

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

CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DAS
DEFORMAÇÕES INDUZIDAS NA FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DO PTFE

Vinicius Fiocco Sciuti

São Carlos

2016

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

CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DAS
DEFORMAÇÕES INDUZIDAS NA FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DO PTFE

Vinicius Fiocco Sciuti

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

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr. Rodrigo Bresciani Canto

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2016

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

S419c Sciuti, Vinicius Fiocco
Caracterização experimental e simulação
computacional das deformações induzidas na fusão e
cristalização do PTFE / Vinicius Fiocco Sciuti. --
São Carlos : UFSCar, 2016.
101 p.

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

1. Fusão e cristalização do PTFE. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos amigos que conheci em São Carlos.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2013).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vinicius Fiocco Sciuti, realizada em 07/03/2016:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Profá. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Ricardo Afonso Angélico
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Bresciani Canto pela orientação, pela inspiradora criatividade e exemplar dedicação com todos os alunos.

Agradeço ao Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto pela orientação e pelas valiosas lições que carregarei por toda a vida acadêmica.

Agradeço ao Prof. Dr. Wilson Nunes dos Santos por disponibilizar seu laboratório, materiais e vários equipamentos que permitiram a execução deste trabalho.

Agradeço aos professores Ricardo Angélico e Nicolas Schmitt pelas sugestões durante o trabalho.

Agradeço ao técnico Lorival pelo auxílio na execução das análises de DSC e aos demais técnicos que contribuíram com suas imensas experiências para a realização deste trabalho. Agradeço também à equipe do PPGCEM, em especial ao Geraldo, Marcelo e Fernando, sempre prestativos para resolver os assuntos burocráticos do mestrado.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Simulação Computacional (LSC-DEMs): Caiuã, Bruno, Fernanda, Rafael Vargas, Otávio, Filipe, Antônio, Rafael Saracura que contribuíram com as discussões mais técnicas e/ou mais divertidas.

Minha gratidão a todos os amigos: Alessandra, Thomas, Leandro, Renato, Patrícia, Ricardo, Mariane e amigos do Taekwondo da Academia Sport Winner, pelos momentos de descontração e gargalhadas mesmo durante as fases mais conturbadas.

Agradeço de forma especial aos meus pais, Donizetti e Rita, cujo apoio, incentivo e amor incondicional sempre foram as maiores certezas da minha vida. Agradeço ao meu amado irmão Lucas pela convivência diária com uma presença sempre generosa e simpática. Agradeço também ao meu querido avô, Sr. Orlando Fiocco, por me ensinar que a dedicação é sempre reconhecida e respeitada.

Agradeço à Thaine Robeldo que surgiu na minha vida nos últimos meses deste mestrado emprestando forças quando as minhas ameaçavam faltar.

RESUMO

O politetrafluoretileno (PTFE) possui excelentes propriedades como alta resistência química, alta capacidade de isolamento térmico e elevada gama de temperaturas de serviço. A elevada viscosidade do PTFE no estado fundido inviabiliza seu processamento por extrusão e injeção, portanto, recorre-se às rotas de fabricação não tradicionais para polímeros como a prensagem a frio seguida da sinterização do pó (ou dos pellets) do PTFE. Como o PTFE é um mau condutor de calor, podem surgir trincas na peça devido aos gradientes de deformação ocasionados pela distribuição heterogênea de temperatura durante a sinterização. Isso causaria grandes prejuízos à indústria transformadora ao se considerar o custo da matéria prima (10 US\$ kg⁻¹) e sua densidade (2,2 g cm⁻³), o que justifica estudos acerca do processo de sinterização. Os principais mecanismos que causam deformações permanentes são a variação do grau de cristalinidade, a qual depende das cinéticas de fusão, cristalização e degradação do PTFE, e o fechamento de vazios provenientes da prensagem. Estes mecanismos fazem com que a modelagem satisfatória da sinterização do PTFE não seja simples. O objetivo deste trabalho é caracterizar experimentalmente as deformações atribuídas à variação do grau de cristalinidade e desenvolver um modelo computacional contendo este mecanismo para a sinterização de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática a frio. Foi desenvolvido um aparato para ensaios de dilatométrica óptica assistida pela técnica de Correlação de Imagens Digitais, que foi utilizado para a caracterização dos volumes específicos das fases amorfa e cristalina do PTFE em função da temperatura e do grau de cristalinidade durante a sinterização. O modelo numérico foi implementado utilizando a sub-rotina UEXPAN do software AbaqusTM e suas variáveis foram obtidas da literatura e/ou caracterizadas experimentalmente. As potencialidades do modelo foram avaliadas em ensaio com gradiente térmico induzido e os valores provenientes da simulação mostraram boa correspondência com os experimentais, indicando que a implementação foi satisfatória dentro das simplificações utilizadas. Como perspectivas, destacam-se a sofisticação do modelo pela implementação do mecanismo de fechamento de vazios e das cinéticas de fusão e cristalização, bem como obtenção de propriedades do material que não foram encontradas na literatura para o intervalo de temperaturas do processo.

EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION AND COMPUTER SIMULATION OF THE STRAINS INDUCED BY THE MELTING AND CRYSTALLIZATION OF PTFE

ABSTRACT

Polytetrafluoroethylene (PTFE) has excellent properties such as chemical inertness and useful mechanical properties at high and low temperatures. After melt, the PTFE viscosity is so high that the extrusion and injection processing are impracticable. Alternatively, the PTFE powder is cold pressed and sintered. During the sintering, heterogeneous temperature distributions may occur because of the low thermal conductivity of PTFE and induce thermal stresses. Cracks will be initiated if such stresses exceed the failure one. Considering the raw material cost (10 US\$ kg⁻¹) and its density (2,2 g cm⁻³) cracks in the sintered PTFE may cause financial losses for the manufacturing industry, which justifies the studies about this process. The main mechanisms that cause permanent strains are the crystallinity change and the closure of voids from the pressing, which makes the satisfactory modeling of the PTFE sintering be complex. This work aims to characterize the strains assigned to the crystallinity changes and develop a computational model with such mechanism concerning the sintering of PTFE parts shaped by cold pressing. An experimental apparatus for the application of optical dilatometry assisted by Digital Image Correlation (DIC) was developed and used to estimate the specific volume of the amorphous and crystalline phases during sintering. The model was implemented using the UEXPAN AbaqusTM sub routine and model's variables were obtained from literature and / or experimentally characterized. The model was validated by an experiment with thermal gradient induced strains in a PTFE specimen and the simulation results showed good correspondence with the DIC ones. For future works, it is suggested the improvement of the model implementing the void closure mechanism and the melting and crystallization kinetics, hence, the characterization of material properties in the temperature range of the process.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DESTA DISSERTAÇÃO

- Sciuti, V. F.; Angélico, R. A. ; Bose Filho, W. W. ; Schmitt, N. ; Canto, R. B. . Identificação dos parâmetros de um modelo de comportamento mecânico para o PTFE sob -10 °C assistida pela técnica de correlação de imagens digitais e por métodos de otimização. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. 21 CBECiMat, 2014. p. 7109.
- Montilha, F. S. ; Sciuti, V. F. ; Schmitt, N. ; Canto, R. B. ; Bose Filho, W. W. Análise da aplicação do método da normalização linear da carga para identificação de curvas j-r e da tenacidade à fratura do politetrafluoretileno (PTFE). In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. 21 CBECiMat, 2014. p. 7141
- Strabelli, P. G. ; Sciuti, V. F. ; Montilha, F. S. ; Canto, L. B. ; Canto, R. B. Influência de variáveis de sinterização na microestrutura de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática. *Polímeros (São Carlos. Online)*, v. 24, p. 612-619, 2014. DOI: 10.1590/0104-1428.1660

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Estrutura e propriedades do PTFE	5
2.2 Estimativa do grau de cristalinidade (χ)	10
2.3 Cinética de transformações heterogêneas	10
2.4 Modelos para a descrição da cristalização	13
2.5 Degradação do PTFE	16
2.6 Prensagem	17
2.7 Sinterização	19
2.8 A técnica de correlação de imagens digitais	24
2.9 O software de elementos finitos Abaqus TM	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Material	27

3.2	Descrição geral dos experimentos, técnicas e equipamentos	27
3.3	Manufatura dos corpos de prova	30
3.4	Análise da fusão, cristalização e degradação via DSC	33
3.5	Investigação da microestrutura superficial de amostras de PTFE após sinterização via MEV	36
3.6	Determinação do calor específico via MTDSC	36
3.7	Análise de Transferência de Calor (ATC)	38
3.8	Dilatometria óptica por correlação de imagens digitais (DO-CID)	41
3.8.1	Ensaio para caracterização do volume específico em função da temperatura	43
3.8.2	Ensaio com gradiente de temperaturas induzido para validação do modelo em EF	44
3.9	Modelagem numérica da fusão e recristalização do PTFE durante sinterização	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Análise da fusão, cristalização e degradação via DSC	51
4.2	Investigação das estruturas cristalinas formadas durante a sinterização e as análises de DSC via MEV	53
4.3	Determinação do calor específico via MTDSC	55
4.4	Análise de Transferência de Calor (ATC)	57
4.5	Dilatometria óptica via correlação de imagens digitais (DO-CID)	61
4.5.1	Medida das deformações durante a sinterização do PTFE	61
4.5.2	Identificação do volume específico em função da temperatura e do grau de cristalinidade	64
4.5.3	Influência do grau de cristalinidade final no volume específico	67
4.5.4	Ensaio de DO-CID com gradiente de temperaturas induzido para validação do modelo em EF	69
4.6	Modelo numérico para a sinterização do PTFE	71
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	79

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A	87
APÊNDICE B	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Comparação das propriedades do PTFE e do PE segundo a literatura [1,7,14]	7
Tabela 2.2	Relações entre o expoente de Avrami e a dimensão das estruturas formadas durante a cristalização [23]	14
Tabela 3.1	Características dos CDPs utilizados para a caracterização de propriedades do PTFE e identificação de variáveis do processo de sinterização e para a simulação computacional do processo . .	31
Tabela 3.2	Variáveis de estado armazenadas durante a execução das subrotinas do Abaqus TM	49
Tabela 4.1	Valores de volume específicos para as fases cristalina e amorfa do PTFE a 25 °C, obtidos da literatura [7,51]	65
Tabela 4.2	Valores de volume específico e os respectivos graus de cristalinidades resultantes comparados a valores da literatura para o PTFE em diferentes condições de processamento	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparação de pequenos seguimentos de PTFE e de PE, evidenciando o maior volume dos átomos de flúor em relação aos de hidrogênio, o que causa efeitos estéricos e a blindagem da cadeia carbônica no PTFE. Esquema obtido utilizando-se o software livre Avogadro	6
Figura 2.2 Diagrama de fase do PTFE em função da pressão e da temperatura. Adaptado de Sperati [16]	8
Figura 2.3 Esquema da morfologia das lamelas empilhadas que constituem a fase cristalina do PTFE (adaptado de [1])	9
Figura 2.4 Microscopias MEV de superfícies de criofatura do PTFE, evidenciando sua microestrutura: A) os quadriláteros destacam estruturas de lamelas dobradas (adaptada de [19]) e B) as estruturas são apresentadas com maior resolução (adaptada de [20])	9
Figura 2.5 Taxa de conversão em função da temperatura para a cristalização do PTFE em diferentes taxas de resfriamento. Adaptado de Seo [5]	15
Figura 2.6 Variação da densidade do PTFE após sinterização em diferentes tempos e temperaturas de patamar, adaptada de Strabeli et al. [20]	16
Figura 2.7 Esquema do processo de prensagem uniaxial. (a) matriz rígida é preenchida com o pó do material; (b) atuador move-se compactando o pó até que a pressão de compactação seja atingida e (c) compactado verde produzido pela prensagem uniaxial	18
Figura 2.8 Esquema do conjunto molde elastomérico e suporte rígido preenchidos pelo pó do material para prensagem isostática	18
Figura 2.9 Representação da prensagem isostática em múltiplos passos para liberação do ar aprisionado no interior do material [27, 28]	19
Figura 2.10 Ensaio de dilatométrica de uma amostra isotrópica de PTFE adaptado de [9]. A variação do volume específico no intervalo de temperaturas da sinterização resulta da combinação dos três mecanismos de deformação	23

Figura 3.1	Fotografia de grânulos (<i>pellets</i>) do PTFE 807-N	27
Figura 3.2	Diagrama com as propriedades de entrada e variáveis de saída do modelo em EF, bem como os métodos de obtenção das propriedades	30
Figura 3.3	Programa de sinterização do PTFE para a produção dos CDPs sinterizados; Em negrito destaca-se o período padrão de patamar, o qual foi variado para obtenção de condições específicas (estudo da degradação)	32
Figura 3.4	Esquema do forno de cavidade tubular presente no laboratório, utilizado para sinterização de CDPs, em ensaios de DO-CID em CDPs com homogeneidade de temperaturas e em ensaios de ATC	32
Figura 3.5	A - amostras compostas por fragmentos retirados do interior de peças sinterizadas, para estudo da influência do tipo de amostra na análise de DSC e de B - Figura esquemática da preparação das amostras para análises de DSC de amostras compostas por grânulos sinterizados dentro do porta-amostras de DSC	35
Figura 3.6	Esquema da programação utilizada nas análises de DSC	35
Figura 3.7	CDP instrumentado com Tmps para obtenção dos parâmetros de transferência de calor por análise térmica inversa: A) esquema com a posição dos Tmps e B) fotografia do CDP instrumentado	38
Figura 3.8	Exemplo da solicitação térmica durante os dois primeiros ensaios para obtenção das propriedades térmicas e tabela com todas as temperaturas utilizadas, sendo que as propriedades encontradas foram atribuídas às temperaturas em negrito	39
Figura 3.9	Esquema do modelo em EF implementado no software Abaqus TM . Os círculos marcam os nós representativos, graças à simetria, das posições dos termopares utilizados nos experimentos	40
Figura 3.10	Esquema do dilatômetro óptico (DO-CID) desenvolvido no laboratório para aplicação da CID em ensaios dilatométricos	42
Figura 3.11	Esquema da câmara com gradiente térmico induzido para o ensaio de validação	45

Figura 3.12 Esquema do modelo em EF para simulação do experimento de validação	47
Figura 4.1 Termograma para amostras do interior da peça e de grânulos de PTFE sinterizadas por 8000 min à 390°C	51
Figura 4.2 Valores de entalpia da primeira (a) e da segunda (b) fusão durante a análise de DSC para amostras do interior de peças compactadas) e das amostras composta por grânulos, sinterizadas em diferentes períodos de patamar 390 °C (linhas tracejadas somente para guiar os olhos)	52
Figura 4.3 Micrografias de MEV: grânulo de PTFE como polimerizado (a,b), amostras sinterizadas por 120 min: interior da peça (c,d), grânulos (e,f), sinterizadas por 8000 min: interior da peça (g,h), grânulos (i,j)	54
Figura 4.4 Micrografias de MEV de amostras sinterizadas e submetidas aos ensaios de DSC: (a, b , c) interior das barras por 120 min; (g, h, i) interior das barras por 8.000 min; (d, e, f) grânulos por 120 min; (j, k, l) grânulos por 8.000 min	55
Figura 4.5 Razão entre os valores teórico e experimental do c_p da safira para cálculo do fator de correção k_{c_p} do MTDSC	56
Figura 4.6 Valores de $c_p(T)$ para o PTFE como polimerizado e sinterizado (a). Detalhe para o aparente pico de $c_p(T)$, o qual é consequência do calor latente de fusão (b)	57
Figura 4.7 Primeiros picos de temperatura da programação utilizada na identificação de h_t e k_t via método inverso	58
Figura 4.8 Dados experimentais e resultado da simulação numérica de menor erro para trechos de 40 a 60 °C e de 360 a 380 °C, utilizando a diferença entre os Tmps 3 e 2 e entre os Tmps 4 e 3 em ambos os trechos	59
Figura 4.9 Valores de k_T obtidos com o modelo numérico e comparados com valores da literatura para o PTFE sinterizado. Valores de h_T nas diferentes temperaturas	60

