dos parâmetros de um modelo elasto-plástico (Drucker-Prager/cap) para a simulação da compactação, que permitiu reproduzir o processo de compactação uniaxial confinada com boa aproximação quando comparado aos resultados obtidos experimentalmente, tanto para as deformações globais como para o carregamento aplicado. Para o exemplo de aplicação proposto (tubo fabricado por compactação uniaxial com duplo efeito) a simulação permitiu prever a distribuição dos vazios na peça compactada, que embora não quantificada experimentalmente, correspondeu no mínimo

qualitativamente ao observado na indústria.

A base resultante do estudo da compactação permitirá em trabalhos futuros a realização de ensaios triaxiais mais complexos, compreendendo a possibilidade da realização de outros trajetos de carregamentos não-proporcionais, com estado de tensões prescritos, sendo possível determinar experimentalmente a forma do domínio de elasticidade, além de investigar a regra da normalidade pela realização de trajetos de carregamento que, por exemplo, induzam uma componente de tensões puramente desviadora, a partir de diferentes estados de compressão hidrostática. Dessa forma, um modelo de comportamento elasto-plástico poderá ser melhor investigado, objetivando o desenvolvimento de ferramentas preditivas da distribuição espacial e orientação dos cristais e das cadeias da fase amorfa – a priori anisótropa – e da geometria dos vazios – a priori não esféricas –, a partir de carregamentos mecânicos aplicados durante a compactação. Além disso, por intermédio de um estudo experimental e teórico da viscosidade do material à diferentes níveis de compactação, poderá se estabelecer com precisão os limites da hipótese de se desprezar os efeitos viscosos do material dentro da gama de solicitações representativas dos processos industriais inseridos no contexto deste estudo.

O estudo do processo de sinterização compreendeu principalmente a realização de ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), medições de densidade pelo princípio de Arquimedes e ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isótipos e anisótipos com diferentes índices de vazios. No estudo da evolução da microestrutura durante a sinterização, através dos ensaios de DSC e medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes foi possível identificar os principais parâmetros da cinética de cristalização. Este estudo pode ser complementado por outros ensaios análogos com a finalidade de identificar parâmetros da cinética de fusão. O desenvolvimento de modelos para a descrição destas cinéticas será de fundamental importância para o desenvolvimento de um modelo completo de sinterização. Tais modelos, a priori, poderão ser baseados no modelo de Avrami, acoplando-se os fenômenos de germinação e crescimento, tanto para a cristalização como para a fusão. Quanto ao aspecto cinemático, os ensaios de dilatométrica em corpos-de-prova isótipos e anisótipos com diferentes índices de vazios possibilitaram a identificação dos diferentes mecanismos que compõe a deformação global de sinterização do PTFE, sendo composta por: uma deformação térmica reversível, uma deformação devido à alteração de cristalinidade, uma deformação devido ao fechamento

dos vazios pela coalescência dos grãos e uma deformação de recuperação. Tal identificação permitiu contemplar possíveis modelos para a representação destes diferentes fenômenos. Um modelo preliminar para previsão do índice de vazios após a sinterização foi proposto e aplicado a um caso real da indústria.

A base desenvolvida no estudo da sinterização poderá auxiliar na modelagem dos diferentes mecanismos de deformação identificados neste trabalho. Uma vez que as cinéticas de transformações de fases (fusão e cristalização) sejam conhecidas, a modelagem dos diferentes mecanismos poderá ser realizada, considerando algumas condições e observações bastante definidas com base nos resultados obtidos neste estudo, podendo-se citar:

- A deformação térmica reversível, constatada como sendo (an)isótropa no material a verde e isotropa no material após sinterização, deverá ser modelada através do acoplamento ao modelo de previsão da orientação e distribuição espacial da microestrutura, induzida no carregamento mecânico aplicado durante a compactação;
- A deformação devido à alteração do grau de cristalinidade pode ser modelada para o caso isotrópico, mas para se considerar a anisotropia, deverá ser modelada através do acoplamento ao modelo de previsão da orientação e distribuição espacial da microestrutura, induzida no carregamento mecânico aplicado durante a compactação;
- O caso isotrópico da deformação devido ao fechamento dos vazios foi modelado por um modelo fenomenológico, baseado em modelos que consideram as forças motrizes da coalescência dos grãos como sendo funções das tensões superficiais e do comportamento viscoso do material. No eventual caso anisotrópico, a modelagem será possível pelo acoplamento ao modelo de previsão da distribuição espacial e geometria dos vazios, que são induzidos no carregamento mecânico aplicado durante a compactação;
- A deformação de recuperação deverá ser modelada pelo acoplamento ao modelo de previsão da orientação e distribuição espacial da microestrutura, que são induzidos no carregamento mecânico aplicado durante a compactação.

Quanto à aplicação das ferramentas desenvolvidas neste estudo, os problemas simples tratados comprovam a viabilidade, tanto da metodologia proposta como da implantação dos modelos desenvolvidos em programas de elementos finitos. Assim, será possível de se realizar em trabalhos futuros, inicialmente uma validação das

simulações proporcionadas por estes modelos, verificando algumas hipóteses, destacando-se: a consideração do índice de vazios nulo para um determinado nível de compactação estabelecido e a desconsideração das tensões induzidas durante o processo de sinterização. Após a validação, a aplicação destas ferramentas numéricas poderão contribuir para a otimização e/ou desenvolvimento e implementação de novos processos de fabricação. Ainda, o desenvolvimento de um modelo completo capaz de prever as propriedades mecânicas será possível e necessitará de um estudo para a caracterização do comportamento do material sinterizado que tenha sido submetido à diferentes carregamentos mecânicos e térmicos nas etapas de compactação e sinterização.

Por fim, grande parte da metodologia desenvolvida neste trabalho para o estudo do material puro poderá ser aplicada para o estudo de pós de PTFE reforçados: ensaios experimentais realizados no contexto deste estudo mostram que estes aditivos ampliam determinados comportamentos anisotrópicos, porém sem adicionar novos mecanismos aos já identificados. Além disso, este estudo pode ser diretamente estendido para o estudo de outros polímeros com ultra alto peso molecular, que apresentam problemática análoga, como é o caso do UHMWPE.

5. REFERÊNCIAS

- ANDENA, L. ; RINK, M. ; POLASTRI, F. (2004), Simulation of PTFE sintering: thermal stresses and deformation behavior, *Polymer Engineering and Science*, v.44, n.7, p.1368-1378.
- ANDROSCH, R.; WUNDERLICH, B.; RADUSCH, H.J. (2005). Analysis of reversible melting in polytetrafluoroethylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.79, p.615-622.
- ARIAWAN, A. ; EBNEAJJAD, S. ; HATZIKIRIAKOS, S.G. (2001). Preforming behavior of polytetrafluoroethylene paste, *Powder Technology*, v.121, p.249-258.
- ARIAWAN, A. ; EBNEAJJAD, S. ; HATZIKIRIAKOS, S.G. (2002). Properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) paste extrudates, *Polymer Engineering and Science*, v.42, n.6, p.1247-1259.
- ASTM E1820 (1996). Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, American Society of Testing and Materials.
- ATHAS DATA BANK, 2007. Disponível em: <<http://athas.prz.rzeszow.pl/>>. Acesso em maio/07.
- AVRAMI, M. (1939). Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, v.7, n.12, p.1103-1112.
- AVRAMI, M. (1940). Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, v.8, n.2, p.212-224.
- AZH DAR B. ; STENBERG B. ; KARI, L. (2005). Development of a High-Velocity

Compaction process for polymer powders. *Polymer Testing*, v.24, p.909-919.

BASSETT, D.C. ; DAVITT, R. (1974). On crystallization phenomena in polytetrafluoroethylene. *Polymer*, v.15, p.721-728.

BELLEHUMEUR, C.T.; BISARIA, M.K.; VLACHOPOULOS, J. (1996). An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polymer Engineering and Science*, v.36, n.17, p.2198-2207.

BELLEHUMEUR, C.T.; KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, J. (1998). The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheologica Acta*, v.37, n.3, p.270-278.

BERGSTROM, J.S.; HILBERT JR, L.B. (2005). A constitutive model for predicting the large deformation thermomechanical behavior of fluoropolymers. *Mechanics of Materials*, v.37, p.899-913.

BIGG, D.M. (1977). A study of the effect of pressure, time, and temperature on high-pressure powder molding. *Polymer Engineering and Science*, v.17, n.9, p.691-699.

BONNET, J. (2004). Polymères fluorés. *Techniques de l'Ingénieur - AM3390*.

BROWN, E.N. ; DATTELBAUM, D.M. (2005). The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Polymer*, v.46, p.3056-3068.

BROWN, E.N.; RAE, P.J.; BRUCE ORLER E.; GRAY III, G.T.; DATTELBAUM, D.M. (2006). The effect of crystallinity on the fracture of polytetrafluoroethylene (PTFE). *Materials Science and Engineering C*, v.26, n.8, p.1338-1343.

BROWN, E.N.; TRUJILLO, C. P.; GRAY III, G.T.; RAE, P.J.; BOURNE, N. K. (2007). Soft recovery of polytetrafluoroethylene shocked through the crystalline phase II-III transition. *Journal of Applied Physics*, v.101, p.024916-1 – 024916-10.

BROWN, S. e ABOU-CHEIDID, G. (1994). Yield behavior of metal powder assemblages. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v.42, n.3 p.383-399.

CRAWFORD, R.J.; PAUL, D.W.; ADEEBNIA, Y. (1980). Microhardness and density

distributions in polymeric powder compacts. *European Polymer Journal*, v.16, p.401-405.

CRAWFORD, R.J.; PAUL, D.W. (1980). Radial and axial die pressures during solid phase compaction of polymeric powders. *European Polymer Journal*, v.17, p.1023-1028.

CRAWFORD, R.J. (1982). Effect of compaction rate during the cold forming of polymeric powders. *Polymer Engineering and Science*, v.22, n.5, p.300-306.

CRAWFORD, R.J. ; PAUL, D.W.; SPREVAK, D (1982). Solid phase compaction of polymeric powders: effects of compaction conditions on pressure and density variations. *Polymer*, v.23, p.123-128.

DAVIDSON, T.; GOUNDER, R. N.; WEBER D. K.; WECKER, S. M. A Perspective on Solid State Microstructure in Polytetrafluoroethylene, In: Hougham, G. G.; Cassidy, P. E.; Johns, K; Davidson, T. *Fluoropolymers 2 – Properties*, Capítulo 1. New York: Plenum Press, 1999, p.3-23.

DLUBEK, G.; SEN GUPTA, A.; PIONTECK, J; HÄSSLER, R.; KRAUSE-REHBERG, R.; KASPAR, H.; LOCHHAAS, K. H. (2005). Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study. *Polymer*, v. 46, p.6075-6089.

DRUCKER, D.C.; PRAGER, W. (1952). Soil mechanics and plastic analysis or limit design. *Quarterly of Applied Mathematics*, v.10, n.2, p.157-165.

EKONOL [200?] Produzido por Saint-Gobain. disponível em: <<http://www.coatingsolutions.saintgobain.com/Media/Documents/S0000000000000001005/Ekonol.PDF>>. Acesso em 10 jul/07.

ENDO, R. ; JOUNAI, K. ; UEHARA, H. ; KANAMOTO, T. ; PORTER, R.S. (1998). Uniaxial drawing of polytetrafluoroethylene virgin powder by extrusion plus cold tensile draw. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.36, p.255 - 2562.

- GAO, P.; CHEUNG, M.K.; LEUNG T.Y. (1996). Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent UHMWPE. *Polymer*, v.37, n.15, p.3265-3272.
- GELIN, J.C.; BARRIERE, T.; SONG, J. (2007) Processing defects and resulting mechanical properties after metal injection molding, 5th International Conference on Materials Processing Defects, Ithaca (NY), USA.
- GU, C.; KIM, M.; ANAND, L. (2001). Constitutive equations for metal powders: Application to powder forming processes. *International Journal of Plasticity*, v.17, n.2, p.147-209.
- HAMBIR, S. S.; JOG, J. P.; NADKARNI, V. M. (1994) Strength development in powder processing of poly(tetrafluoroethylene), *Polymer Engineering and Science*,v.34, n.13, p. 1065-1069.
- HAMBIR, S.S. ; JOG, J. P. (2000). Sintering of ultra high weight polyethylene, *Bulletin of Materials Science*, v.23, n.3, p.221-226.
- HARTMANN, B. e HAQUE, M.A. (1985a). Equation of state for polymer liquids. *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, n.4, p.1553-1563.
- HARTMANN, B. e HAQUE, M.A. (1985b). Equation of state for polymer solids. *Journal of Applied Physics*, v.58, n.8, p.2831-2836.
- HIBBITT, KARLSSON e SORENSEN. (2000). ABAQUS user's Manual-Version 6.1, v.2.
- HOECHST, (1977). HOSTAFLON (documento técnico da Hoechst Plastics).
- HOFFMAN, J.D.; WEEKS, J. J. (1962). Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v.66A , n.1, p.13-28.
- JAHIER, D. (1992). Le PTFE (polytétrafluoroéthylène) : présentation et applications. Publications CETIM, 102p.

- JAMES, M. B.; NEWTON, J. M. (1983) The determination of the coefficient of dynamic friction of organic powder compacts on steel. *Powder Technology*, v. 34, n.1, p. 29-37.
- JOG, J.P; NATH, K.R.; NADKARNI, V.M. (1994). Solid-state processing of poly (tetrafluoroethylene): simulation of sintering cycle. *International journal of materials and product technology*, v.9, n.1-3, p. 155-169.
- JOYCE, P.J.; JOYCE, J.A. (2004). Evaluation of the fracture toughness properties of polytetrafluoroethylene. *International Journal of Fracture*, v.127, p.361-385.
- LEMAITRE, J.; CHABOCHE, J.L. *Mécanique des Matériaux Solides*, 2^a edição, Paris: Dunod, 2001. 544p. (versão em inglês: *Mechanics of solid materials*, Cambridge University Press, 1990. 556 p.)
- NAKAMURA, K.; WATANABE, T.; KATAYAMA, K.; AMANO, T. (1972) Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v.16, p.1077.
- NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANO, T. (1973) Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition *Journal of Applied Polymer Science*, v.17, p.1031
- OCHOA, I.; HATZIKIRIAKOS, S.G. (2004). Polytetrafluoroethylene paste preforming: viscosity and surface tension effects. *Powder Technology*, v.146, p.73-83.
- OKUYAMA, H.; KANAMOTO, T.; PORTER, R.S. (1994). Solid-state deformation of polytetrafluoroethylene powder. *Journal of Materials Science*, v.29, p. 6485–6494.
- OLEVSKY, E. A. (1998) Theory of Sintering: from discrete to continuum. *Materials Science and Engineering*, R23, p.41-100.
- OZAWA, T. (1971) Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, v.12, p.150.
- PARASNIS, N.C.; RAMANI, K. (1998). Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.9, p.165-172.