Figura 4.10 Volume específico do PTFE em função do tempo de sinterização, a partir de resultados de DO-CID; os valores foram obtidos indiretamente (Eq. 3.5) em função das deformações verticais (ε_{11}) ou das deformações horizontais (ε_{22}) ou pelo valor médio destas (linha sólida)	62
Figura 4.11 Volume específico do PTFE em função da temperatura ao longo da sinterização, a partir de resultados de DO-CID; os valores foram obtidos indiretamente (Eq. 3.5) em função das deformações verticais (ε_{11}) ou das deformações horizontais (ε_{22}) ou pelo valor médio destas (linha sólida)	63
Figura 4.12 Isovalores do campo de magnitude de deslocamento durante o ensaio de DO-CID. A circularidade dos anéis indica o grau de isotropia do ensaio	64
Figura 4.13 Identificação dos valores de $v_a(T)$ e $v_c(T)$ em função da temperatura utilizando uma lei de misturas para diferentes graus de cristalinidade	66
Figura 4.14 Valores de volume específico para várias condições de processamento do PTFE comparados com valores obtidos de Zoller [52]	68
Figura 4.15 Perfil de temperaturas no CDP e temperatura imposta no ensaio de DO-CID com gradiente térmico. Detalhe para o patamar onde foi registrada a maior diferença de temperatura entre as regiões analisadas via CID	69
Figura 4.16 Volume específico em diferentes regiões do CDP medidos durante ensaio de DO-CID com gradiente térmico	70
Figura 4.17 Média dos valores interpolados entre os dados de Módulo de Young do PTFE em várias temperaturas obtidos da literatura [7, 46]	72
Figura 4.18 Comparação dos valores de $v(T)$ provenientes da simulação em EF com os obtidos via CID do ensaio de validação. a) região que não passou pelo processo de sinterização, d) região complementa sinterizada, b) e c) regiões intermediárias com fusão incompleta da fase cristalina	73

Figura 4.19 Condições de temperatura para: máxima temperatura atingida em cada região (a) e condição de estabilidade térmica com o ambiente (b). Tais condições foram escolhidas para a apresentação dos demais campos	74
Figura 4.20 Comparação de uma fotografia (a), capturada no instante em que as regiões atingiram os máximos locais de temperatura, e o resultado do modelo computacional (b) no mesmo instante. Em c) é apresentada a distribuição do grau de cristalinidade após o término do ensaio	75
Figura 4.21 Campos de máxima deformação principal para o instante em que as regiões atingiram a máxima temperatura local (a) e após o término do ensaio (b), o qual refere-se às deformações residuais correspondente à variação d grau de cristalinidade do PTFE cristalizado a partir do fundido	76
Figura 4.22 Campos de máxima tensão principal para o instante em que as regiões atingiram a máxima temperatura local (a) e após o término do ensaio (b). Detalhe em (b) para as tensões entre as regiões sinterizada e não sinterizada localizada na parte superior do CDP	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ATC - Análise de Transferência de Calor
- CDP - Corpo de prova
- CID - Correlação de imagens digitais
- DO-CID - Dilatometria Óptica auxiliada pela técnica de CID
- DSC - Calorimetria exploratória diferencial
- EF - Elementos finitos
- EXPAN - variação da deformação linear no incremento
- FSC - Calorimetria exploratória diferencial rápida
- FIELD - booleano para ocorrência da fusão
- HL - Hoffman e Lauritzen
- KJMA - Kolmogorov, Johnson-Mehl, Avrami
- LSC-DEMa - Laboratório de Simulação Computacional do DEMa
- MEF - Método dos elementos finitos
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- MTDSC - calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada
- PE - Polietileno
- PEUAMM - Polietileno de ultra alta massa molar
- PID - controle Proporcional-Integral-Derivativo
- PTFE - Politetrafluoretileno
- SEC - Cromatografia por exclusão de tamanho
- STATEVS - variáveis de estado das sub-rotinas
- Tmps - Termopares do tipo K
- UEXPAN - Sub-rotina para cálculo da deformação devido a expansão térmica
- UFSC - Calorimetria exploratória diferencial ultra rápida
- USDFLD - sub-rotina para criação de variáveis de campo pelo usuário

LISTA DE SÍMBOLOS

- A_f - fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
- A_{mhf} - amplitude do fluxo de calor modulado
- A_{mhr} - amplitude da taxa de aquecimento modulada
- a_{vaz} - parâmetro do modelo fenomenológico da deformação volumétrica devido ao fechamento de vazios
- α - fração transformada nos mecanismos cinéticos
- α_T - coeficiente de expansão térmica linear
- α_a - coeficiente de expansão térmica linear da fase amorfa
- α_{cg} - coeficiente de expansão térmica linear da fase cristalina no PTFE verde
- α_{cs} - coeficiente de expansão térmica linear da fase cristalina no PTFE sinterizado
- α_g - coeficiente de expansão térmica linear do material verde
- α_s - coeficiente de expansão térmica linear do material sinterizado
- C_p - capacidade calorífica à pressão constante
- c_p - calor específico à pressão constante
- c_{pt} - calor específico à pressão constante da safira fornecido pela norma ASTM E1269
- c_{pDSC} - calor específico obtido no DSC
- ΔE_a - energia livre de ativação para a transformação
- ΔH_m - entalpia de fusão do material
- ΔH_m^0 - entalpia de fusão teórica para material completamente cristalino
- $\Delta \varepsilon$ - incremento de deformação térmica linear
- $\Delta \varepsilon_{vol}$ - variação de deformação volumétrica
- ∂Q - variação de energia do sistema
- E - módulo de Young
- e - índice de vazios
- e_{cv} - índice de vazios na peça no estado verde
- ε_{11} - deformação na direção horizontal
- ε_{22} - deformação na direção vertical
- ε^{cris} - deformação devido à alteração do grau de cristalinidade

ε^{ter} - deformação térmica reversível

ε^{vaz} - deformação atribuída ao fechamento de vazios

$f(\alpha)$ - modelo cinético de transformação heterogênea

f - final do incremento

$k_{het}(T)$ - constante cinética dependente da temperatura

k_T - condutividade térmica do material

K_{cp} - constante de calibração do DSC

h_T - coeficiente de transferência de calor por convecção entre a atmosfera do forno e a peça

i - início do incremento

m - massa da amostra

n_1 - constante de Avrami

n_2 - expoente de Avrami

n_3 - expoente de Ozawa

ν - coeficiente de Poisson

$\Omega(\tau)$ - volume estendido no modelo KJMA

R_g - constante universal dos gases

ρ - densidade do material

ρ_a - densidade da fase amorfa

ρ_c - densidade da fase cristalina

T_c - temperatura de cristalização

T_m - temperatura de fusão

T_{fin} - temperatura máxima do pico da ATC

T_{ini} - temperatura de patamares da ATC

T_{max} - temperatura de máxima cristalização

T_{med} - temperatura média entre patamares e picos da ATC

T_s - temperatura de sinterização

t_s - tempo do patamar de sinterização

t_s^{tot} - tempo total de sinterização

τ - tempo para que a reação ocorra

v - volume específico do material

- v_a - volume específico da fase amorfa
- v_c - volume específico da fase cristalina
- v_g - volume específico do material verde
- $v_{resfr}(T)$ - volume específico durante o resfriamento
- V - volume total analisado do produto da transformação
- v_0 - volume específico na temperatura inicial
- V_i - volume estendido de um grão arbitrário i
- V_a - volume da fase amorfa
- V_c - volume da fase cristalina
- V_v - volume de vazios
- χ - grau de cristalinidade
- χ_{cv} - grau de cristalinidade do material verde
- χ_s - máximo grau de cristalinidade atingido após a sinterização
- χ_g - grau de cristalinidade do material verde
- $\chi_a(T_{max})$ - fração de fase amorfa no material na máxima temperatura atingida
- $\chi_{aquec}(T)$ - grau de cristalinidade do material durante o aquecimento
- $\chi_{resfr}(T)$ - grau de cristalinidade do material durante o resfriamento
- W_s - massa da amostra

1 INTRODUÇÃO

O politetrafluoretileno (PTFE), conhecido principalmente pela marca comercial Teflon[®], possui excelentes propriedades como alta resistência química, alta capacidade de isolamento térmico, baixa condutividade elétrica e elevada gama de temperaturas de serviço, de -260 a 260°C [1]. O PTFE apresenta características moleculares peculiares que o distingue da maioria dos polímeros. Por exemplo, as cadeias de PTFE possuem baixa polarizabilidade devido à simetria das unidades de repetição (-CF₂ – CF₂-), o que resulta em interações intermoleculares muito fracas e baixas entalpias de fusão. Apesar disso, sua temperatura de fusão é uma das maiores dentre os polímeros (≈340 °C), o que se deve à baixíssima entropia de fusão [2], relacionada ao número restrito de conformações possíveis para as cadeias de PTFE, causada pelo efeito estérico dos volumosos átomos de flúor adjacentes à cadeia carbônica deste polímero. Outro exemplo é a energia de ativação negativa para o processo de cristalização, a qual indica comportamento contrário ao Arrheniano, cuja a energia de ativação é positiva [3–5].

O PTFE apresenta elevada massa molar, entre 10⁶ e 10⁷ g mol⁻¹, resultando em graus de polimerização (número de unidades de repetição) entre 10⁴ e 10⁵. Esta característica, somada ao efeito estérico, proporciona elevada viscosidade ao PTFE no estado fundido, inviabilizando seu processamento por rotas tradicionais dos termoplásticos, como extrusão e injeção [6,7]. Sendo assim, no processamento do PTFE utiliza-se a prensagem a frio seguida da sinterização do pó (ou dos grânulos) do material. Essas rotas são tradicionalmente estudadas para pós cerâmicos e metálicos, porém são pouco exploradas para pós poliméricos [8].

A prensagem a frio tem por objetivo produzir um compactado verde de PTFE no qual a área de contato entre as partículas do pó seja suficiente para favorecer a interdifusão das cadeias durante o processo de sinterização. O processo de prensagem pode ser realizado com o material confinado em matriz rígida, no qual um atuador se desloca uniaxialmente comprimindo o pó que se compacta e assume o formato da cavidade da matriz. Alternativamente, utiliza-se a prensagem isostática em que o pó é confinado em matriz elastomérica inserida em um suporte rígido cuja função é definir a pré-forma da peça a ser conformada. Todo

o conjunto constituído por pó, matriz elastomérica e suporte rígido é colocado em um vaso de pressão e compactado por ação de um fluido gradativamente pressurizado. Ao comparar os dois tipos de prensagem para materiais poliméricos, nota-se que a uniaxial pode produzir compactados anisotrópicos, devido ao alinhamento preferencial das cadeias, enquanto a isostática proporciona compactados verdes isotrópicos [8].

Após prensagem a frio, o compactado verde deve passar pelo processo de sinterização, que consiste basicamente no aquecimento até uma temperatura superior à fusão da fase cristalina (≈ 340 °C) para que ocorra a interdifusão de cadeias entre as partículas do material. Esse processo propicia coesão ao material, aumentando consideravelmente a ductilidade e os limites de escoamento e de ruptura.

Segundo Canto et al. [9], a cinética de sinterização do PTFE isotrópico (obtido por prensagem isostática a frio) é dependente de dois mecanismos principais: as mudanças de fase - de cristalina para amorfa (no aquecimento) e vice-versa (no resfriamento) - e do fechamento de vazios. No caso da prensagem uniaxial, adicionam-se outros efeitos, como o de recuperação associado à relaxação das cadeias orientadas durante a prensagem, que induzem deformações anisotrópicas. Estes mecanismos causam deformações permanentes na peça final, enquanto as deformações térmicas reversíveis, presentes durante o processo, são bastante consideráveis e também podem influenciar as propriedades finais. Como o grau de cristalinidade do PTFE como polimerizado é de ≈ 90 % e, após fusão e recristalização, de ≈ 50 % [1, 7, 9, 10], o aumento no volume devido a este fenômeno é de aproximadamente 7% após a sinterização [9]. A sinterização também pode produzir peças heterogêneas devido à distribuição da microestrutura já existente no compactado verde e pelo efeito dos gradientes térmicos ocasionados pelas taxas de resfriamento e/ou aquecimento, especialmente em peças com grandes dimensões [8]. O efeito destes mecanismos é agravado pois o PTFE é um mau condutor de calor quando comparado aos pós cerâmicos e metálicos, intensificando os gradientes térmicos.

Portanto, é preciso planejar com maior rigor o programa de temperaturas du-

rante a sinterização para evitar distorções e trincas na peça provocadas por gradientes térmicos, principalmente em peças volumosas, o que acarretaria perda das mesmas. Considerando o alto custo da matéria-prima do PTFE (10 US\$ kg^{-1}) e sua densidade elevada ($\rho = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$), problemas como esses geram grandes prejuízos para as empresas transformadoras, o que justifica a necessidade de realização de estudos acerca do processo de sinterização. Tudo isso demonstra a complexidade do processo e motiva a utilização de ferramentas computacionais que utilizam, por exemplo, a mecânica do contínuo, a qual é uma abordagem promissora para levar os modelos de interações entre as partículas para a peça macroscópica, segundo Olevsky [11].

Andena et al. [12] simularam a sinterização do PTFE utilizando o método dos elementos finitos (MEF) para a previsão de tensões residuais do processo de sinterização, objetivando a otimização desse processo para evitar o aparecimento de trincas devido aos gradientes térmicos. O modelo obtido não previu bem a distribuição de temperaturas durante a etapa de aquecimento da sinterização, pois as propriedades térmicas utilizadas correspondiam somente ao material sinterizado e não ao estado verde, no qual o PTFE se encontra no início desta etapa. Além disso, os autores não levaram em consideração o mecanismo de alteração dimensional devido à alteração do grau de cristalinidade.

Baseado no exposto anteriormente, a modelagem completa do processo de sinterização do PTFE não é simples, pois o modelo numérico deve prever as tensões causadas por mecanismos complexos de deformação induzidos pelos fenômenos físico-químicos de fusão e cristalização, fechamento de vazios e expansão ou contração térmica que dependem fortemente do processo de prensagem.

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo para a simulação computacional do processo de sinterização de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática a frio, que considere os mecanismos de dilatação/contração térmica reversível e os devidos à fusão e recristalização. Sendo assim, faz-se necessária a caracterização de suas propriedades térmicas e das deformações em função da temperatura ao longo do processo de sinterização.

A caracterização da fusão, cristalização e degradação térmica foi realizada a partir de técnicas experimentais como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e medições dilatométricas pela técnica de Correlação de Imagens Digitais (CID). Os dados experimentais foram utilizados para o desenvolvimento de um modelo computacional utilizando o MEF, que possibilitou prever a geometria final da peça, a distribuição do grau de cristalinidade e tensões induzidas ao longo do processo e as residuais em uma peça sinterizada com gradiente térmico induzido. Este modelo pode ser aprimorado futuramente para que englobe os demais mecanismos citados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estrutura e propriedades do PTFE

Para o entendimento das excelentes propriedades e características não convencionais do PTFE é comum comparar este polímero com o polietileno (PE). O PE apresenta átomos de hidrogênios (H) ligados à cadeia carbônica que no PTFE são átomos de flúor (F). O grande volume dos átomos de F, oito vezes maior que do átomo de H, provoca um efeito estérico que restringe a mobilidade das cadeias deste polímero. Tal efeito também faz com que o PTFE assuma conformação helicoidal, quando na fase cristalina, ao invés da conformação zig-zag planar comum para o PE. A estabilidade térmica e a resistência química do PTFE são maiores que a do PE, já que a energia necessária para romper a ligação C–F ($116 \text{ kcal mol}^{-1}$) é maior que a energia necessária para romper a ligação C–H ($99,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Além disso, a alta energia de ligação C–F também previne a formação de ramificações na cadeia de PTFE durante a polimerização [1], sendo o PTFE, portanto, um polímero de cadeia linear.

A massa molar do PTFE é elevada, entre 10^6 e 10^7 g mol^{-1} . A massa molar do átomo de flúor é maior que a do átomo de hidrogênio, 19 contra 1 g mol^{-1} e, conseqüentemente, a massa molar do mero de PTFE (C_2F_4) é de 100 g mol^{-1} enquanto a do mero do PE (C_2H_4) é de 28 g mol^{-1} . Portanto, para um determinado valor de massa molar, o comprimento de cadeia do PE é aproximadamente três vezes maior que o do PTFE. Sendo assim, a elevada viscosidade do PTFE no estado fundido, variando entre 10^{11} e 10^{12} Poise a 380°C [1], não é proveniente somente do grande comprimento das cadeias, como é o caso do polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM), mas também dos efeitos estéricos dos átomos de F que enrijecem as cadeias e dificultam o movimento de reptação. Por este motivo, a conformação de peças com esse material não pode ser realizada por processos convencionais aplicados para termoplásticos, como extrusão e injeção e, como alternativa, utiliza-se prensagem e sinterização do pó.

Os átomos volumosos de flúor e a distância pequena da ligação C–F blindam a cadeia carbônica tornando o PTFE praticamente insuscetível ao ataque de solventes [1, 13]. Essa característica impossibilita a utilização de técnicas de

caracterização de massa molar como a Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC - *Size Exclusion Chromatography*). Na Figura 2.1 é apresentado um esquema com dois pequenos seguimentos de cadeia de PTFE e PE para ilustrar a diferença entre os volumes dos átomos de flúor e de hidrogênio e como os primeiros blindam a cadeia carbônica do PTFE. O modelo está em escala proporcional de raios atômicos.