- PATIL, P.D.; FENG, J.J.; HATZIKIRIAKOS, S.G. (2006). Constitutive modeling and flow simulation of polytetrafluoroethylene (PTFE) paste extrusion. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v.139, p.44–53.
- PEARCE, J. A. (1971) A New Triaxial Apparatus, In: R.H.G. Parry, *Stress-Strain Behaviour of Soils (Proceedings of the Roscoe Memorial Symposium)*, Henley-on-Thames, G. T. Foulis and Co., p. 330-339.
- PIORKOWSKA, E; GALESKI, A; HAUDIN, J-M. (2006) Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions. *Progress in Polymer Science*. v.31, n.6, pp.549-575.
- POMPE, G.; LAPPAN, U.; HÄUßLER, L. (2002) Analysis of the influence of the polymerisation degree on the thermal properties of irradiation-modified poly(tetrafluoroethylene). *Thermochimica Acta*, v.391, p.257-269.
- PRICE, D. M. ; JARRATT, M. (2002). Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites. *Thermochimica Acta*, v.392-393, p.231–236.
- PUCCIARIELLO, R.; VILLANI, V. (2004) Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene) by temperature modulated calorimetry. *Polymer*, v.45, p.2031–2039.
- RAE, P.J.; DATTELBAUM, D.M. (2004). The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression. *Polymer*, v. 45, p. 7615-7625.
- RAE, P.J.; BROWN, E.N. (2005). The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in tension. *Polymer*, v. 46, p. 8128-8140.
- RODGERS, P.A. (1993). Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. v.48, n.6, p.1061-1080.
- SAUER, B. B.; AVAKIAN, P.; STARKWEATHER JR, H. W. (1996). Cooperative relaxations in semicrystalline fluoropolymers studied by thermally stimulated currents and ac dielectric, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.34, p.517-526.

- SCRIBBEN, E.; EBERLE, A.P.R.; BAIRD, D.G. (2005). Viscoelastic coalescence of thermotropic liquid crystalline polymers: The role of transient rheology. *Journal of Rheology*, v.49, n.6, p.1159-1175.
- SCRIBBEN, E.; BAIRD, D.G.; WAPPEROM, P. (2006). The role of transient rheology in polymeric sintering. *Rheologica Acta*, v.45, n.6, p.825-839.
- SHIMA, S.; MIMURA, K. (1986). Densification behaviour of ceramic powder. *International Journal of Mechanical Sciences*, v.28, n.1, p.53-59.
- SIMHA, R. e SOMCYNSKY, T. (1969). On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids. *Macromolecules*, v.2, n.4, p.342-350.
- SOMCYNSKY, T.; SIMHA, R. (1971). Hole theory of liquids and glass transition. *Journal of Applied Physics*, v.42, n.12, p.4545-4548.
- STARKWEATHER JR, H. W. e WU, S. (1989). Molecular weight distribution in polymers of tetrafluoroethylene. *Polymer*, v.30, p.1669-1674.
- SUN, H.; COOKE, R.S.; BATES, W. D.; WYNNE, K. J. (2005). Supercritical CO₂ processing and annealing of polytetrafluoroethylene (PTFE) and modified PTFE for enhancement of crystallinity and creep resistance. *Polymer*, v.46, p.8872–8882.
- TERVOORT, T. A.; VISJAGER, J. F.; SMITH, P. (2002). Melt-processable poly(tetrafluoroethylene) – compounding, fillers and dyes. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 114, p. 133-137.
- TRUSS, R.W.; HAN, K.S.; WALLACE, J.F.; GEIL, P.H. (1980). Cold compaction molding of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, v.20, n.11, p.747-755.
- UTRACKI, L.A. e SIMHA, R. (2001). Analytical Representation of Solutions to Lattice-Hole Theory. *Macromolecular Theory and Simulation*. v.10, p.17-24.
- VAN KREVELEN, D.W. (1990). *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction*

from Additive Group Contributions. 3th ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.

WU, J.J.; BUCKLEY, C.P.; O'CONNOR, J.J. (2002). Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions, *Biomaterials*, v.23, p. 3773-3783.

YAMAGUCHI, K.; TAKACHI, M.; HIRAKAWA, S. (1994). Deformation behavior of polytetrafluoroethylene films under tensile stress at various temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, v.54, n.11, p.1625-1630.

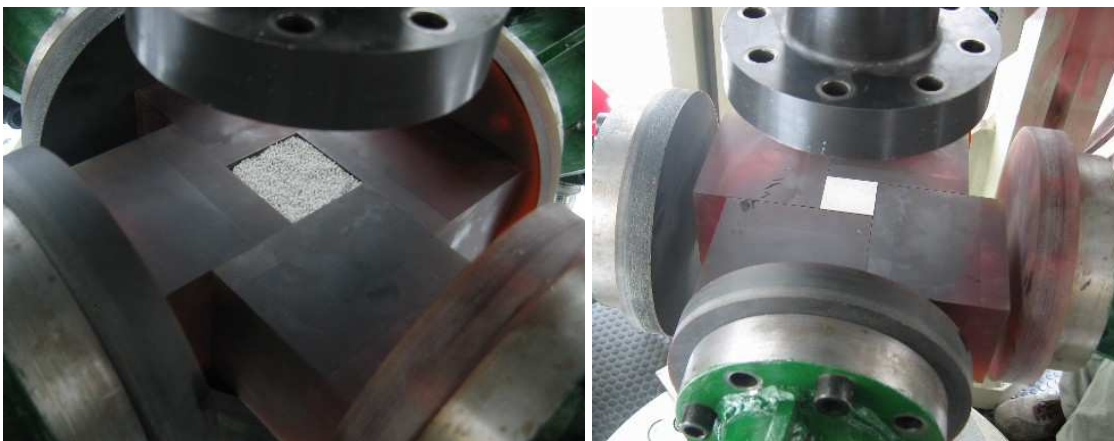
ZOLLER, P. (1978). The Specific Volume of Poly(tetrafluoroethylene) as a Function of Temperature (30° – 372°C) and Pressure (0 – 2000 kg/cm²). *Journal of Applied Polymer Science*, v.22, p.631-641.

**APÊNDICE A - PROTÓTIPO E ENSAIOS DE VALIDAÇÃO DO DISPOSITIVO
DE COMPACTAÇÃO TRIAXIAL**

PROTÓTIPO E ENSAIOS DE VALIDAÇÃO DO DISPOSITIVO DE COMPACTAÇÃO TRIAXIAL

Pela própria concepção do projeto do dispositivo de compactação triaxial desenvolvido neste trabalho, os blocos devem permanecer em contato graças aos esforços de atrito entre bloco/bloco, bloco/atuador e bloco/suporte. No entanto, nos primeiros instantes de um ensaio as forças de reação proporcionadas pelo material em pó confinado no interior dos blocos são desprezíveis. Algumas preocupações quanto à estabilidade inicial dos blocos e a possibilidade da infiltração de grãos do material entre os blocos motivou a realização de ensaios preliminares. Para isso um protótipo de baixo custo foi confeccionado em resina epoxi no Laboratório de Máquinas Ferramentas (LAMAFAE) da EESC. Ensaios preliminares foram realizados na prensa triaxial do LMT-Cachan, e foi possível avaliar a estabilidade dos blocos e o projeto do suporte. Nas Figuras 98 e 99 são mostradas fotos dos ensaios preliminares, com carregamentos biaxial e triaxial, respectivamente.

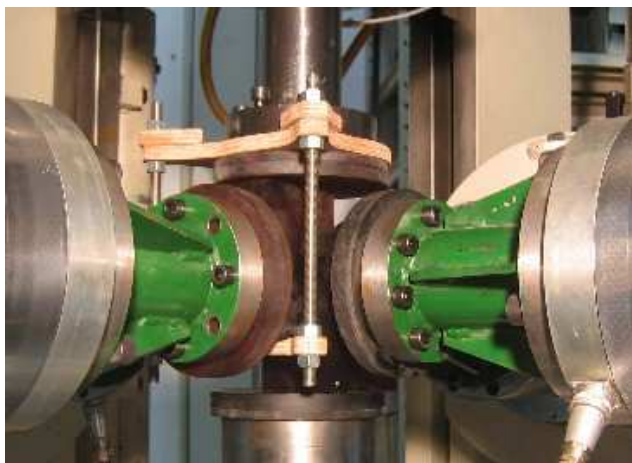
O nível de compactação exigido para o estudo não pôde ser alcançado devido à baixa resistência dos blocos, mas no aspecto mecânico e cinemático a funcionalidade do dispositivo foi validada.



(a) posicionamento inicial no qual o atuador superior entrará em contato com os blocos horizontais para confinar o pó polimérico na direção vertical

(b) sistema após compactação e recuo dos atuadores – nota-se a boa funcionalidade do dispositivo e a amostra do material compactado

Figura 98 - Ensaio preliminar biaxial com o protótipo do dispositivo



(a) posicionamento inicial para a realização do ensaio triaxial. Um protótipo do suporte foi confeccionado em madeira



(b) sistema após compactação e recuo dos atuadores – nota-se a boa funcionalidade do dispositivo e a amostra do material compactado nas três direções

Figura 99 - Ensaio preliminar triaxial com o protótipo do dispositivo

**APÊNDICE B - CONFIGURAÇÃO FINAL DO DISPOSITIVO DE
COMPACTAÇÃO TRIAXIAL**

CONFIGURAÇÃO FINAL DO DISPOSITIVO DE COMPACTAÇÃO TRIAXIAL

A seguir são detalhados nas Figuras de 100 à 103 todas as partes do dispositivo desenvolvido.