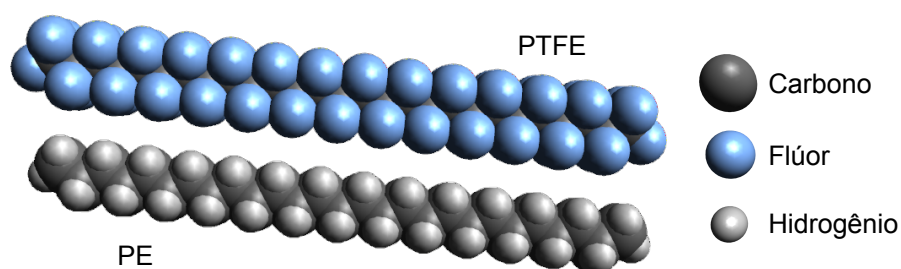


Figura 2.1 Comparação de pequenos seguimentos de PTFE e de PE, evidenciando o maior volume dos átomos de flúor em relação aos de hidrogênio, o que causa efeitos estéricos e a blindagem da cadeia carbônica no PTFE.

Esquema obtido utilizando-se o software livre Avogadro

A eletronegatividade do flúor é maior que a do carbono, o que promoveria a delocalização do par de elétrons da ligação C–F e formaria um momento de dipolo. Como a disposição dos átomos de flúor ao redor da cadeia carbônica é simétrica e as cadeias do PTFE são lineares, o momento de dipolo resultante é praticamente nulo, tornando as interações intermoleculares fracas e o PTFE apolar. A partir somente dessas observações, esperar-se-ia que a temperatura de fusão do PTFE fosse menor que a do PE, mas ocorre o contrário. Isso sugere que, ao invés da entalpia, é a entropia que governa o processo de fusão do PTFE. Ou seja, a variação da entropia de fusão, devido ao restrito número de conformações que podem ser assumidas pelas cadeias rígidas de PTFE no estado fundido, é muito menor que a entalpia de fusão [2, 7], o que proporciona uma alta temperatura de fusão de $\approx 340^{\circ}\text{C}$ contra 135°C para o PE.

Os valores de temperatura de fusão e de outras propriedades são apresentados na Tabela 2.1, estabelecendo uma comparação entre o PTFE e o PE.

A grande diminuição no grau de cristalinidade do PTFE, de $\approx 90\%$ tal como polimerizado para $\approx 50\%$ após fusão e recristalização sob taxas de resfriamento

Tabela 2.1 Comparação das propriedades do PTFE e do PE segundo a literatura [1, 7, 14]

propriedade	unidade	PTFE	PE
densidade	g cm ⁻³	2,15	0,92 - 1
temperatura de fusão	°C	327 - 340	105 - 140
entalpia de fusão	kJ g ⁻¹	56 - 104	293
entropia de fusão	J K ⁻¹ g ⁻¹	0,095	0,683
constante dielétrica	kHz	2	2,3
viscosidade do fundido	Poise	10 ¹⁰ - 10 ¹² (380°C)	10 ⁴ - 10 ⁸ (120°C)
resistência a solventes e químicos		excelente, não existem solventes conhecidos	suscetível a hidrocarbonetos

industriais, deve-se à mobilidade das cadeias durante a polimerização em meio aquoso no reator ser maior que a mobilidade das cadeias no estado fundido. Este comportamento é observado quando a temperatura de cristalização experimental encontra-se abaixo da temperatura de fusão e acima da temperatura de máxima cristalização. Neste intervalo a transformação é controlada pela taxa de nucleação, por outro lado, se a temperatura de cristalização experimental estiver abaixo da temperatura de máxima cristalização a transformação é controlada pela difusão das cadeias do líquido super resfriado para a frente de crescimento e a energia de ativação é positiva (comportamento Arrheniano), como geralmente é observado na cristalização de vários polímeros [3]. No caso do PTFE, a taxa de cristalização aumentará conforme a temperatura diminui entre a temperatura de fusão (320 a 340 °C) e a de máxima cristalização (200°C [3]). A cristalização do PTFE é extremamente rápida, isto pode ser atribuído a sua elevada rigidez molecular, impedindo a formação de estado vítreo mesmo quando este é submetido a taxas altíssimas de resfriamento (10⁵ K s⁻¹) [3].

O diagrama de fases do PTFE em função da temperatura e da pressão é apresentado na Figura 2.2. Em temperaturas abaixo do início da fusão e na pressão atmosférica, as cadeias de PTFE tendem a assumir conformação helicoidal para acomodar os átomos de flúor. A hélice formada abaixo de 19°C possui ângulo de rotação ao longo da ligação C–C de 13,8°, ou seja, completa

um passo da hélice a cada 26 unidades de repetição. Acima de 19°C o ângulo de rotação diminui sendo necessárias 30 unidades de repetição para completar o passo [1]. Essa conformação helicoidal faz com que as cadeias de PTFE se assemelhem a cilindros rígidos e estendidos. As células unitárias da fase cristalina são quase perfeitamente triclinicas em temperaturas inferiores a 19°C. Para temperaturas superiores a essa, as células unitárias tornam-se hexagonais. Entre as temperaturas de 19 e 30°C o PTFE passa por uma expansão de volume livre de 1,8% [15], a qual é relevante para projeto de peças deste material.

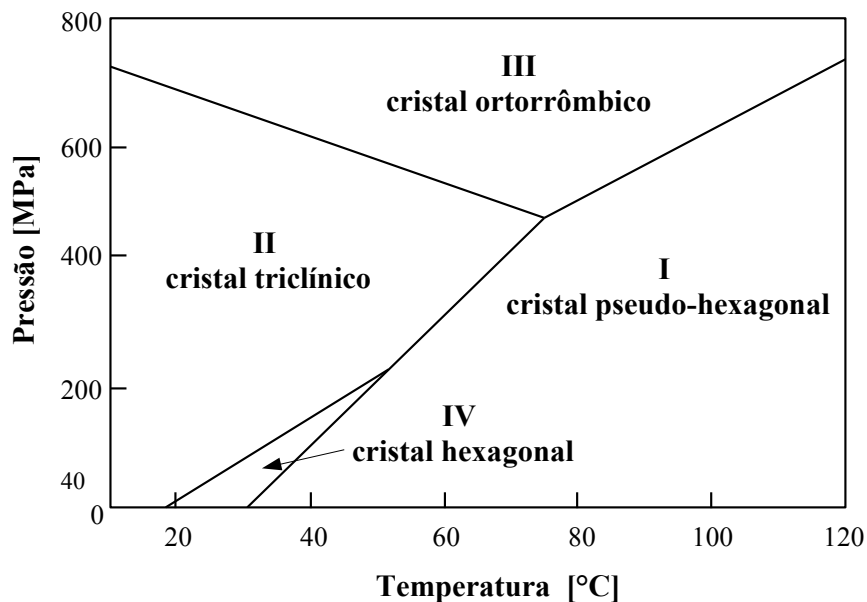


Figura 2.2 Diagrama de fase do PTFE em função da pressão e da temperatura. Adaptado de Sperati [16]

A cristalização do PTFE ocorre em estrutura de lamelas empilhadas com comprimentos da ordem de 10 a 100 μm . Esse comprimento aumenta com a diminuição das taxas de resfriamento e vice-versa [17]. Existem estrias na direção da largura das lamelas empilhadas que correspondem a fatias cristalinas, as quais são produzidas pela dobra e empilhamento de segmentos cristalinos. Esses segmentos são separados por porções amorfas do polímero no ponto de dobra. A espessura das fatias cristalinas varia de 20 a 30 nm [18]. Um esquema dessa morfologia pode ser visto na Figura 2.3. Na Figura 2.4 são apresentadas micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

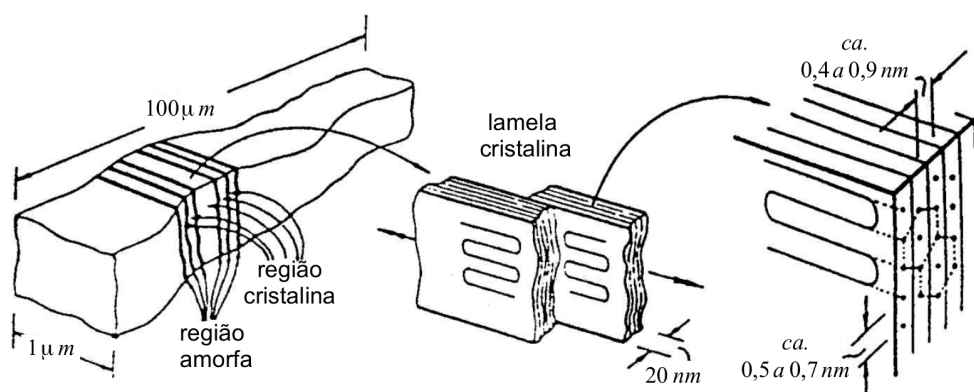


Figura 2.3 Esquema da morfologia das lamelas empilhadas que constituem a fase cristalina do PTFE (adaptado de [1])

Basset e Davitt [19] mostraram que o PTFE se cristaliza segundo o modelo de cadeia dobrada. Os autores atribuíram a grande espessura das lamelas à baixa entropia de fusão (vide Tabela 2.1) e utilizaram o modelo de Hoffman-Lauritzen (HL) para interpretar a cinética de cristalização do PTFE.

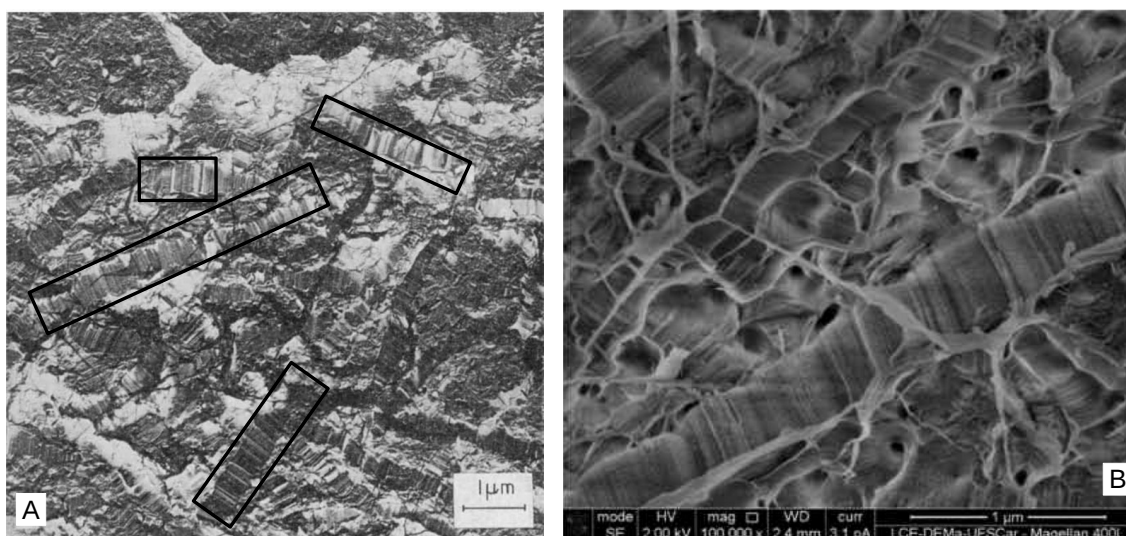


Figura 2.4 Microscopias MEV de superfícies de criofatura do PTFE, evidenciando sua microestrutura: A) os quadriláteros destacam estruturas de lamelas dobradas (adaptada de [19]) e B) as estruturas são apresentadas com maior resolução (adaptada de [20])

Tratando-se de um polímero semicristalino, as propriedades das fases amorfa e cristalina do PTFE são distintas e a propriedade média resultante do material depende da fração de cada uma delas, definida pelo grau de cristalinidade (χ).

2.2 Estimativa do grau de cristalinidade (χ)

O valor de χ pode ser obtido comparando-se propriedades distintas das fases amorfa e cristalina como a densidade (ou volume específico) ou pela energia necessária para fundir a fase cristalina do polímero. A expressão para χ no primeiro caso é dada por:

$$\chi = \frac{\rho_c}{\rho} \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} \quad (2.1)$$

em que ρ e v são a densidade e o volume específico do material em análise, respectivamente. Os subíndices a e c referem-se as fases amorfa e cristalina, respectivamente. Os valores de densidade podem ser obtidos pela razão da massa da amostra e seu volume, que pode ser medido pelo princípio de Arquimedes ou por medição direta. A energia absorvida durante a fusão do polímero é atribuída à destruição da fase cristalina, o que torna o material completamente amorfo. Neste caso, a expressão para χ será a relação entre a entalpia de fusão do material (ΔH_m) e a entalpia teórica de fusão para o material hipotético no estado completamente cristalino (ΔH_m^0):

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2.2)$$

O valor de ΔH_m pode ser obtido utilizando-se a técnica de DSC, enquanto ΔH_m^0 pode ser obtido pela extrapolação de valores de entalpia de amostras cujos graus de cristalinidade foram medidos por técnicas auxiliares. Os valores de ΔH_m^0 mais aceitos para o PTFE estão entre 56 e 104 J g⁻¹ [21].

2.3 Cinética de transformações heterogêneas

Transformações homogêneas são aquelas em que os reagentes encontram-se no estado gasoso ou em solução homogênea de líquidos. Se a temperatura é mantida constante pode-se considerar que a constante cinética não varia, sendo assim, a cinética dessas transformações é determinada apenas pela variação da concentração dos reagentes e produtos em função do tempo. Isso deve-se

ao fato dos diferentes reagentes estarem em contato por toda a extensão da amostra.

A fusão, a cristalização e a degradação podem ser classificadas como transformações heterogêneas, as quais ocorrem no estado sólido. Nas transformações heterogêneas, a cinética varia com a posição no espaço, ou seja, depende que os reagentes estejam em contato para que a transformação ocorra. Esse tipo de transformação é mais comum no estado sólido, no qual a mobilidade das substâncias é restrita. A região da amostra em que os diferentes reagentes se encontram é conhecida como interface de transformação e, conforme os produtos são formados, essa interface desloca-se para regiões de material não reagido, o que aumenta as chances da transformação ocorrer. No entanto, a camada de produto pode também funcionar como barreira para o encontro de reagentes, por exemplo, na transformação entre sólido e gás com formação de produto sólido como ocorre na oxidação.

Portanto, a cinética das transformações heterogêneas depende da:

- reação química entre reagentes, ou seja, rearranjo das ligações químicas;
- geometria de transformação que refere-se às variações na área da interface de transformação;
- difusão, a qual representa o transporte de reagentes para a interface de transformação.

A descrição da cinética de transformações heterogêneas utiliza a fração transformada (α), e é obtida pela relação entre a taxa de conversão no tempo ($\frac{d\alpha}{dt}$), a constante cinética dependente da temperatura ($k_{het}(T)$) e o modelo cinético ($f(\alpha)$), o qual trata-se de um modelo matemático que exprime a dependência da cinética de uma determinada transformação heterogênea em função do mecanismo de transformação correspondente. Esta descrição pode ser escrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{het}(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.3)$$

Na maioria dos casos, $k_{het}(T)$ pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$k_{het}(T) = A_f \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2.4)$$

sendo A_f o fator preexponencial, o qual representa a frequência de choques entre os reagentes, ΔE_a é a energia de ativação para que a transformação ocorra, R_g é a constante universal dos gases e $R_g \cdot T$ é a energia disponível no meio. Substituindo a equação 2.4 na 2.3, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_f \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.5)$$

Assim, um estudo cinético deve determinar o modelo cinético e os parâmetros da equação de Arrhenius. Neste contexto, os experimentos isotérmicos são mais adequados para determinação dos parâmetros da equação de Arrhenius enquanto os experimentos não-isotérmicos são geralmente empregados para determinação do modelo cinético associado a um determinado mecanismo reacional [22].