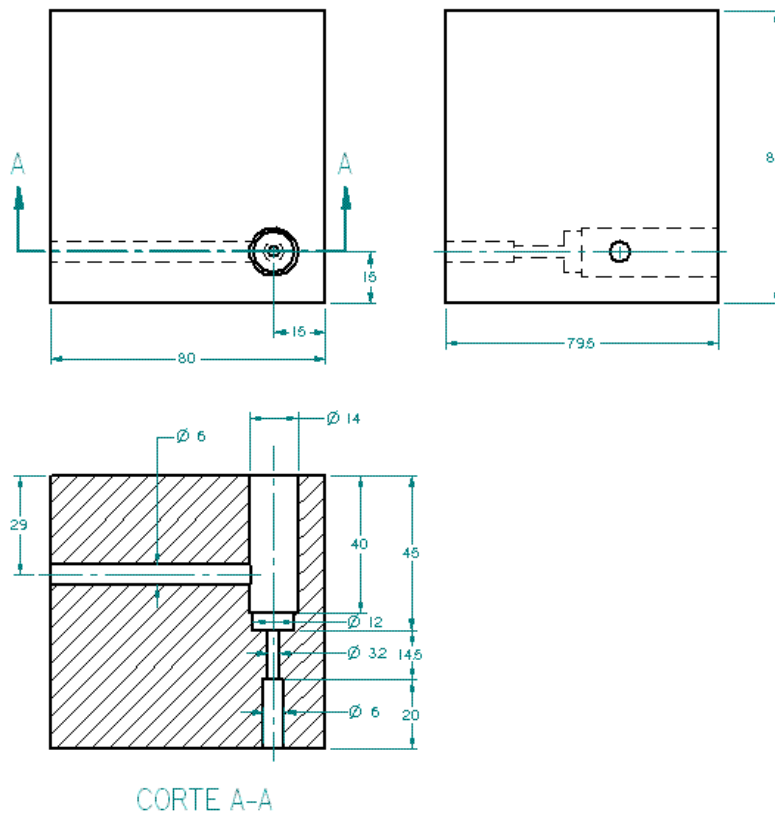


Figura 100 - Desenho detalhado dos blocos AB1 e AB2

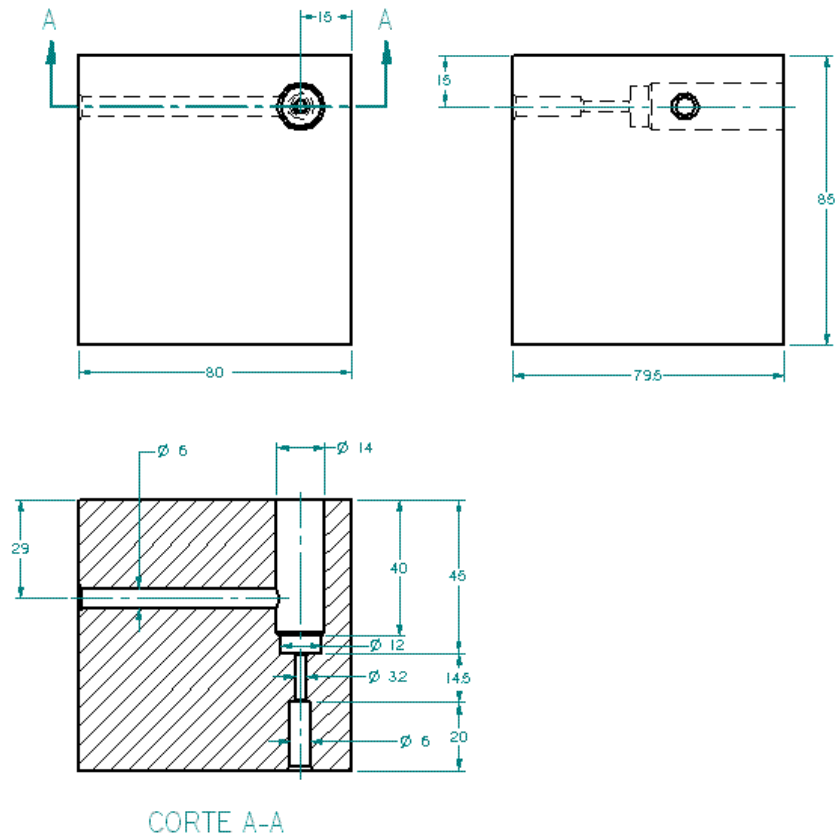


Figura 101 - Desenho detalhado dos blocos CD1 e CD2

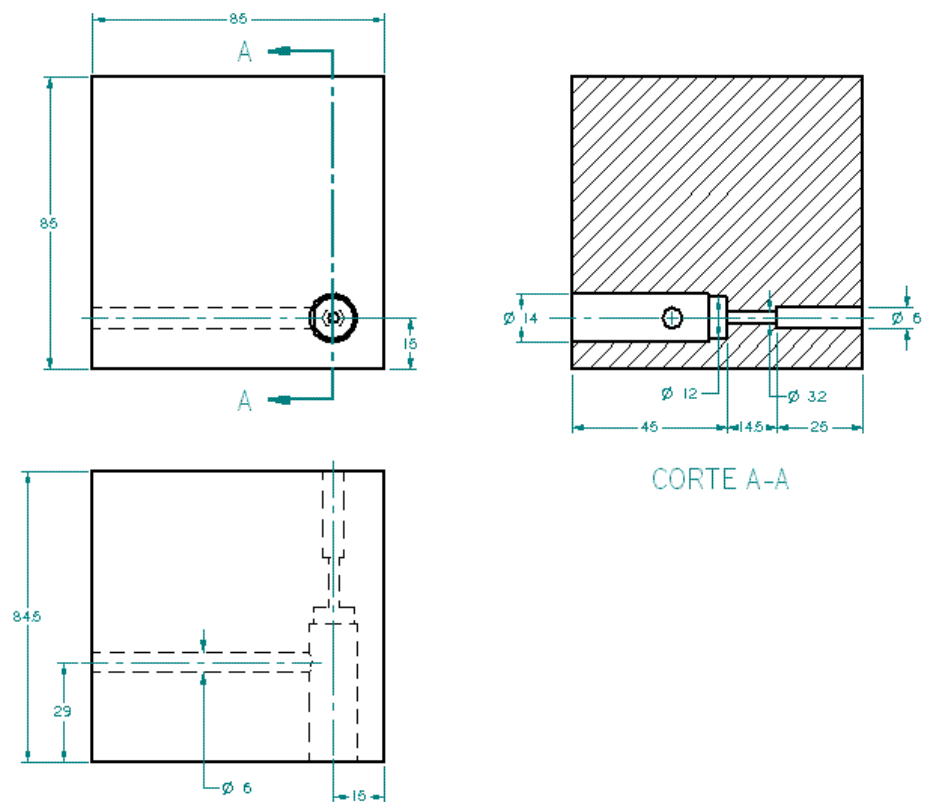


Figura 102 - Desenho detalhado do bloco CD3 (vertical superior)

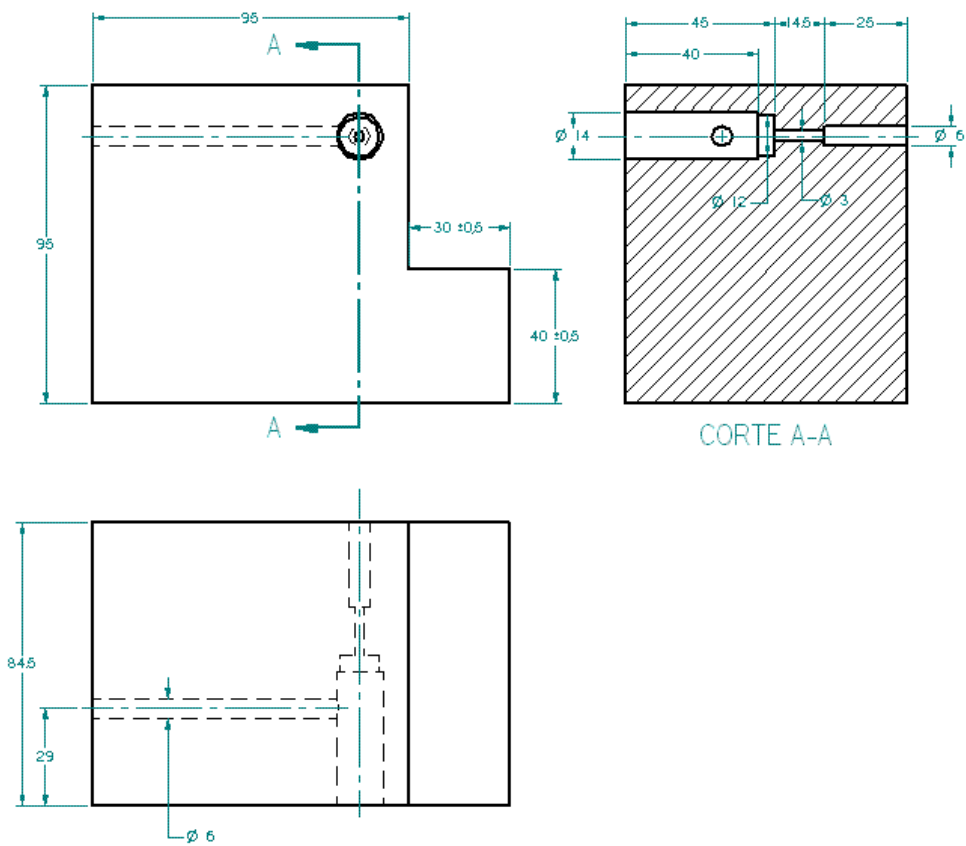


Figura 103 - Desenho detalhado do bloco AB3 (vertical inferior)

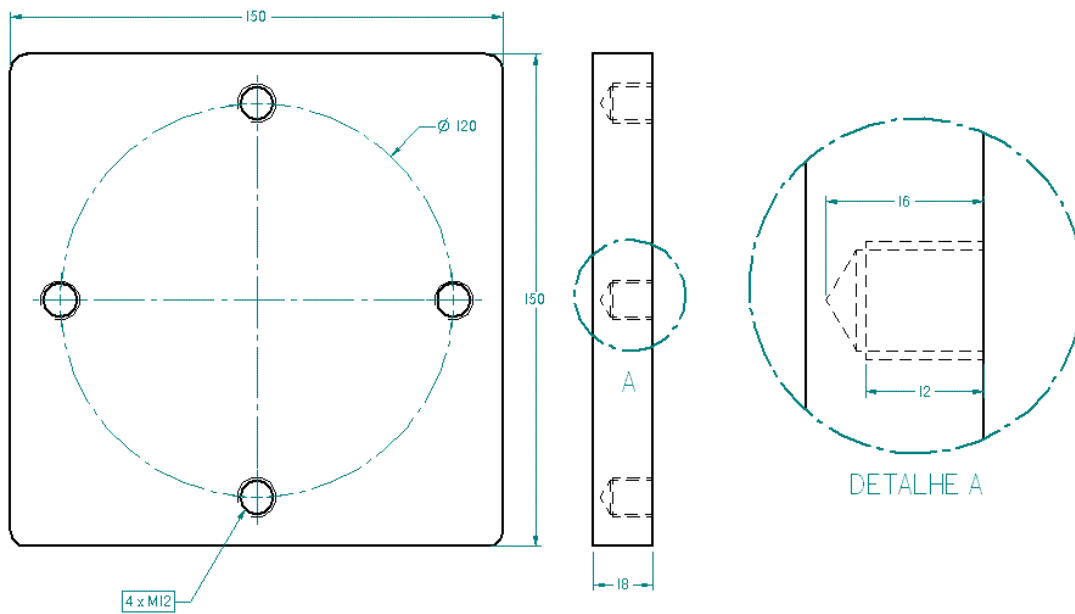


Figura 104 - Desenho detalhado das placas fixadas nas extremidades dos atuadores AB1, AB2, CD1, CD2 e AB3

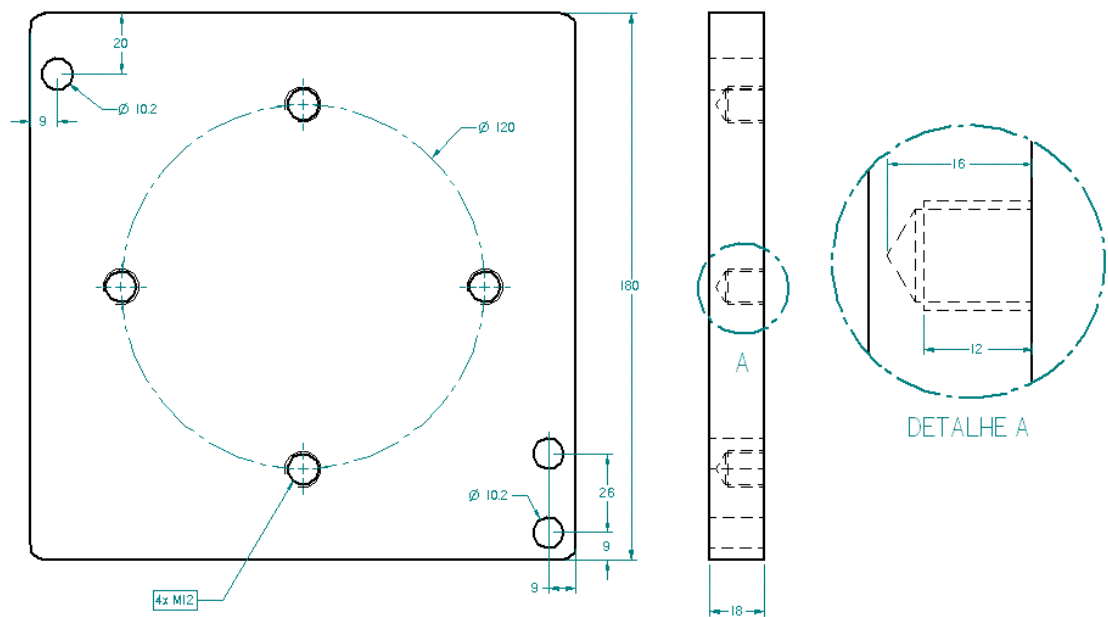


Figura 105 - Desenho detalhado da placa fixada na extremidade do atuador CD3 (vertical superior) que sustenta o suporte dos blocos CD1, CD2 e CD3

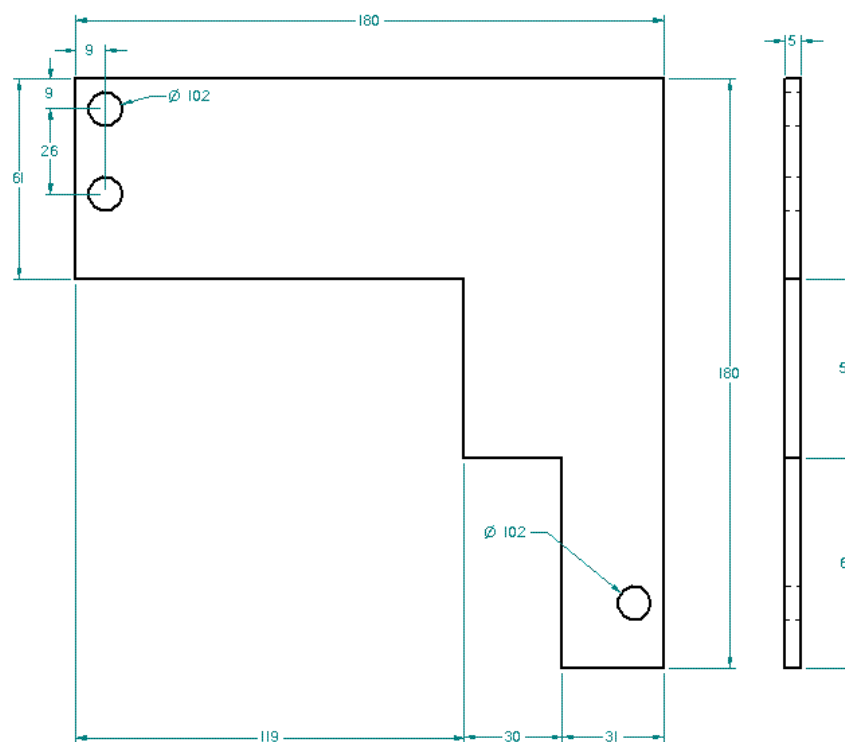


Figura 106 - Desenho detalhado do suporte para a sustentação dos blocos CD1, CD2 e CD3

**APÊNDICE C – ANÁLISE DA HOMOGENEIDADE DO CORPO-DE-PROVA
PARA ENSAIOS DE DILATOMETRIA**

ANÁLISE DA HOMOGENEIDADE DO CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIOS DE DILATOMETRIA

As dimensões do corpo-de-prova foram obtidas de modo a se minimizar os erros de medições durante as análises térmicas. Se por um lado as dimensões devem ser as máximas possíveis para diminuir os erros no cálculo das deformações, por outro lado as dimensões devem ser limitadas não somente pelas dimensões da cavidade do dilatômetro bem como para garantir uma homogeneidade de temperaturas no corpo-de-prova. O gradiente de temperaturas no corpo-de-prova deve ser suficientemente pequeno para que se obtenha um estado de deformação homogêneo.

A diferença máxima aceitável de temperatura entre dois pontos do corpo-de-prova será estudada a partir do coeficiente de dilatação térmica linear do PTFE, mostrado na Figura 107 em função da temperatura. Os dois picos a 19 °C e a 30 °C correspondem as mudanças de fase no estado sólido conforme mostrado na Figura 2 (página 33).