Bosq et al. [3] realizaram experimentos de cristalização não-isotérmica no PTFE com taxas de resfriamento variando de 10^{-2} a $8 \cdot 10^5$ K s⁻¹. Para as taxas mais baixas foi utilizada a técnica de DSC, para as intermediárias a técnica de FSC (Calorimetria Exploratória Diferencial Rápida, do inglês *Fast Scanning Calorimetry*) e para as mais altas, a técnica de UFSC (Calorimetria Exploratória Diferencial Ultra Rápida, do inglês *Ultra Fast Scanning Calorimetry*). Os dados de ΔE_a foram interpretados segundo a teoria de HL. O estudo da cristalização em taxas tão elevadas parece ser irrelevante do ponto de vista prático, já que estas dificilmente são utilizadas durante o processamento do PTFE. No entanto, submeter o material a essas taxas pode contribuir para o entendimento de sua cristalização. Os autores constataram que é impossível suprimir a cristalização do PTFE mesmo resfriado-o com uma taxa de 800.000 K·s⁻¹, ou seja, o material não atinge o estado vítreo mesmo quando o tempo para cristalização é restringido severamente pela elevada taxa de resfriamento. Segundo os autores, essa é uma evidência de que as nucleações heterogênea e homogênea do PTFE são

muito rápidas, o que, adicionalmente, dificulta a utilização de microscopia óptica para acompanhamento de sua cristalização. No referido trabalho, não foi percebido nenhum pico exotérmico relativo à cristalização a frio, o que demonstra que toda a cristalização ocorreu a partir do resfriamento do fundido, mesmo para as maiores taxas de resfriamento empregadas. Ainda no aquecimento, para taxas de $0,1 \text{ K s}^{-1}$, os autores notaram dois picos de fusão e atribuíram o maior à uma morfologia de discos, mais estável, e o pico menor a estruturas em fitas, menos estáveis [3]. A energia de ativação (ΔE_a), em função da fração convertida e da temperatura, foi obtida utilizando o método de iso-conversão [3]. Todos os valores de ΔE_a encontrados eram negativos demonstrando que a cristalização do PTFE segue um comportamento anti-Arrheniano. Segundo a teoria de HL, este comportamento é esperado para casos em que a temperatura de cristalização utilizada no experimento (T_c) está entre a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de máxima cristalização (T_{max}). Neste intervalo, a cristalização é controlada pela taxa de nucleação e não pela taxa de crescimento, explicando o comportamento anti-Arrheniano (energia de ativação negativa). Por outro lado, para $T_c < T_{max}$ a energia de ativação passa a ser positiva, o comportamento é Arrheniano e a cristalização é controlada pela difusão das cadeias do líquido super-resfriado para a frente de crescimento.

2.4 Modelos para a descrição da cristalização

O modelo de Kolmogorov, Johnson-Mehl e Avrami (KJMA) é bastante difundido para o estudo da cristalização de diversos materiais, inclusive polímeros. A aplicação deste modelo na descrição da cinética de transformações heterogêneas trata-se da relação entre a quantidade de produto formado, ou seja, a fração transformada (α), e o tempo:

$$\alpha = 1 - \exp(-\Omega(\tau)) \quad (2.6)$$

em que τ é o tempo em que a reação ocorre e $\Omega(\tau)$ é o volume estendido. Para a cristalização de materiais, define-se volume estendido como a somatória do

volume de todos os grãos se estes crescessem sem a influência dos vizinhos, ou seja, ignorando-se os efeitos de sobreposição ou de bloqueio de outros núcleos em crescimento:

$$\Omega(\tau) = \sum_i^n \frac{V_i(\tau)}{V} \quad (2.7)$$

sendo V_i o volume estendido de um grão arbitrário e V o volume total analisado.

Para os casos em que se possa assumir nucleação instantânea e taxa de crescimento constante, o conhecido modelo de Avrami é recuperado:

$$\alpha = 1 - \exp(-n_1 \tau^{n_2}) \quad (2.8)$$

em que n_1 é a constante de Avrami, a qual depende do material e possui relação com a taxa de transformação, e n_2 , o expoente de Avrami, relaciona a cinética de cristalização com a morfologia da fase cristalina sendo formada, como apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Relações entre o expoente de Avrami e a dimensão das estruturas formadas durante a cristalização [23]

n_2	crescimento	estrutura
0	unidimensional	fitas
1	bidimensional	discos
2	tridimensional	esferulitos

O modelo de Avrami foi inicialmente proposto para transformações isotérmicas, ou seja, em temperatura constante. O aprimoramento deste modelo para condição não isotérmica, com taxa de resfriamento ou aquecimento constantes (\dot{T}), foi realizado por Ozawa [22], cujo o modelo é obtido substituindo-se a variável tempo pela taxa de resfriamento:

$$\alpha = 1 - \exp(-n_1 \dot{T}^{n_3}) \quad (2.9)$$

em que $n_3 = n_2 + 2$ para sistemas com nucleação e crescimento simultâneos e $n_3 = n_2 + 1$ para sistemas em que toda nucleação ocorre antes do crescimento.

Seo [5] utilizou o modelo de Ozawa para estudar a cristalização do PTFE em regime não-isotérmico em análises de DSC com diferentes taxas de resfriamento de 2, 4, 6 e 8 °C min⁻¹. A fração transformada (α) foi dada pela divisão do grau de cristalinidade em função da temperatura durante o resfriamento ($\chi(T)$) pelo grau de cristalinidade total (χ_s) em cada taxa (Figura 2.5). O valor encontrado para o expoente n_2 da equação de Avrami foi de $\approx 1,49$. Esse valor sugere cristalização unidimensional de fibras ou cristalização bidimensional de discos. Além disso, utilizando a equação de Arrhenius foi obtida a energia de ativação da cristalização ≈ -34 kcal mol⁻¹. O valor negativo da ΔE_a indica que a cristalização do PTFE é muito rápida, como discutido no trabalho de Bosq et al. [3]. Cabe ressaltar que o valor de ΔE_a é geralmente positivo para polímeros.

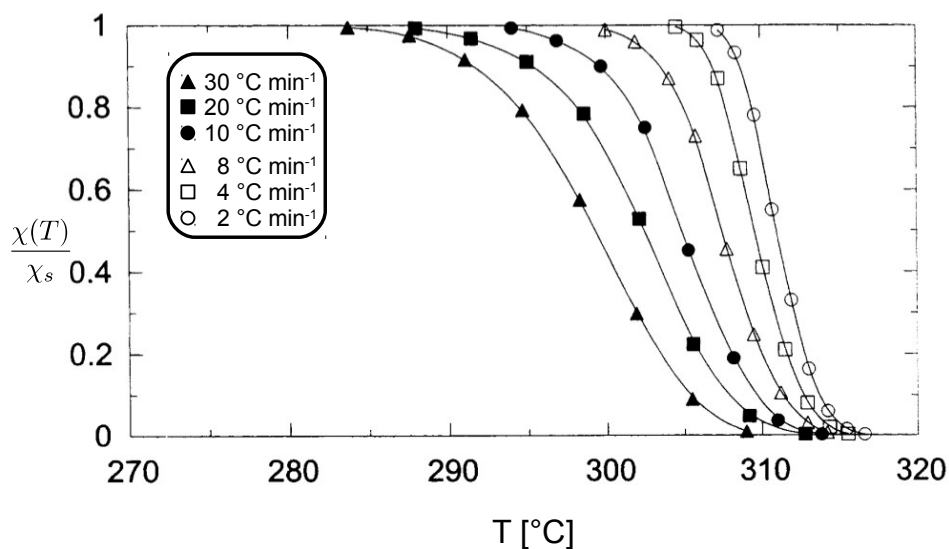


Figura 2.5 Taxa de conversão em função da temperatura para a cristalização do PTFE em diferentes taxas de resfriamento. Adaptado de Seo [5]

Wang et al. [4] estudaram a cristalização do PTFE em condições isotérmicas e não-isotérmicas com auxílio de DSC. Os autores encontraram $n_2 \approx 1$, o que sugere cristalização por crescimento unidimensional de núcleos preexistentes. Os autores também encontraram valor negativo para ΔE_a utilizando a metodologia de Kissinger [24]. No entanto, este método não pode ser aplicado para transformações que aconteçam durante o resfriamento (cristalização), como foi provado matematicamente por Vyazovkin e Sbirrazzuoli [25].

2.5 Degradação do PTFE

A degradação do PTFE durante a sinterização apresenta perda de massa menor que 1% após 10.000 min a 390°C [20]. No entanto, a redução no comprimento das cadeias, devido às cisões, pode afetar a cinética de cristalização durante o resfriamento da peça. Strabelli et al. [20] encontraram indícios do aumento no grau de cristalinidade de peças de PTFE sinterizadas em temperaturas maiores que as recomendadas pelo fabricante (350 a 375 °C) e tempos longos que chegaram a sete dias. Esses aumentos foram atribuídos ao ganho de mobilidade das cadeias de PTFE devido à cisão das mesmas por degradação termo-oxidativa (Figura 2.6). No entanto, para tempos maiores de sinterização (10.000 min) a formação de novas pontas de cadeia causada pela cisão destas pode atrapalhar a formação da fase cristalina.

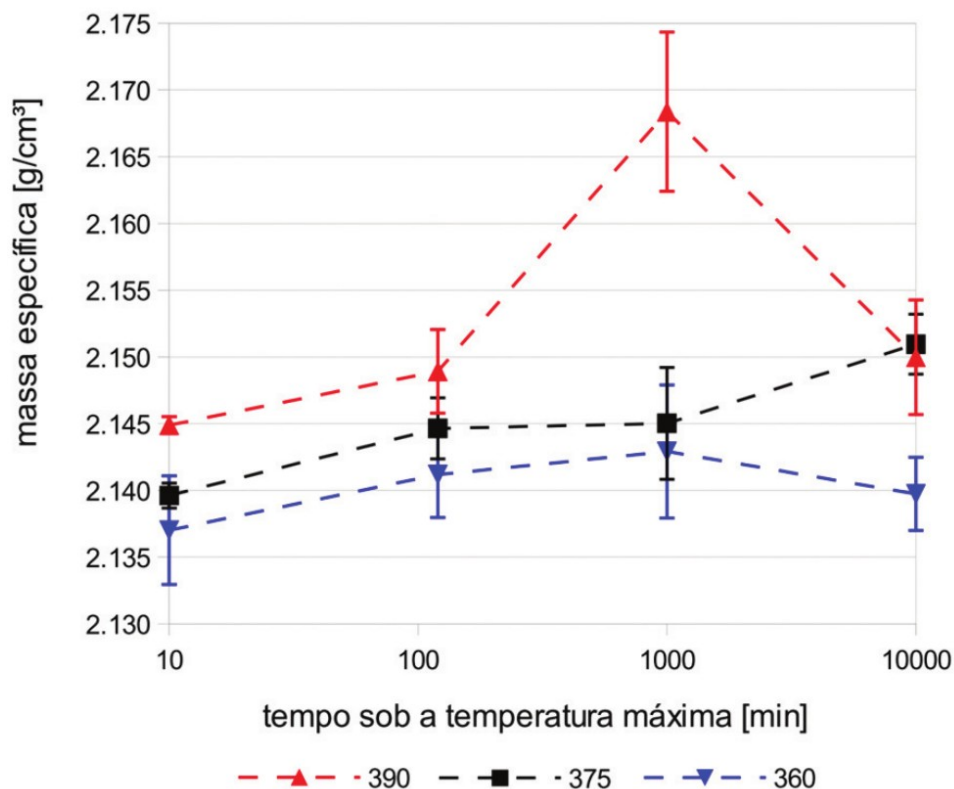


Figura 2.6 Variação da densidade do PTFE após sinterização em diferentes tempos e temperaturas de patamar, adaptada de Strabelli et al. [20]

Como pode ser visto na Figura 2.6, a diferença entre os valores de ρ para as

amostras sinterizadas a 390 °C por 120 e 1.000 min é de 0,019 g cm⁻³, o que equivale a uma variação de 0,004 cm³ g⁻¹ em v . Essa variação pode ser relevantes para peças de PTFE em escala industrial, nas quais as regiões próximas à superfície passam por longos períodos de sinterização para que a as regiões do centro sejam submetidas ao tempo mínimo de patamar.

2.6 Prensagem

Polímeros cuja viscosidade no estado fundido é muito alta, como o PTFE e o PEUAMM, são processados por prensagem e sinterização do pó. No caso do PEUAMM, esses processos são concomitantes, pois a peça no estado verde não possui resistência mecânica suficiente para o manuseio [26]. Já para o PTFE, que possui resistência mecânica no estado verde suficiente para ser transportado da prensa até o forno onde ocorrerá a sinterização, os processos são geralmente realizados em momentos distintos [8].

Os tipos de prensagem mais comuns são a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na prensagem uniaxial, os pellets de PTFE são confinados em uma matriz rígida, geralmente metálica, cuja cavidade contém o formato do compactado verde que se deseja produzir. Um atuador é introduzido na abertura da matriz por onde esta foi preenchida com o pó polimérico. O deslocamento uniaxial do atuador compacta o pó contra as paredes da matriz conformando-o e, após essa etapa, diz-se que o material encontra-se no estado verde (Figura 2.7). Devido principalmente ao atrito do pó contra as paredes da matriz, o compactado verde pode apresentar distribuição não uniforme de densidade e orientação preferencial das cadeias, a qual implica em anisotropia [8], que permanece mesmo após a sinterização.

Na prensagem isostática, o pó é colocado em um molde elastomérico, o qual é lacrado e em seguida introduzido em um suporte metálico que define a pré-forma do compactado que se deseja produzir. Esse conjunto é inserido em um vaso de pressão de uma prensa isostática. O funcionamento dessa prensa consiste no aumento da pressão do líquido, presente no vaso de pressão que contém o molde elastomérico, o qual transfere o carregamento para o material

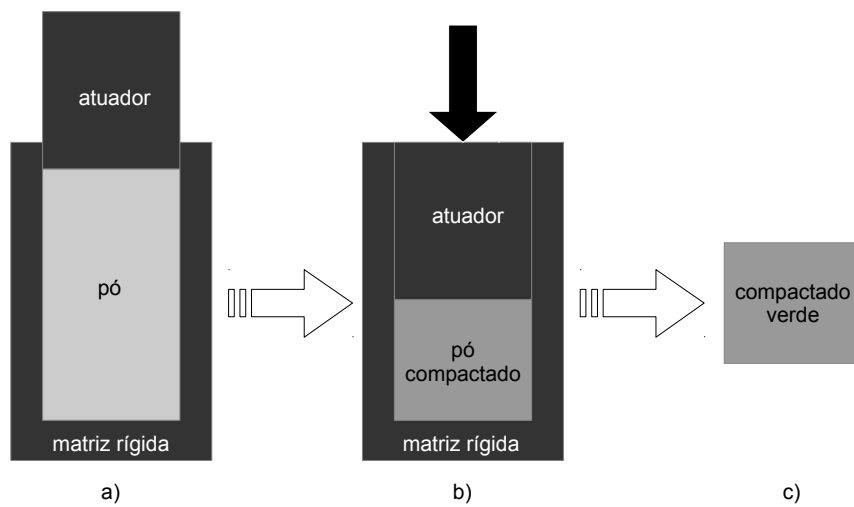


Figura 2.7 Esquema do processo de prensagem uniaxial. (a) matriz rígida é preenchida com o pó do material; (b) atuador move-se compactando o pó até que a pressão de compactação seja atingida e (c) compactado verde produzido pela prensagem uniaxial

em pó, produzindo uma peça predominantemente isotrópica [8]. O esquema do conjunto molde elastomérico, suporte rígido e pó do material é apresentado na Figura 2.8.

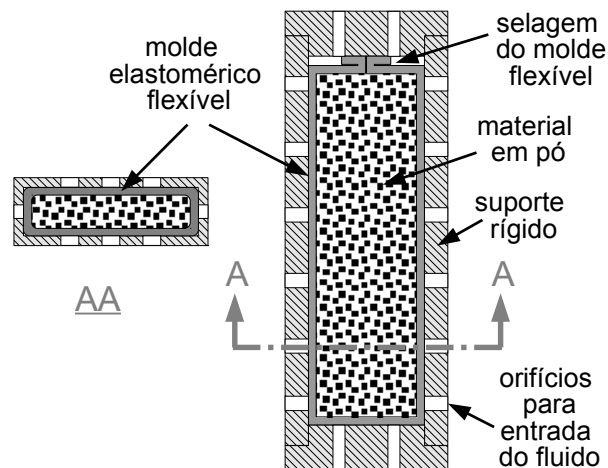


Figura 2.8 Esquema do conjunto molde elastomérico e suporte rígido preenchidos pelo pó do material para prensagem isostática

Usualmente, esse processo é realizado em uma única etapa em que o pó é submetido à pressão de compactação que proporciona a densificação desejada. No entanto, um estudo recente mostra que a liberação do ar aprisionado

no interior do material pode causar danos ao compactado verde, os quais podem resistir ao processo de sinterização. Gamboni et al. [27, 28] estudaram como as propriedades mecânicas do PTFE são afetadas pelo ar aprisionado, para isso, foram comparados os efeitos da prensagem isostática em um único passo com os efeitos da prensagem isostática em múltiplos passos, na qual o ar é retirado do interior do molde depois de cada passo (Figura 2.9). Os autores notaram que os defeitos formados pelo ar aprisionado no interior do material permanecem mesmo após a sinterização e, mesmo não sendo grandes o suficiente para serem detectados em medidas de densidade, afetam consideravelmente as propriedades mecânicas da peça final.

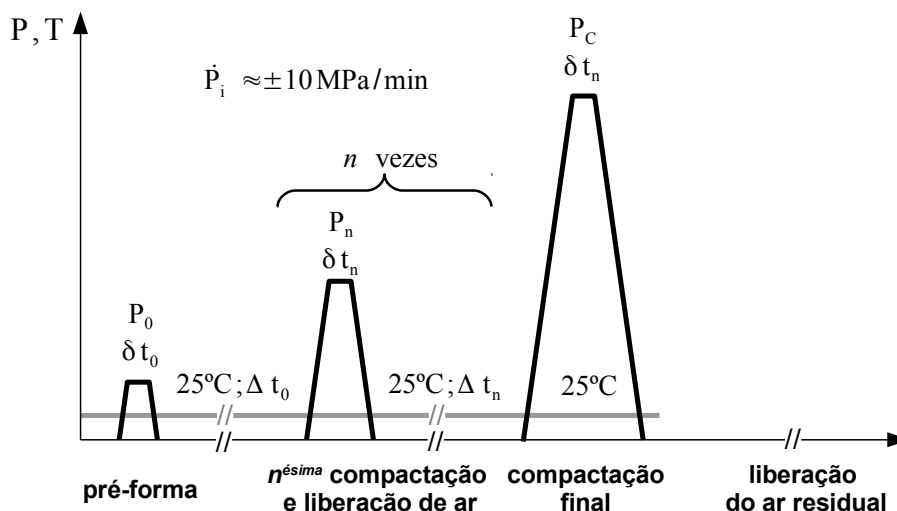


Figura 2.9 Representação da prensagem isostática em múltiplos passos para liberação do ar aprisionado no interior do material [27, 28]

Neste trabalho, toda a simulação abrangeu a sinterização de peças isotrópicas prensadas isostaticamente pelo procedimento de múltiplos passos.

2.7 Sinterização

A sinterização do PTFE consiste basicamente em três etapas principais:

Etapa 1: aquecimento com taxa controlada para evitar tensões térmicas que possam danificar o material. É nesta etapa que ocorre a fusão do PTFE e inicia-se o mecanismo de fechamento de vazios [9];

Etapa 2: patamar no qual a temperatura é mantida constante por um período de tempo para que ocorra a interdifusão de cadeias entre as partículas do material. Como nesta etapa o material é submetido à maior temperatura, sua degradação ocorre principalmente nesta etapa;

Etapa 3: resfriamento com taxa controlada para evitar tensões térmicas que possam danificar o material. É nesta etapa que ocorre a cristalização do PTFE.

Durante as etapas 1 e 3 as taxas de aquecimento e resfriamento são limitadas em função das dimensões da peça, sendo que alguns patamares com temperatura constante são geralmente adicionados ao processo para melhorar a homogeneidade da distribuição de temperaturas na peça, principalmente antes das transformações de fase se iniciarem, vide Figura 3.3. Como o PTFE é um mau condutor de calor ($0,25 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [10]), estes procedimentos são necessários para evitar que sejam induzidos gradientes de temperatura, os quais podem promover regiões com níveis de dilatação diferentes e, conseqüentemente, causar o aparecimento de tensões térmicas. Este efeito é mais relevante para temperaturas acima da temperatura de fusão, nas quais o coeficiente de dilatação atinge valores superiores a $1 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [9].

Os principais mecanismos de deformação durante a sinterização são o fechamento de vazios e a fusão e recristalização da fase cristalina do PTFE. Sendo assim, o tempo de patamar de sinterização (t_s) deve ser suficiente para que todos os pontos da peça atinjam a temperatura de fusão (T_m) e permaneçam nela até que os mecanismos de fechamento de vazios e de interdifusão de cadeias entre os grãos possam ocorrer [9]. No entanto, t_s não pode ser demasiado longo devido ao custo energético e à degradação das cadeias.

Segundo Jahier [7], a temperatura de sinterização (T_s) para o PTFE encontra-se no intervalo de 360 a 380 $^\circ\text{C}$ e o t_s pode chegar a 32 horas para peças com grandes dimensões, da ordem de metros. As taxas de aquecimento e resfriamento usualmente utilizadas na indústria variam entre 0,15 e 3,5 $^\circ\text{C min}^{-1}$, para o primeiro, e 0,15 e 0,75 $^\circ\text{C min}^{-1}$ para o segundo [9]. Somando-se os tempos de aquecimento, de patamar e de resfriamento, o tempo total de sinterização (t_s^{tot}) pode chegar a vários dias para peças em escala industrial. Um exemplo de

programa de sinterização do PTFE para a produção de corpos de prova (CDPs) em escala laboratorial é apresentado na Figura 3.3 (página 32).

A abordagem dada ao processo de sinterização neste trabalho baseia-se na mecânica do contínuo, portanto, consideram-se tanto o compacto verde - constituído por partículas do pó e ar intersticial - quanto a peça sinterizada como meios contínuos. Essa hipótese é válida pois as dimensões destes, da ordem de centímetro, são muito maiores que as dimensões dos pellets do PTFE ($\approx 600 \mu\text{m}$) e dos poros.

Para peças isotrópicas, as deformações residuais após o processo de sinterização são divididas em três tipos principais [9]:

1. deformação térmica reversível (ε^{ter});
2. deformação devido à variação do grau de cristalinidade (ε^{cris});
3. deformação devido ao fechamento de vazios do compactado verde (ε^{vaz}), quando este não está totalmente densificado.

A relação dessas deformações com variáveis do processo como tempo e temperatura são essenciais para a modelagem do processo. Essas relações foram determinadas por Canto et al. [9] utilizando ensaios de dilatométrica em várias condições. A deformação térmica é reversível e pode ser escrita como:

$$\varepsilon^{ter}(T) = \alpha_T(T, \chi) \cdot (T - T_{ref}) \quad (2.10)$$

em que T_{ref} é a temperatura de referência, neste caso a ambiente, e α_T é o coeficiente de expansão térmica linear dependente da temperatura e do grau de cristalinidade (χ). Sendo assim, deve-se atribuir um α_T diferente para cada fase do material: à fase amorfa (α_a), à fase cristalina do material verde (α_{cg}) (do inglês *green*) e à fase cristalina do material sinterizado (α_{cs}). Essa separação em dois tipos de fase cristalina deve-se à morfologia dos cristais formados após cristalização a partir do fundido (após sinterização) ser diferente daquela dos cristais no PTFE verde (ou como polimerizado). Os coeficientes de expansão do

material nos estados verde (α_g) e sinterizado (α_s) são estimados por uma lei de misturas entre a fase cristalina e a amorfa [9]:

$$\begin{aligned}\alpha_v(T, \chi) &= \alpha_{cg}(T)\chi + \alpha_a(T)(1 - \chi) \\ \alpha_s(T, \chi) &= \alpha_{cs}(T)\chi + \alpha_a(T)(1 - \chi)\end{aligned}\quad (2.11)$$

A deformação volumétrica devido à variação no grau de cristalinidade é proveniente da diferença dos volumes específicos das fases amorfa e cristalina. Como o volume da peça depende da fração de cada fase, esta deformação pode ser escrita como [9]:

$$\varepsilon_{vol}^{cris} = \ln\left(\frac{v}{v_g}\right) = \ln\left[\frac{(\chi v_c + (1 - \chi) v_a)}{(\chi_g v_c + (1 - \chi_g) v_a)}\right]\quad (2.12)$$

em que v_g é o volume específico do material no estado verde, v_a é o volume específico da fase amorfa, v_c o volume específico da fase cristalina no estado verde e v é o volume específico do material para uma dada temperatura.

A deformação devido ao fechamento de vazios depende do índice de vazios (e) inicial, o qual é escrito como:

$$e = \frac{V_v}{V_a + V_c}\quad (2.13)$$

em que V_v é o volume de vazios, V_a é o volume da fase amorfa e V_c é o volume da fase cristalina. Considerando-se que praticamente todos os vazios são fechados durante a sinterização, como foi demonstrado experimentalmente por Canto et al. [9], o índice de vazios varia desde seu valor na peça verde (e_{cv}) até 0. A deformação volumétrica final atribuída a este efeito é dada por:

$$\varepsilon_{0(vol)}^{vaz} = \ln\left(\frac{1}{1 + e_{cv}}\right)\quad (2.14)$$

Canto et al. [9] estudaram a dilatometria de CDPs verdes com diferentes índices de vazios e definiram um modelo fenomenológico para esse mecanismo de

deformação:

$$\varepsilon_{vol}^{vaz} = \varepsilon_{0(vol)}^{vaz} [1 - \exp(-a_{vaz} \cdot t)] \quad (2.15)$$

em que $\varepsilon_{0(vol)}^{vaz}$ é a deformação volumétrica máxima para o fechamento de vazios e a_{vaz} é o parâmetro do modelo que para o PTFE vale 0,001. Esse modelo é válido para temperaturas acima da temperatura de fusão, na qual se inicia o fechamento de vazios.

A combinação destes três mecanismos de deformação resulta na variação de volume específico do PTFE durante as temperaturas de sinterização que podem ser vistas na Figura 2.10, exemplificada para amostras com índice de vazios alto (19,8%) e nulo.

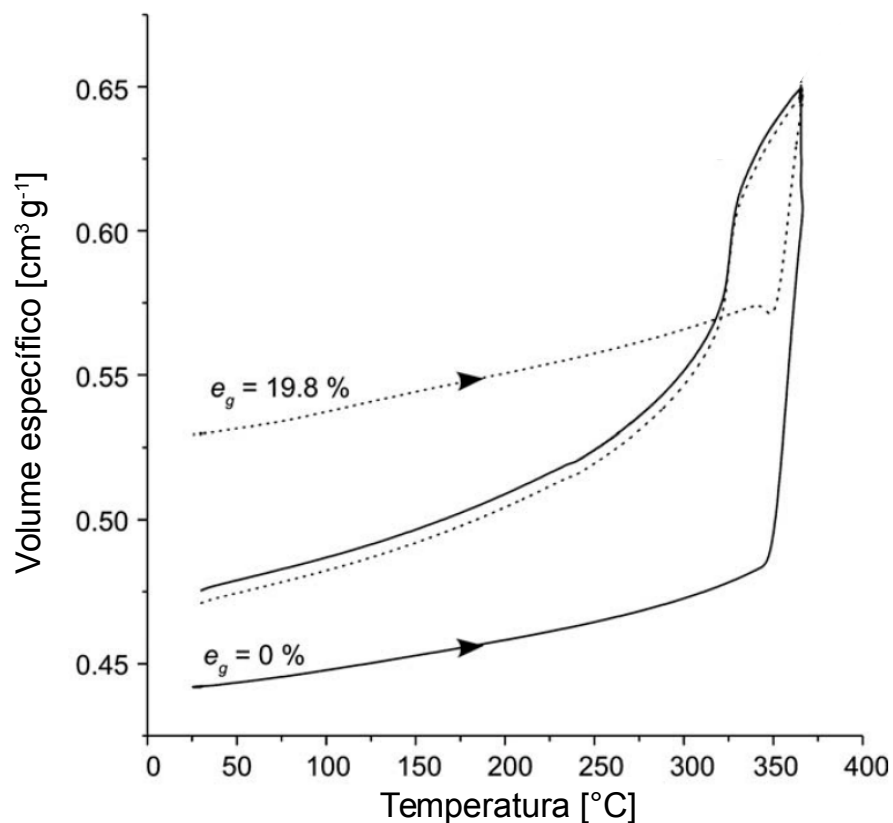


Figura 2.10 Ensaio de dilatométrica de uma amostra isotrópica de PTFE adaptado de [9]. A variação do volume específico no intervalo de temperaturas da sinterização resulta da combinação dos três mecanismos de deformação

Existe ainda uma quarta parcela de deformação atribuída à recuperação das cadeias. No entanto, esse efeito é relevante apenas na condição de alinhamento

preferencial de cadeias, como ocorre após prensagem uniaxial. Tal efeito não será abordado neste trabalho, já que a modelagem será realizada para compactos verdes isotrópicos.

2.8 A técnica de correlação de imagens digitais

A técnica de CID consiste na aquisição de imagens digitais da superfície na qual se deseja obter os campos de deslocamentos. Considerando a hipótese do fluxo óptico, a posição dos pontos na região de interesse da face do CDP analisado estão presentes nas diferentes imagens, permitindo assim mapear os mesmos pontos em duas imagens. Ao minimizar o erro de correlação das posições dos pontos nas imagens são obtidos os campos de deslocamentos, cujo gradiente fornece os campos de deformações. Uma pintura composta por tons cinza distribuídos aleatoriamente, a qual será chamada de *mouchetis* (termo francês para mosqueado), pode ser administrada na superfície a ser fotografada para melhorar os resultados obtidos. A aleatoriedade auxilia na distinção dos pontos do material, permitindo um mapeamento mais preciso e uma melhor convergência do método numérico de minimização de erro. Esta metodologia utiliza uma discretização espacial em elementos finitos de forma a reduzir os graus de liberdade do sistema, e impedir correlações errôneas. Em outras palavras, garante a coerência espacial e, com isso, o sentido físico dos resultados. Neste projeto foi utilizado o programa em MatlabTM Correli-Q4TM desenvolvido por pesquisadores do LMT - Cachan (França) [29, 30], que emprega uma discretização em elementos do tipo Q4P1 - elementos quadriláteros planos de quatro nós.

Para otimizar os resultados obtidos, alguns cuidados devem ser tomados. De forma a manter a tonalidade de cada ponto do material, as inconstâncias de iluminação devem ser minimizadas com a utilização de fontes de luz de alta intensidade, por exemplo. Também é importante que a superfície analisada esteja perpendicular à câmera fotográfica para garantir que os deslocamentos medidos estejam no plano da superfície.

O Correli-Q4TM vem sendo utilizado em inúmeras aplicações para a medição de campos de deslocamento e de deformação em diferentes ensaios me-

cânicos aplicados em diversas classes de materiais, como ensaios de tração [31] e compressão [32] em laminados compósitos de matriz polimérica, tração e compressão simples [20, 33] ou fratura [34] em materiais poliméricos; tração e compressão simples em espumas poliméricas [35]; compressão diametral em compactados verdes de materiais metálicos [36]; ensaios de fratura pelo método da cunha em refratários [37] e para a identificação da fissuração de concretos refratários durante o processo de secagem [38]. Neste trabalho, a técnica de CID será utilizada nos ensaios de dilatométrica para obtenção dos campos de deformação durante o processo de sinterização do PTFE.

2.9 O software de elementos finitos AbaqusTM

O software de simulação em elementos finitos disponível no Laboratório de Simulação Computacional do DEMa (LSC-DEMa) é o AbaqusTM. Esse software é um dos mais robustos dentre os disponíveis comercialmente e conta com inúmeros recursos para elaboração do modelo, solução e visualização dos resultados. Contém vários modelos mecânicos, térmicos, elétricos etc., além de permitir acoplamentos multi-físicos, como o acoplamento termomecânico que foi utilizado neste trabalho. Caso esses modelos não sejam suficientes para a modelagem, o AbaqusTM permite que o usuário insira rotinas escritas em FortranTM para implementação de soluções para problemas não implementados como é o caso das deformações causadas pela fusão e recristalização parcial da fase cristalina do PTFE, a qual necessita que o coeficiente de expansão dependa não apenas da temperatura mas também do grau de cristalinidade do material.

Andena et al. [12] simularam a sinterização do PTFE utilizando o método dos elementos finitos (MEF) para a previsão de tensões residuais do processamento, objetivando a otimização deste para evitar o aparecimento de trincas atribuídas aos gradientes térmicos. O modelo obtido não previu bem a distribuição de temperaturas durante a etapa de aquecimento da sinterização, pois as propriedades térmicas utilizadas correspondiam somente ao material sinterizado e não ao material no estado verde, no qual o PTFE se encontra nesta etapa. Além disso, os autores não levaram em consideração o mecanismo de alteração dimensional

devido à alteração do grau de cristalinidade após cristalização a partir do fundido.

Huang e Yu [39] utilizaram as propriedades do PTFE obtidas por Andena et al. [12] para implementar um modelo em EF utilizando o software AbaqusTM e ferramentas de otimização de modelo para obter um perfil ótimo de temperatura sem que regiões da peça atingissem a tensão de escoamento. Foi escolhida uma baixa tensão artificial de escoamento para temperaturas acima de 355 °C no aquecimento. Esta tensão foi mantida durante o resfriamento até a temperatura de cristalização 330 °C, a qual aumentou com o decréscimo da temperatura até 298 °C na qual foi utilizada a tensão de escoamento obtida na literatura [12]. No citado trabalho, o efeito de expansão devido à variação de volumes específicos do material verde e sinterizado foi considerada apenas nos coeficientes de expansão fictícios, já que estes são um resultados dos efeitos de mudança do grau de cristalinidade e da expansão térmica propriamente dita.