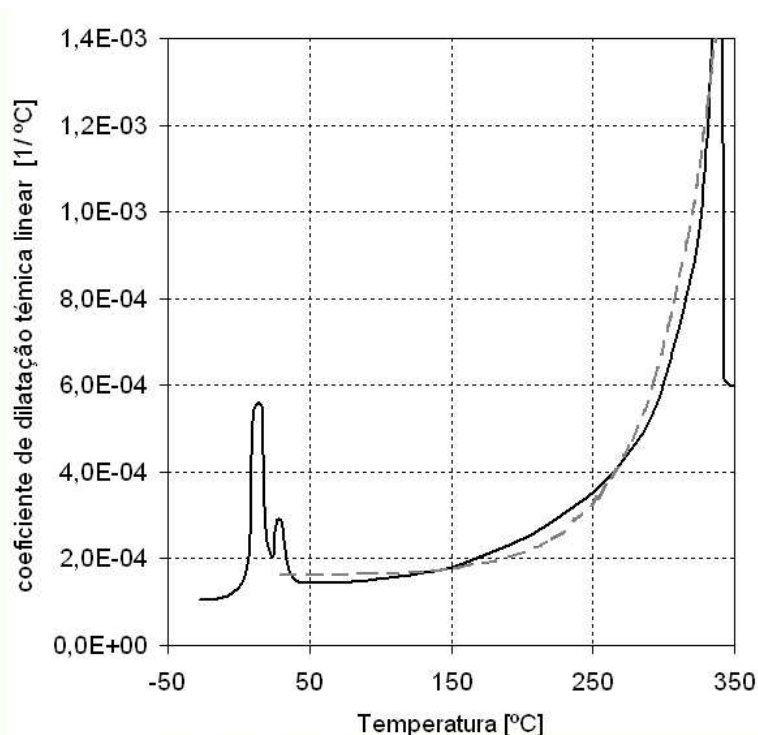


Figura 107 - Coeficiente de dilatação térmica linear do PTFE em função da temperatura (HOECHST, 1977) – a curva tracejada é um ajuste realizado entre as temperaturas de 30 a 340 °C

Ignorando as flutuações do coeficiente de dilatação nas temperaturas de 19 °C e

30 °C a curva da Figura 107 pode ser ajustada entre as temperaturas de 30 a 340 °C pela eq.(51) na qual obtém - se os valores: $\alpha_0 = 1,6 \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$, $a = 5,2 \times 10^{-7} [\text{K}^{-1}]$ e $b = 2,31 \times 10^{-2} [\text{K}^{-1}]$ e define-se o coeficiente de dilatação térmica tangente $\alpha_t(T)$ em função da temperatura.

$$\alpha_t(T) = \alpha_0 + a \exp(bT) \quad (51)$$

A deformação linear térmica $\varepsilon^{\text{th}}(T)$ (razão da variação do comprimento pelo comprimento inicial) pode ser definida como a integral do coeficiente de dilatação térmica tangente como mostrado na eq.(52).

$$\varepsilon^{\text{th}}(T) = \int \alpha_t(T) dT = \alpha_0 T + \frac{a \exp(bT)}{b} + C \quad (52)$$

A constante C pode ser obtida definindo-se uma temperatura de referência T_{ref} na qual a deformação térmica é nula e a eq.(52) pode ser reescrita na eq.(53).

$$\varepsilon^{\text{th}}(T) = \alpha_0 T + \frac{a \exp(bT)}{b} - \left(\alpha_0 T_{\text{ref}} + \frac{a \exp(bT_{\text{ref}})}{b} \right) \quad (53)$$

Assim, na eq.(54) é definida uma expressão para se avaliar o erro na medição das deformações causado por uma diferença de temperatura δT entre um ponto na superfície e outro no centro do corpo-de-prova.

$$\text{err}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_s^{\text{th}}(T) - \varepsilon_c^{\text{th}}(T - \delta T)}{\varepsilon_s^{\text{th}}(T)} \quad (54)$$

sendo que $\varepsilon_s^{\text{th}}(T)$ é a deformação de um ponto na superfície do corpo-de-prova com temperatura T e $\varepsilon_c^{\text{th}}(T - \delta T)$ é a deformação do ponto central do corpo-de-prova com temperatura $T - \delta T$. Na Figura 108 são traçados os valores da variável $\text{err}(\varepsilon)$ em função da temperatura para diferentes valores de δT adotando-se uma temperatura de referência $T_{\text{ref}} = 30^\circ\text{C}$.

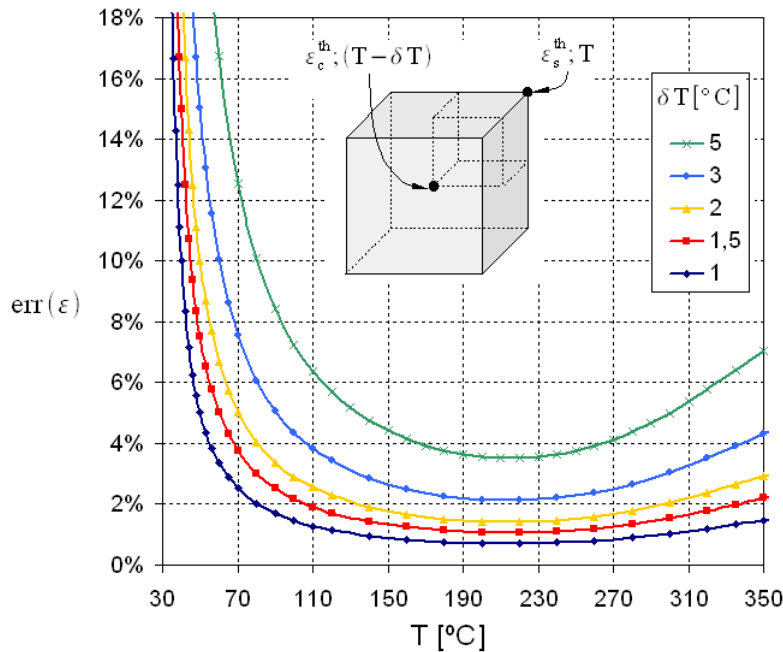


Figura 108 - Erro na medição das deformações entre um ponto na superfície e outro no centro do corpo-de-prova $\text{err}(\varepsilon)$ em função da temperatura para diferentes valores de δT

Nota-se que o valor do erro cresce rapidamente para temperaturas próximas à temperatura de referência (30°C). Isto acontece pelo fato de o valor de δT ser da mesma ordem de grandeza de $T - T_{\text{ref}}$. Na prática tal efeito é diminuído pois é necessário um determinado tempo para se gerar um gradiente de temperatura no corpo-de-prova. Se o erro máximo aceitável na medida das deformações for definido como sendo da ordem de 5% a máxima diferença de temperaturas aceitável no corpo-de-prova pode ser considerada como sendo de 1,5 °C.

Adotando-se valores para L_2 e L_3 (Figura 77) próximos ao máximo permitido pelo aparelho, ou seja 8 mm, análises pelo método dos elementos finitos foram realizadas para se estimar o gradiente de temperaturas para um corpo-de-prova cúbico com aresta de 8 mm. O modelo geométrico utilizado na análise é mostrado na Figura 109 e devido à simetria do problema somente 1/8 parte do cubo foi modelada. Como o forno do dilatômetro é tubular, foi considerada a situação na qual o corpo-de-prova recebe calor somente nas suas faces laterais. Deve se frisar que tal simplificação é feita sabendo-se que se trata de uma situação mais crítica que a real, causando um gradiente de temperaturas maior.