Neste trabalho, a simulação do processo de sinterização do PTFE foi implementada com foco nas deformações referentes à variação do grau de cristalinidade entre o material no estado verde e sinterizado. Para isso, várias propriedades foram caracterizadas e outras foram obtidas da literatura. Sendo assim, o modelo desenvolvido ressalta os efeitos físico-químicos envolvidos na sinterização do PTFE colaborando para que trabalhos futuros implementem este processo de forma mais realística.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material

O material em estudo é o PTFE - Teflon® 807-N da DuPontTM, recebido em forma de grânulos ou pellets, com granulometria média de $\approx 600 \mu\text{m}$ e índice de vazios $\approx 60\%$ (Figura 3.1).

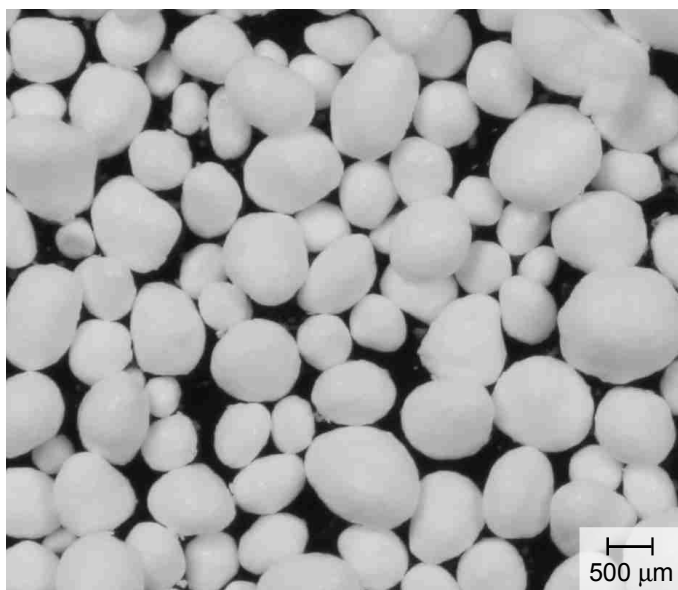


Figura 3.1 Fotografia de grânulos (*pellets*) do PTFE 807-N

Hoje em dia, este material é comercializado pela empresa ChemoursTM com o nome de Teflon® PTFE 807N X, o qual é polimerizado sem aditivos e a resina é peletizada após a polimerização para formar grãos arredondados chamados de grânulos (Figura 3.1). Os grânulos possuem maior fluidez que facilita o preenchimento da cavidade dos moldes, principalmente para o caso da prensagem isostática em que o preenchimento de forma homogênea é de extrema importância. Caso contrário, seriam geradas distorções na geometria e distribuição heterogênea de propriedades no compacto verde.

3.2 Descrição geral dos experimentos, técnicas e equipamentos

Para a caracterização das propriedades de interesse do material e do processo de sinterização, bem como para a identificação das propriedades para a simulação computacional, foram necessários a aplicação de técnicas convencionais, o desenvolvimento de ensaios não convencionais, o projeto e fabricação

de alguns equipamentos e a fabricação de corpos de provas (CDPs) específicos para a realização dos ensaios. Os experimentos com variação de temperatura foram realizados dentro do intervalo de temperaturas de um processo industrial (de 25 a 390 °C);

Os principais experimentos realizados e equipamentos desenvolvidos, juntamente às suas finalidades, são descritos a seguir:

- **Técnicas e experimentos convencionais:**

- Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) - para o estudo da fusão e cristalização do PTFE e estimativa do grau de cristalinidade, χ ;
- Análises de calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (MTDSC - do inglês *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry*) - para a obtenção do calor específico, c_p , do PTFE em função da temperatura;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - para observações microscópicas de estruturas cristalinas formadas nas superfícies externas de amostras de PTFE.

- **Ensaio não convencionais:**

- Ensaio para análise de transferência de calor (ATC) - um CDP instrumentado com sensores internos para medição de temperatura (termopares) é inserido em um forno com circulação forçada de ar onde é aplicado um tratamento térmico específico. Os resultados do experimento são associados aos da modelagem computacional do mesmo ensaio MEF e dois parâmetros de transferência de calor foram identificados: a condutividade térmica, $k_T(T)$, e o coeficiente de transferência de calor por convecção entre a atmosfera do forno e o CDP, $h_T(T)$. Os parâmetros foram obtidos a partir de uma metodologia de análise inversa, automatizada por programação em linguagem PythonTM, que

vem sendo desenvolvida pelo grupo de pesquisa do orientador. Um detalhamento deste experimento é apresentado na Seção 3.7 (pág. 38);

- Ensaios de Dilatometria Óptica auxiliada pela técnica de Correlação de Imagens Digitais (DO-CID) - um CDP com uma pintura específica (mosqueado) é submetido a um tratamento térmico no interior de um forno com janelas transparentes que possibilitam a aquisição de imagens fotográficas da superfície pintada. Dois tipos principais de experimentos foram realizados: CDP com distribuição homogênea de temperaturas (± 2 °C em forno com circulação forçada de ar) e CDP com gradiente de temperatura induzido (em forno com distribuição heterogênea de temperatura). O primeiro tipo de experimento foi utilizado para a identificação das deformações do PTFE ao longo do processo de sinterização e, de forma indireta, identificar o volume específico, $v(T)$. No segundo tipo de experimento, um CDP com dimensões maiores foi submetido a um tratamento térmico que induziu um gradiente de temperaturas de forma que níveis de sinterização diferentes fossem alcançados em distintas regiões do CDP. Este procedimento gerou um estado não homogêneo de deformações apropriado para a realização de um ensaio de validação do modelo computacional desenvolvido. Um detalhamento deste experimento é apresentado na Seção 3.8.1 (pág. 43).

- **Desenvolvimento e/ou aprimoramento de equipamentos**

- Aprimoramento e instrumentação de um forno para a ATC - um porta corpo de provas, com sistema de posicionamento de termopares foi acoplado em um forno tubular de escala laboratorial (Figura 3.4 - pág. 32).
- Aprimoramento e instrumentação do forno tubular para a realização de DO-CID em CDPs com distribuição homogênea de temperaturas - foi construído um sistema de janelas transparentes que são acopladas no forno tubular, neste caso reposicionado na posição horizontal. As janelas são utilizadas para a iluminação e captura de imagens do CDP;

- Construção de um outro forno para a realização de DO-CID em CDPs com gradientes de temperaturas induzidos - este forno é composto basicamente de uma placa cerâmica, com seu plano alinhado na direção horizontal, que recebe em sua superfície inferior uma resistência elétrica ligada a um controle tipo PID. Sobre a placa é posicionado o CDP instrumentado com termopares. As paredes do forno são compostas por placas isolantes, sendo que em uma delas são inseridas janelas transparentes para a iluminação e captura de imagens do CDP;

Na Figura 3.2 é apresentado um diagrama com as propriedades de entrada do modelo implementado no MEF, os métodos utilizados para suas obtenções e as variáveis de saída do modelo.

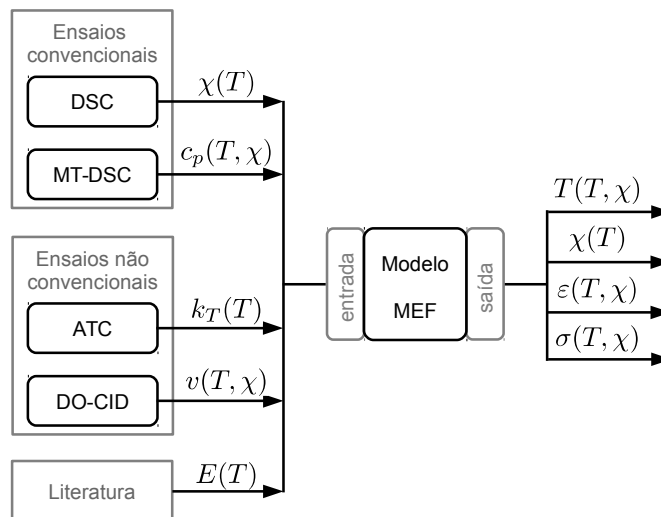


Figura 3.2 Diagrama com as propriedades de entrada e variáveis de saída do modelo em EF, bem como os métodos de obtenção das propriedades

3.3 Manufatura dos corpos de prova

Os CDPs foram manufaturados utilizando prensagem isostática a frio em múltiplos passos [28] descrita na Seção 2.6 (pág. 17). Foram utilizados três passos com pressões máximas de 2, 10 e 35 MPa, possibilitando a extração gradativa do ar presente nos grânulos e nos interstícios após cada passo, o que resultou em um material coeso e com baixa porosidade final ($\approx 1,4\%$) [28]. Foram produ-

zidos CDPs em três geometrias cujas características, dimensões e finalidades são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Características dos CDPs utilizados para a caracterização de propriedades do PTFE e identificação de variáveis do processo de sinterização e para a simulação computacional do processo

Tipo de Ensaio	Geometria	Propriedades/variáveis
DSC e MTDSC	amostras de grânulos ou de fragmentos do interior de peças sinterizadas	análise da fusão, cristalização e degradação; $c_p(T)$; $\chi(T)$
Análise de Transferência de Calor (ATC) por análise inversa com MEF	cilíndrica (altura ≈ 80 mm; diâmetro ≈ 35 mm)	$h_T(T)$; $k_T(T)$
Dilatometria óptica (DO-CID) em CDP com distribuição homogênea de temperaturas	paralelepipedica ($\approx 20 \cdot 10 \cdot 75$ mm ³)	análise da fusão e cristalização; $v(T, \chi)$
Dilatometria óptica (DO-CID) em CDP com gradiente de temperaturas induzido	paralelepipedica ($\approx 35 \cdot 15 \cdot 70$ mm ³)	ensaio de validação (sinterização heterogênea)

Alguns CDPs passaram pelo processo de sinterização cuja programação é apresentada na Figura 3.3. O período de patamar (120 minutos) é suficiente para peças pequenas de escala laboratorial e as taxas de aquecimento e resfriamento são baixas para evitar o surgimento de trincas [8]. No entanto, este período de patamar foi variado para se obter condições de máximo grau de cristalinidade (período de 1000 minutos de sinterização) ou nível significativo de degradação (período de 8000 minutos de sinterização) baseados em resultados da

literatura [20].

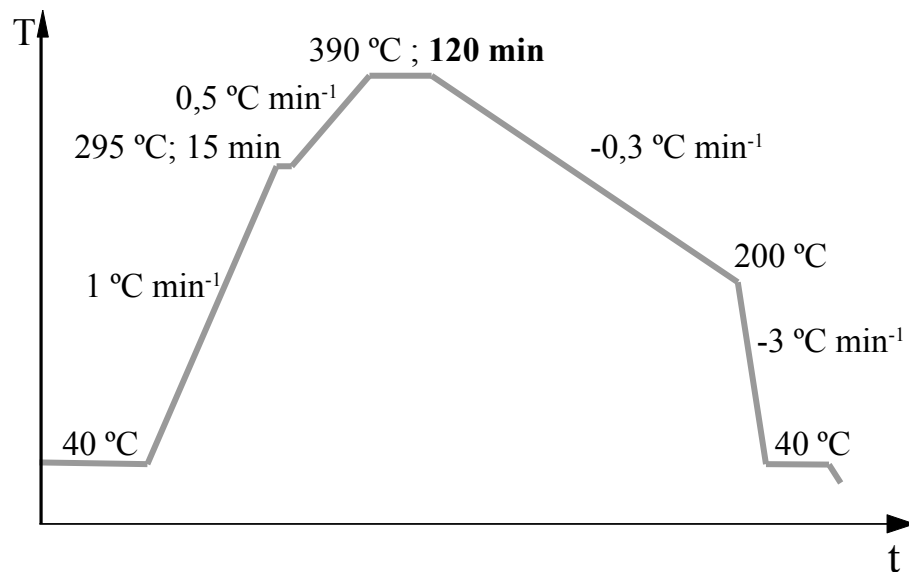


Figura 3.3 Programa de sinterização do PTFE para a produção dos CDPs sinterizados; Em negrito destaca-se o período padrão de patamar, o qual foi variado para obtenção de condições específicas (estudo da degradação)

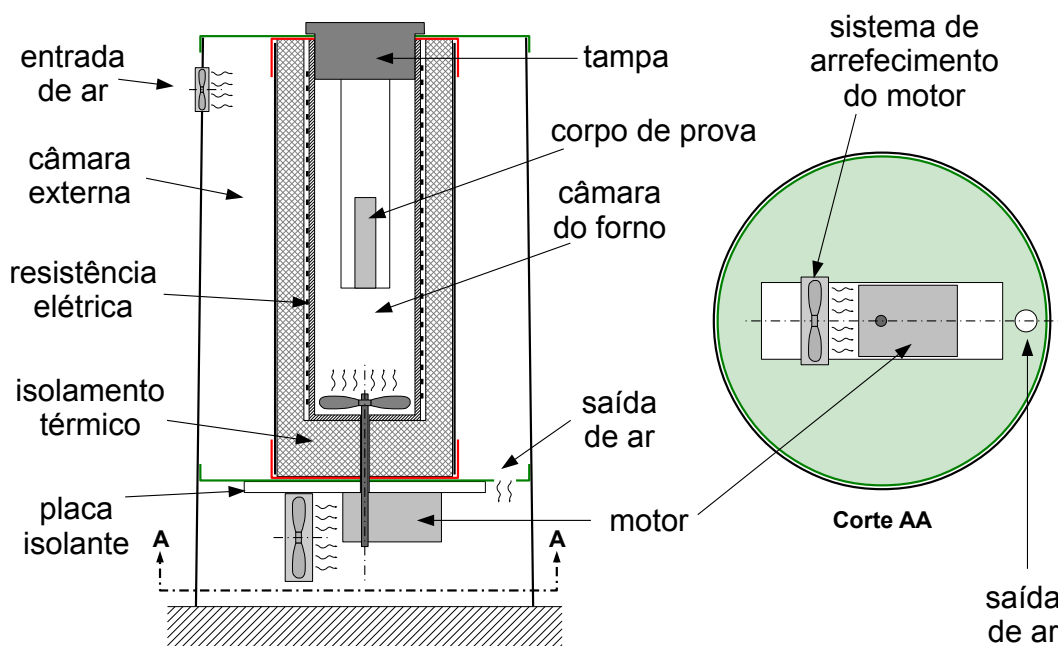


Figura 3.4 Esquema do forno de cavidade tubular presente no laboratório, utilizado para sinterização de CDPs, em ensaios de DO-CID em CDPs com homogeneidade de temperaturas e em ensaios de ATC

A sinterização foi realizada em um forno com cavidade tubular, de escala laboratorial, composto por uma resistência elétrica ligada à um controle tipo PID

(Proporcional Integral Derivativo), que manteve homogênea a temperatura de controle, com variação de no máximo ± 1 °C, e um sistema para circulação forçada de ar na parte inferior de sua cavidade, para manter a distribuição de temperatura mais homogênea na região onde são posicionado os CDPs (Figura 3.4). Este mesmo forno foi aprimorado e instrumentado para a utilização em ensaios de DO-CID em CDPs com homogeneidade de temperaturas e em ensaios de ATC, conforme foi apresentado na Seção 3.2 (pág. 27).

3.4 Análise da fusão, cristalização e degradação via DSC

Foram utilizadas análises de DSC para investigar a fusão e a recristalização do PTFE, e para determinar o grau de cristalinidade (χ) do material verde e após a sinterização. Estas análises foram realizadas no equipamento *TA Instruments*, modelo Q2000. Foram utilizados porta-amostras em alumínio, com fechamento hermético para evitar que os gases provenientes da degradação do PTFE danificassem o equipamento. Este foi calibrado com uma amostra de índio submetida à mesma taxa de aquecimento e resfriamento dos ensaios. As análises e a calibração foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL min^{-1} . Para todas as condições ensaiadas, três amostras foram analisadas e a massa das diferentes amostras foi mantida em $7,5 \pm 0,1$ mg.