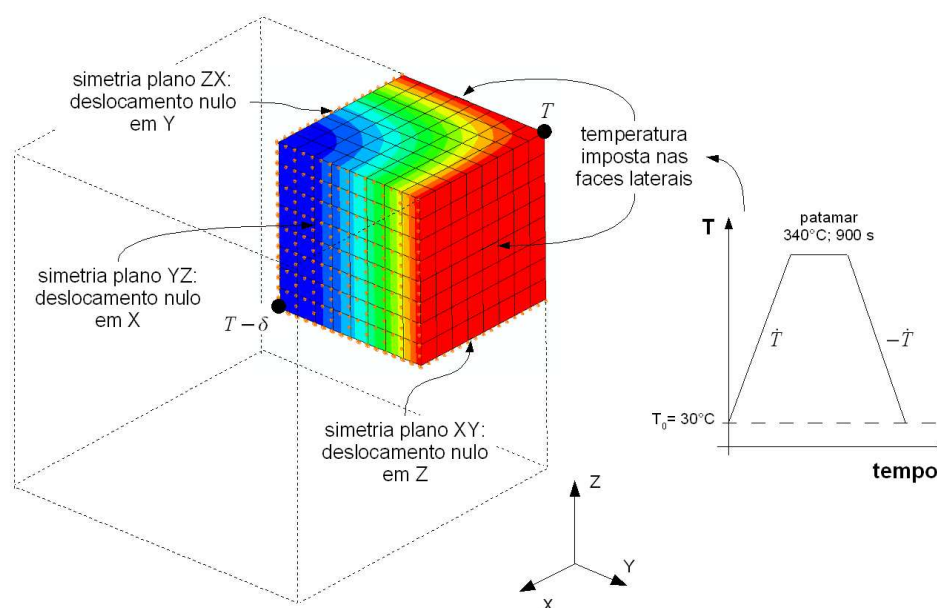


Figura 109 - Modelo utilizado na análise térmica por elementos finitos do corpo-de-prova para ensaios de dilatométrica – os isovalores representam o gradiente de temperaturas num dado instante do tratamento térmico

As propriedades térmicas utilizadas na análise foram obtidas da literatura e são apresentadas na Tabela 9. Embora saiba-se que as propriedades térmicas são dependentes da temperatura, adotou-se valores constantes.

Tabela 9 - Propriedades do PTFE para análise térmica

referência	k condutividade [W m ⁻¹ °C ⁻¹]	c Calor específico [J kg ⁻¹ °C ⁻¹]
BONNET, 2004	0,25 (à 35°C)	-
JAHIER, 1992	0,24	-
ANDENA, 2004	0,27 (à 35°C)	1050 (à 100°C)
adotado	0,24	1050

Na Figura 110 são mostrados os resultados obtidos na análise por elementos finitos para diferentes velocidades de aquecimento e resfriamento. As velocidades de aquecimento e resfriamento usualmente utilizadas na indústria não ultrapassam o valor de 2 °C/min. Tal velocidade representaria um valor de δT máximo da ordem de 1,5 °C o que equivale a um erro na medição das deformações $\text{err}(\epsilon)$ máximo de 5% se considerando o intervalo de temperaturas de 60 a 340 °C (Figura 108).

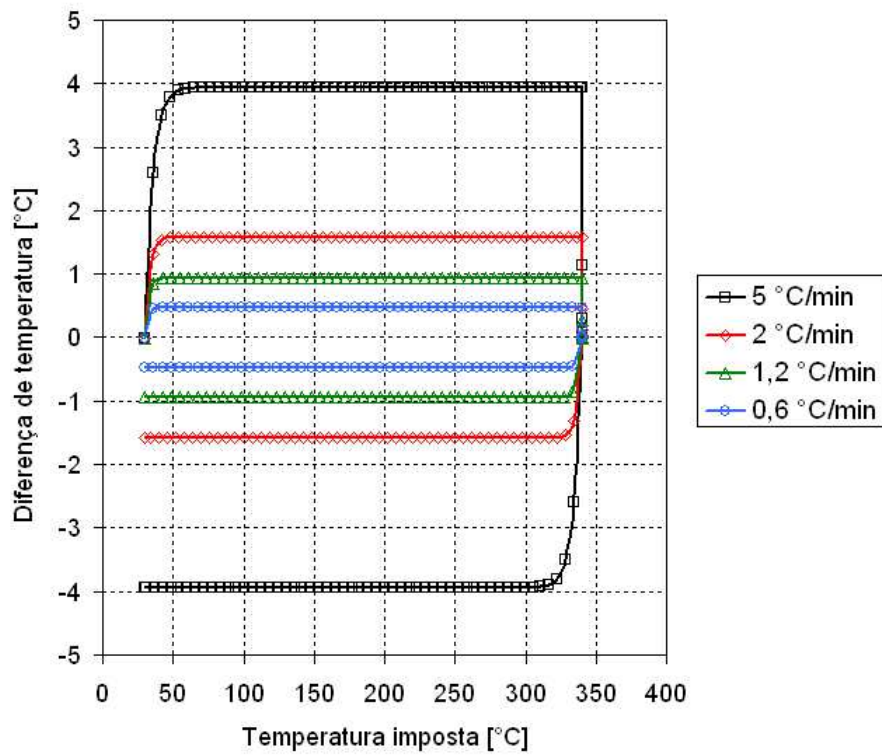


Figura 110 - Diferenças de temperatura δT entre o nó externo e o nó central do corpo-de-prova para diferentes velocidades de aquecimento e resfriamento

**APÊNDICE D – CALIBRAÇÃO DO APARELHO PARA ENSAIOS DE
DILATOMETRIA E DSC - SETARAM - SETSYS 16/18**

CALIBRAÇÃO DO APARELHO PARA ENSAIOS DE DILATOMETRIA E DSC -
SETARAM - SETSYS 16/18

Para uma melhor qualidade quantitativa dos ensaios de sinterização o dilatômetro foi calibrado através da temperatura de fusão de três metais com alta pureza: chumbo, estanho e índio, cujas temperaturas de fusão são de 327,5 °C, 232 °C e 157 °C, respectivamente. Foram realizados ensaios com quatro diferentes velocidades (5 °C/min, 1 °C/min, 0,5 °C/min e 0,1 °C/min). A eq. 55 relaciona a temperatura corrigida T^{corr} com a temperatura medida pelo aparelho T^{apar} ,

$$T^{corr} = T^{apar} + f^{corr} \quad (55)$$

sendo que f^{corr} é o fator de correção dado pelo polinômio da eq. 56,

$$f^{corr} = B_0 + B_1 T^{apar} + B_2 R + B_3 R^2 \quad (56)$$

sendo que R é a velocidade em °C/min. Os valores ajustados para os coeficientes foram $B_0 = -3,283$ [°C]; $B_1 = -2,482 \times 10^{-2}$; $B_2 = 7,246 \times 10^{-1}$ [min] e $B_3 = -1,698 \times 10^{-2}$ [min²/°C].