Jiang et al. [40] e Glaris et al. [41] observaram a formação de estruturas cristalinas distintas nas superfícies livres de amostras de PTFE, chamadas de verrugas ("*warts*"). Como o protocolo de prensagem utilizado reduz suficientemente a porosidade do material, pode-se considerar que a formação de verrugas no interior dos CDPs é insignificante [28]. Foi criada uma estratégia para investigar a influência destas estruturas nas análises de DSC, para isso, foram produzidos dois tipos de amostras:

- Amostras do tipo 1 - com área superficial reduzida:

Estas foram extraídas do interior de barras de $20 \cdot 5 \cdot 80 \text{ mm}^3$ prensadas em múltiplos passos e sinterizadas no forno tubular. A temperatura mais alta aplicada nas barras foi de 390 °C e o tempo em que cada barra ficou

sob esta temperatura (período de patamar) foi variado com os valores de 120, 1000, 2000, 4000, 6000 e 8000 minutos. Após o período de patamar, as barras foram resfriadas a $0,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para cada condição, as amostras foram cortadas do interior da barra a fim de evitar uma eventual contaminação pelo material da superfície. Em seguida, cada uma dessas amostras foi cortada em fragmentos com dimensões próximas às dos grânulos e inserida no porta-amostra do DSC (Figura 3.5 A).

- Amostras do tipo 2 - com extensa área superficial:

Estas foram produzidas inserindo os grânulos diretamente nos porta-amostras, os quais foram colocados em um suporte bipartido fabricado em PTFE sinterizado que os envolvia totalmente, com dimensões próximas às barras utilizadas para a extração das amostras do tipo 1. Isto foi feito para que as condições de aquecimento e resfriamento dos grânulos de PTFE nos porta-amostras se assemelhassem às condições no interior das barras, como no caso das amostras do tipo 1. Para cada período de patamar estudado, o suporte continha quatro porta-amostras preenchidos com grânulos e um outro vazio para ser usado como referência nas análises de DSC. Cada conjunto composto pelo suporte e os cinco porta-amostras foi submetido a um programa de sinterização a $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o período de patamar foi variado com os valores de 120, 400, 4000 e 8000 minutos. O resfriamento também foi realizado à taxa de $0,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Após a sinterização, os porta-amostras foram retirados do suporte em PTFE e então submetidos às análises de DSC (Figura 3.5 B).

Dois ciclos consecutivos foram aplicados com a seguinte programação: temperatura mínima de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ com patamar de cinco minutos; taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura máxima de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ com patamar de cinco minutos como mostrado na Figura 3.6. A entalpia de fusão medida no primeiro aquecimento refere-se à energia necessária para fusão das estruturas formadas durante o resfriamento no forno e a entalpia de fusão medida no segundo aquecimento refere-se à fusão das estruturas formadas durante o

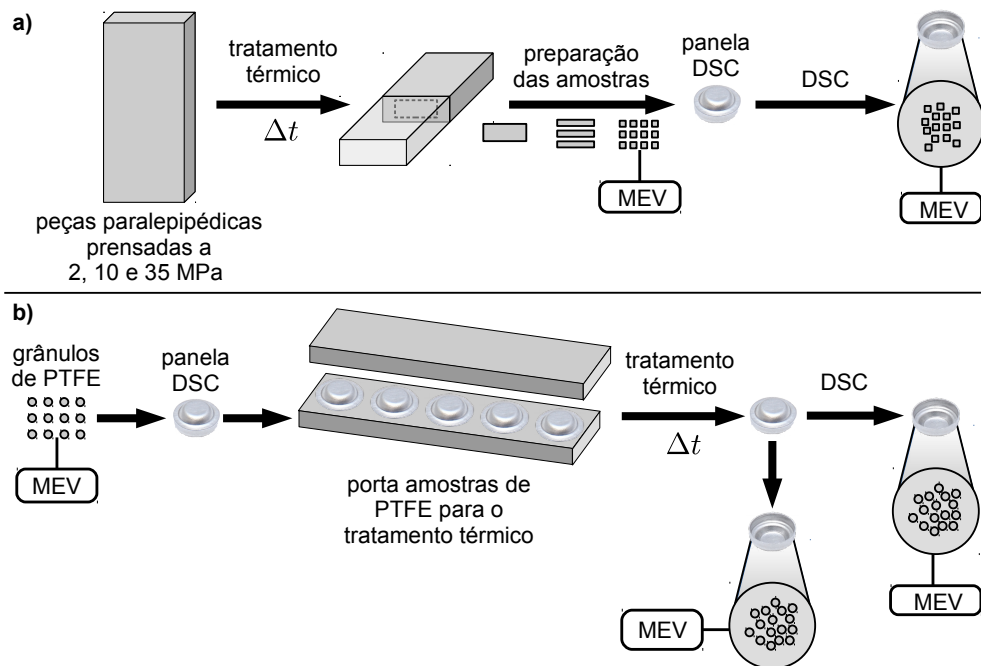


Figura 3.5 A - amostras compostas por fragmentos retirados do interior de peças sinterizadas, para estudo da influência do tipo de amostra na análise de DSC e de B - Figura esquemática da preparação das amostras para análises de DSC de amostras compostas por grânulos sinterizados dentro do porta-amostras de DSC

resfriamento no DSC.

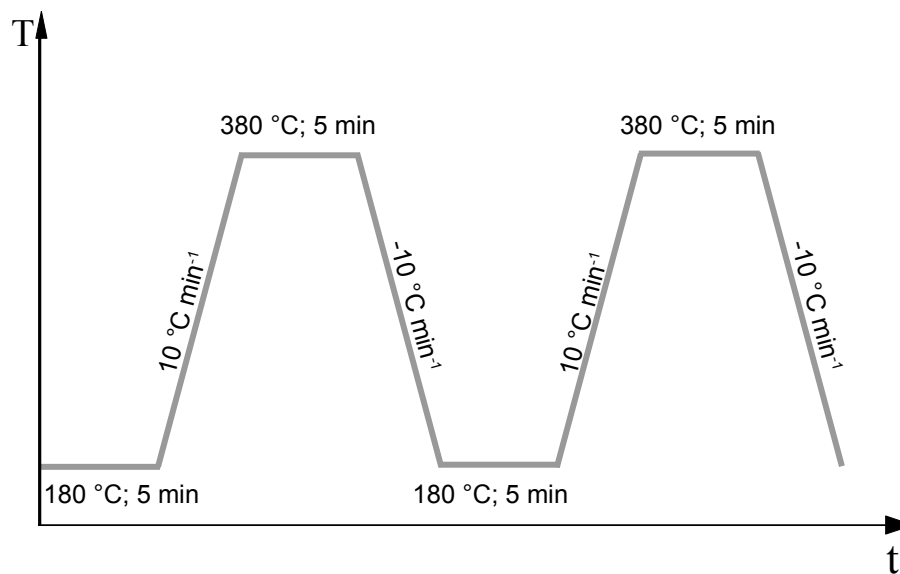


Figura 3.6 Esquema da programação utilizada nas análises de DSC

3.5 Investigação da microestrutura superficial de amostras de PTFE após sinterização via MEV

Devido às observações de Glaris et al. [41], a técnica de MEV foi utilizada para investigar a formação de verrugas nas superfícies das amostras submetidas somente à sinterização e as que passaram também por análise de DSC. As amostras foram depositadas sobre uma fita adesiva condutora e aterradas ao porta-amostras do microscópio com "tinta prata". Após secagem, por ≈ 3 h, estas foram recobertas com ouro no equipamento marca Balzers, modelo Sputter Coater SCD 004. As micrografias foram obtidas em um microscópio da Philips, modelo XL30, tipo FEG, operando com tensão aceleradora do feixe de elétrons de 5 kV.

3.6 Determinação do calor específico via MTDSC

Foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (do inglês *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry* - MTDSC), em amostras de PTFE como polimerizado e sinterizado no procedimento padrão (patamar em 375 °C por 120 minutos). Estas análises foram realizadas no mesmo equipamento utilizado nas análises de DSC (modelo Q2000 da *TA Instruments*). O equipamento foi calibrado com uma amostra de índio aquecida na mesma taxa das análises: 2 °C min⁻¹. As amostras de PTFE como polimerizadas foram utilizadas no formato de grânulos, enquanto as amostras de PTFE sinterizado foram retiradas do interior de uma barra do material e cortadas em fragmentos com dimensões próximas as dos grânulos. As massas das amostras foram mantidas próximas de 7,5 ± 0,1 mg. Em seguida, estas foram colocadas em painéis de alumínio com fechamento hermético para evitar que os gases provenientes da degradação do PTFE danificassem o equipamento. Os parâmetros utilizados nas análises de MTDSC foram:

- fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹;
- temperatura inicial: 50 °C;

- temperatura final: 400 °C;
- taxa de aquecimento: 2 °C min⁻¹;
- temperatura modulada com amplitude de 0,5 °C e período de 100 segundos (frequência de 10 mHz).

A mesma programação foi utilizada na análise do calor específico de uma amostra de safira, a qual possui c_p conhecido e é utilizada como padrão para cálculo da constante de calibração do equipamento (K_{c_p}) [42], dada por:

$$K_{c_p}(T) = \frac{c_{pt}(T)}{c_{pDSC}(T)} \quad (3.1)$$

em que c_{pt} é o calor específico da safira fornecido pela norma ASTM E1269 - 11 [43] e c_{pDSC} é o calor específico obtido pelo equipamento utilizado nas análises. Para o cálculo de c_p em função da temperatura, foi utilizado o procedimento estipulado pela norma ASTM E2716-09 [42] :

$$c_p = \frac{60 \frac{s}{min} \cdot A_{mhf} \cdot K_{c_p}}{A_{mhr} \cdot W_s} \quad (3.2)$$

sendo:

- c_p [J g⁻¹ °C⁻¹]: calor específico da amostra em função da temperatura;
- A_{mhf} [mW]: amplitude do fluxo de calor modulado fornecido pelo equipamento;
- A_{mhr} [°C min⁻¹]: amplitude da taxa de aquecimento modulada obtida pela derivada numérica da temperatura modulada fornecida pelo equipamento;
- W_s [mg]: massa da amostra.

Os valores de K_{c_p} e c_p para os dois tipos de PTFE citados são apresentados na Seção 4.3 na página 55.

3.7 Análise de Transferência de Calor (ATC)

Uma nova metodologia para determinação da condutividade térmica (k_T) de materiais e do coeficiente de transferência de calor por convecção (h_T) entre o ambiente e a peça, neste caso o CDP, vem sendo desenvolvida pelo grupo de pesquisa e foi utilizada neste trabalho. Nesta metodologia, um CDP cilíndrico foi instrumentado com termopares do tipo K (Tmps) no seu interior e na sua superfície como mostrado na Figura 3.7. Os Tmps internos, de 1 a 4, foram inseridos até a metade da altura do CDP. O Tmp 1 foi posicionado no eixo de simetria do CDP e os Tmps seguintes foram inseridos a 5, 10 e 15 mm a partir deste. Outros cinco Tmps foram colocados no exterior do CDP próximos à sua superfície. Estes foram fixados em uma placa de PTFE sinterizado, cujo coeficiente de expansão térmica é igual ao do CDP, isto permitiu que a posição relativa entre os Tmps externos e o CDP fosse mantida durante o ensaio, pois tanto o suporte como o CDP sofreram a mesma expansão térmica.

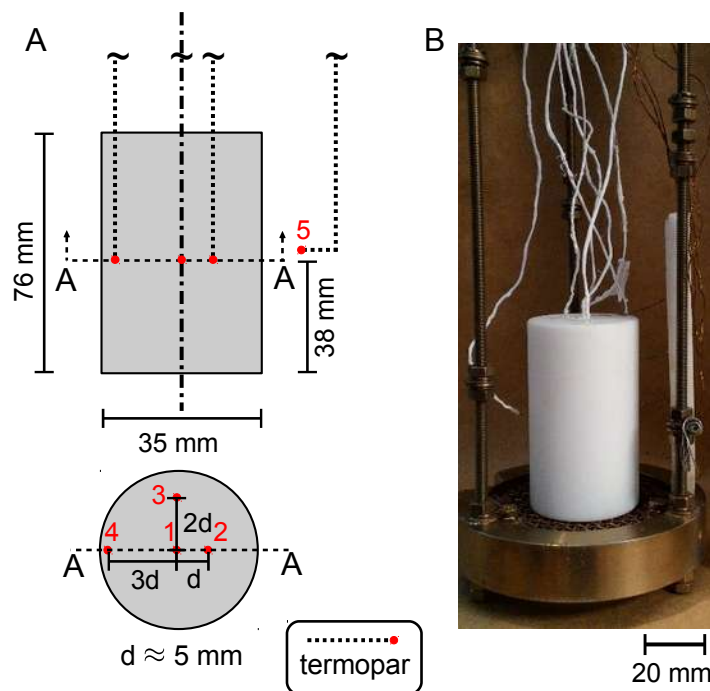


Figura 3.7 CDP instrumentado com Tmps para obtenção dos parâmetros de transferência de calor por análise térmica inversa: A) esquema com a posição dos Tmps e B) fotografia do CDP instrumentado

O CDP foi submetido a carregamentos térmicos em formato de serra compos-

tos por uma sequência de aquecimentos e resfriamentos, mas com patamares nas temperaturas inferiores de cada programação para a estabilização da temperatura em todo o volume do CDP (Figura 3.8). Portanto, as propriedades térmicas determinadas foram atribuídas à temperatura média (T_{med}) entre as temperaturas de patamar (T_{ini}) e de pico (T_{fin}) de cada ensaio. Essas temperaturas são apresentadas na tabela da Figura 3.8. Para a aplicação destes carregamentos térmicos, o CDP foi inserido no forno tubular (Figura 3.4, pág. 32). A temperatura nos termopares foi adquirida utilizando-se o equipamento da marca LynxTM, modelo ADS2000®, com 16 canais, o qual é ligado a um computador para registrar os dados em uma taxa de aquisição de 20 Hz em cada canal. O próprio circuito do equipamento fornece a temperatura de referência dos termopares (junta fria).

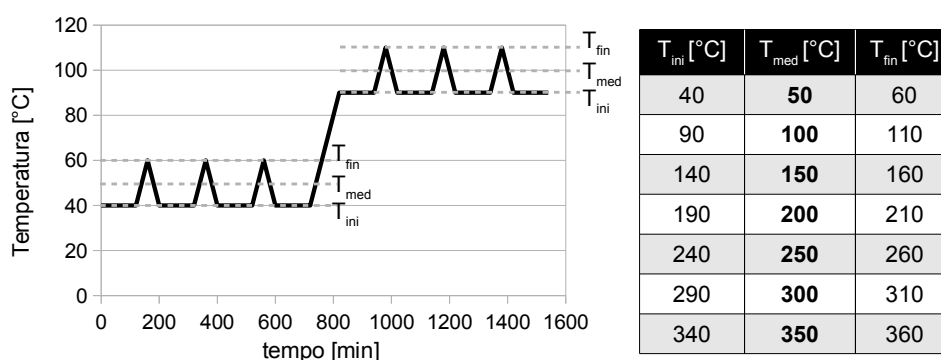


Figura 3.8 Exemplo da solicitação térmica durante os dois primeiros ensaios para obtenção das propriedades térmicas e tabela com todas as temperaturas utilizadas, sendo que as propriedades encontradas foram atribuídas às temperaturas em negrito

Após obtenção dos dados experimentais, foi implementado um modelo do experimento em EF no software AbaqusTM (Figura 3.9), no qual os valores de h_T e k_T , que se deseja identificar, foram variados por algoritmos de otimização de parâmetros até que o erro entre os resultados do modelo numérico e os dados experimentais fosse reduzido a um valor tolerável ($\leq 1 \times 10^{-2}$). Foi utilizado um algoritmo do tipo *Trust Region* [44] para atualizar o valor dos parâmetros entre cada iteração do método de otimização. Este algoritmo já está implementado em MatlabTM e foram criadas rotinas nesta linguagem e em linguagem PythonTM para automatizar o processo de otimização. Estas rotinas de automação são essenciais pois a otimização dos parâmetros requer várias iterações e em cada

uma delas é preciso: atualizar o modelo numérico com novos valores dos parâmetros, executar a análise em EF e comparar os resultados com os dados experimentais. Se todas estas etapas fossem executadas por um operador humano, o tempo de cada iteração inviabilizaria a aplicação.

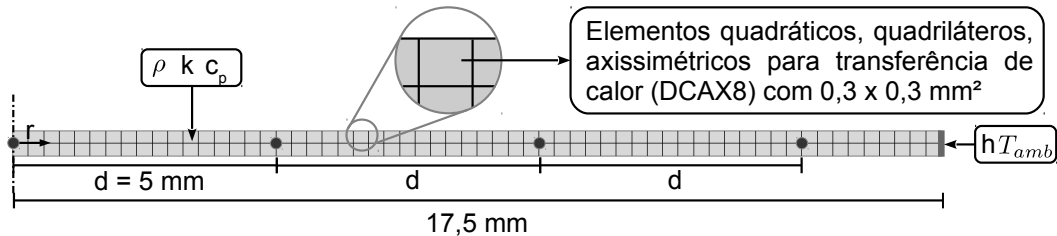


Figura 3.9 Esquema do modelo em EF implementado no software AbaqusTM. Os círculos marcam os nós representativos, graças à simetria, das posições dos termopares utilizados nos experimentos

A simetria do CDP e das condições de contorno do ensaio permitiram a representação apenas a região em que se encontravam os Tmps no modelo de EF, aproximando o CDP para um cilindro com altura infinita. As equações que regem a transferência de calor nesta configuração são:

$$\rho c_p \dot{T} - \text{div}[k_T \cdot \text{grad}(t)] = 0 \quad (3.3)$$

sob as condições de contorno:

$$k_T \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=d/2} = h_T (T|_{r=d/2} - T_\infty) \quad (3.4)$$

em que r e d são o raio e o diâmetro do cilindro, respectivamente.

O modelo axissimétrico foi composto por um retângulo de 17,5 mm de lado e altura de 0,6 mm. Foram utilizados elementos para cálculo de problemas térmicos, em formato quadrilátero e com função de forma quadrática. As principais variáveis do modelo de material para o PTFE sinterizado foram o $c_p(T)$, obtido por MTDSC; a densidade $\rho(T)$, obtida do inverso do volume específico, a partir de ensaios de DO-CID; e a condutividade térmica $k_T(T)$ que é uma das variáveis a serem identificadas. Foi aplicada como condição de contorno a temperatura do ambiente medida pelo Tmp 5 (Figura 3.7), a qual induz um fluxo de calor que

é transmitido para o material em função do coeficiente de transferência térmica por convecção $h_T(T)$, outra variável a ser identificada. Os valores de T_{amb} foram parametrizados para que a análise se iniciasse a 0 °C, dispensando a utilização de um campo inicial de temperatura no CDP. Foi utilizada uma única etapa para transferência de calor em regime transiente com: período de 5000 s, incremento inicial de 0,1 s, incremento mínimo de 0,05 s, incremento máximo de 100 s e a máxima variação de temperatura permitida de 0,1 °C por incremento. A opção de não linearidade geométrica não foi habilitada.

Essa metodologia já foi utilizada para o PTFE como polimerizado [45] e sua principal contribuição é a obtenção de $h_T(T)$, o qual é específico para o conjunto peça/ambiente e relevante para a modelagem numérica de processos que envolvem transferência de calor por convecção.

3.8 Dilatometria óptica por correlação de imagens digitais (DO-CID)

A técnica de CID foi aplicada para a medição do volume específico de CDPs de PTFE como polimerizado e sinterizado em função da temperatura. Geralmente, esta medida é realizada em um equipamento chamado dilatômetro, cujos os tipos mais comuns são o de mercúrio e o de haste. No primeiro, uma amostra do material é imersa em mercúrio presente no bulbo de um balão volumétrico, é medida a posição do menisco de mercúrio na temperatura ambiente e após variação da temperatura é acompanhado o deslocamento do menisco por efeito da contração ou expansão da amostra. No dilatômetro de haste mede-se a deformação em uma das direções da amostra a partir do deslocamento da haste para que a pressão de contato seja mantida na face da amostra, a qual possui formato cilíndrico ou paralelepípedo. Este último tipo já foi utilizado para estudos com o PTFE [9].

Dentre as vantagens da aplicação da CID no estudo dilatométrico de materiais pode-se citar a medida simultânea dos campos de deslocamento nas direções longitudinal e transversal da face fotografada. Isto permite aferir sobre a isotropia do material, o que seria impossível utilizando dilatômetro de mercúrio e demandaria dois ensaios em direções diferentes com o dilatômetro de haste.

Um esquema do equipamento desenvolvido e nomeado como dilatômetro óptico (DO-CID) é apresentado na Figura 3.10. Existem equipamentos vendidos comercialmente com o mesmo nome de dilatômetro óptico, mas estes medem apenas variações na posição e forma das arestas da face do CDP e não os campos de deslocamento na face.

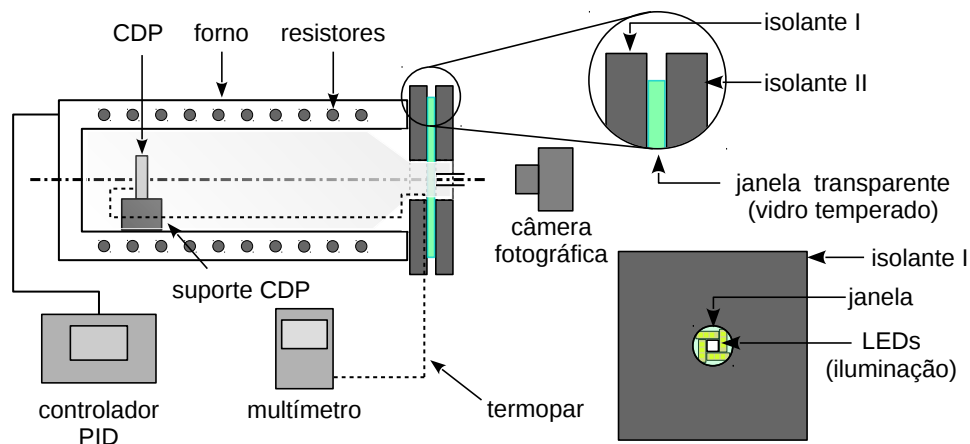


Figura 3.10 Esquema do dilatômetro óptico (DO-CID) desenvolvido no laboratório para aplicação da CID em ensaios dilatométricos

Para a confecção do sistema para DO-CID para o CDP com homogeneidade de temperatura, o forno tubular (Figura 3.4, pág. 32) foi colocado na posição horizontal. A tampa com suporte para a sinterização de CDPs foi substituída por uma tampa com janela transparente para aquisição de imagens e iluminação do CDP. Esta tampa foi produzida com duas camadas de lã mineral com furos circulares de ≈ 80 mm de diâmetro (isolantes I e II) e entre elas foi colocada uma janela de vidro temperado. No isolante II foi fixada uma chapa metálica contendo no seu centro um orifício quadrado de dimensões $25 \cdot 25$ mm² por onde foi fixado um tubo de seção quadrada, formando o visor para a aquisição das imagens (Figura 3.10). No lado interno da chapa metálica foi fixado um sistema de iluminação por LEDs brancos para iluminar o interior do forno. Os CDPs de dimensões de $20 \cdot 5 \cdot 40$ mm³ foram fixados em um porta-amostras, fabricado em aço inox. Após a fixação, a face a ser fotografada recebeu uma pintura apropriada de tons de cinza (mosqueado), a qual é necessária para que a rotina de CID possa rastrear a região de vários conjuntos de pixels entre as imagens adquiridas du-

rante o ensaio, e assim, obter os campos de deslocamentos. O conjunto formado pelo CDP e o porta-amostras foi posicionado na região do forno com variação de temperatura máxima de ≈ 2 °C entre as faces posterior e anterior do CDP. Para a aquisição de temperaturas durante os ensaios foi utilizado um Tmp inserido em um furo de 1 mm de diâmetro e 6 mm de profundidade em uma das faces laterais do CDP. Este termopar foi ligado a um multímetro marca MINIPATM modelo ET - 2077 que, por sua vez, foi ligado a um notebook para aquisição das temperaturas a 2 Hz. Para aquisição das imagens, foi utilizada uma câmera Canon T5TM de 18.0 Mpixel e uma Objetiva macro 100 . Os programas de temperatura impostos nos ensaios de dilatométrica óptica com CDPs verde e sinterizados, foram:

- CDP verde: aquecimento a $0,3$ °C min^{-1} ; patamar em 370 °C com período de patamar de 120 min; resfriamento a $0,5$ °C min^{-1} ;
- CDPs sinterizados: aquecimento a 3 °C min^{-1} ; patamar em 370 °C com período de patamar de 40 min; resfriamento a $0,5$ °C min^{-1} .

As taxas de aquecimento e resfriamento, bem como o período de patamar de sinterização do ensaio de dilatométrica óptica para o CDP verde foram escolhidas para comporem uma versão simplificada do programa utilizado na sinterização de CDPs (vide Figura 3.3). Como o objetivo deste trabalho é o estudo do processo de sinterização, o resfriamento do material sinterizado é mais relevante que seu aquecimento e fusão, sendo assim, foi utilizada uma taxa mais alta (3 °C min^{-1}) durante o aquecimento dos ensaios de dilatométrica com CDP sinterizados para diminuir o tempo total destes ensaios.

3.8.1 Ensaios para caracterização do volume específico em função da temperatura

Os ensaios de DO-CID foram realizados para medir as deformações longitudinais (ϵ_{11}) e transversais (ϵ_{22}), ambas em função da temperatura, para um CDP verde, durante o processo de sinterização, ou refusão para CDPs sinterizados.

O volume específico em função da temperatura ($v(T)$) foi obtido indiretamente:

$$v(T) = v_0 \cdot \exp(3 \varepsilon_{11}) = v_0 \cdot \exp(3 \varepsilon_{22}) \quad (3.5)$$

em que v_0 é o volume específico do material na temperatura inicial. Como os CDPs foram compactados em prensa isostática, o nível de anisotropia é baixo e, idealmente, o volume específico pode ser obtido utilizando as deformações nas duas direções (ε_{11} e ε_{22}).

Este procedimento foi utilizado para caracterização do volume específico em função da temperatura das fases amorfa e cristalina, $v_a(T)$ e $v_c(T)$, respectivamente, bem como para caracterização do grau de cristalinidade do material verde e sinterizado, $\chi_g(T)$ e $\chi_s(T)$, respectivamente. Estas propriedades foram utilizadas para implementação, no software de elementos finitos, das deformações ocasionadas pela fusão e recristalização da fase cristalina. O mesmo procedimento foi aplicado para a caracterização de $v(T, \chi)$ em diferentes regiões do CDP submetido a um gradiente de temperaturas durante o ensaio de validação do modelo em EF, detalhado na próxima seção.

3.8.2 Ensaio com gradiente de temperaturas induzido para validação do modelo em EF

O ensaio de validação do modelo em EF foi realizado em uma câmara de gradiente térmico induzido, inteiramente desenvolvida durante este trabalho. Para confecção desta câmara foi utilizada uma resistência elétrica posicionada sob uma placa de cerâmica refratária. Esta resistência foi ligada a um controle tipo PID e utilizada como fonte de calor da câmara. As paredes laterais, o teto e a base da câmara foram produzidas com placas isolantes (lã mineral). O CDP de PTFE compactado foi colocado sobre uma pequena placa de aço polida para minimizar o atrito com o CDP. Orifícios de 0,8 mm de diâmetro e 6 mm de profundidade foram produzidos na face anterior do CDP, os quais foram dispostos como uma matriz com quatro linhas e três colunas, totalizando 12 orifícios, para fixação de termopares tipo K. Os 12 Tmps foram ligados a uma placa de aqui-

sição com taxa de 1 Hz em todos os canais. A face posterior do CDP recebeu pintura de tons de cinza (mosqueado) para aplicação da técnica de CID. Duas lâmpadas brancas, do tipo LED, foram utilizadas para a iluminação do CDP. Para evitar oscilações na intensidade luminosa e o efeito miragem ocasionados pelo fluxo de ar quente saindo da câmara, foram colocadas janelas de borossilicato entre as lâmpadas e a câmara, e entre a câmara fotográfica e a câmara, como indicado no esquema apresentado na Figura 3.11. Para aquisição das imagens, foi utilizada uma câmera Canon T5TM e objetiva Macro com distância focal de 100 mm.

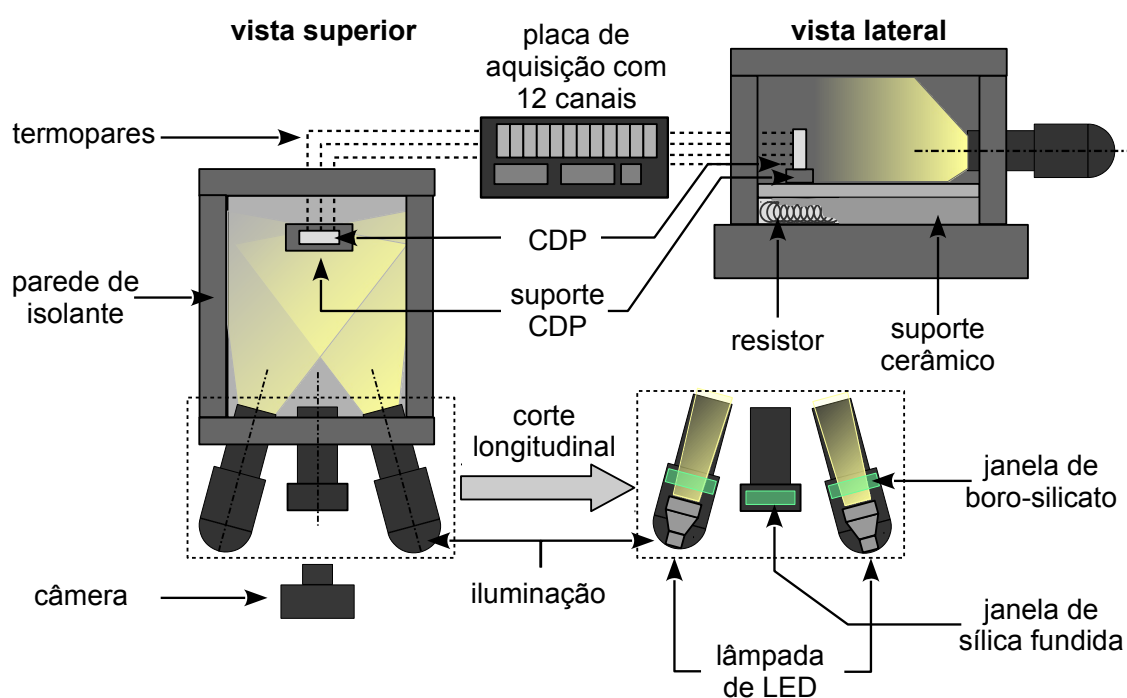


Figura 3.11 Esquema da câmara com gradiente térmico induzido para o ensaio de validação

O programa de temperaturas aplicado para o ensaio foi composto por um aquecimento a 2 °C min^{-1} , seguido de patamar em 400 °C com período de 30 min e resfriamento a 2 °C min^{-1} .

3.9 Modelagem numérica da fusão e recristalização do PTFE durante sinterização

Foi proposto um modelo para simulação computacional do processo de sinterização de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática a frio, que considerou os mecanismos devido às deformações térmicas (reversíveis) e a fusão e recristalização da fase cristalina. Foi utilizado o software de EF AbaqusTM. Este software é indicado para este fim por ser robusto, preparado para a construção de modelos do tipo termo-mecânico e permitir a utilização de valores das propriedades do material dependentes da temperatura e de campos definidos pelo usuário. Além destes recursos, o AbaqusTM permite que o usuário escreva rotinas em FortranTM para implementar fenômenos específicos que não estejam contidos nos diversos modelos presentes no software. Nestas rotinas, as variáveis de estado (*STATEVs*) são geralmente utilizadas para armazenamento de valores que precisam ser recuperados durante os incrementos da análise em EF.

Para avaliar as potencialidades do modelo proposto, o ensaio com gradiente de temperatura induzido (ensaio de validação) foi modelado. As propriedades térmicas de interesse do material, $c_p(T)$ e $k_t(T)$, foram identificadas conforme descrito nas Seções 3.6 e 3.7, respectivamente. Os valores de $v(T, \chi)$ foram obtidos segundo a metodologia descrita na Seção 3.8.1. O Módulo de Young em função da temperatura $E(T)$ foi obtido da literatura [7, 46]. Nestes trabalhos, os valores foram identificados em ensaios de tração simples sob diferentes temperaturas, sendo 380 °C a maior temperatura reportada, na qual o PTFE encontra-se no estado fundido. Os valores utilizados nas simulações foram obtidos pela média dos valores interpolados nos dados destes trabalhos, como pode ser visto na Figura 4.17 (pág. 72). O coeficiente de Poisson foi considerado constante ao longo do processo, sendo $\nu = 0,4$.

O modelo geométrico bidimensional planar foi implementado considerando-se a metade do CDP do ensaio de validação, já que a geometria e as condições de contorno eram simétricas em relação ao eixo longitudinal do CDP (Figura 3.12). Foram utilizados 200 nós para a criação de elementos de quatro nós, planos,

quadriláteros e com deformação termo-mecanicamente acoplada. As condições de contorno aplicadas foram: restrição de movimento na direção horizontal nos nós sobre a linha de simetria, restrição de movimento na direção vertical nos nós situados na aresta da base. As temperaturas foram impostas em cada um dos nós do modelo, para isso, os valores adquiridos nos Tmps durante o ensaio de validação foram interpolados e extrapolados para as posições dos nós da malha utilizando rotina escrita em MatlabTM. A condição inicial de temperatura foi atribuída a partir de um campo com a média de todas as temperaturas no início do ensaio (quando é capturada a imagem de referência da CID).

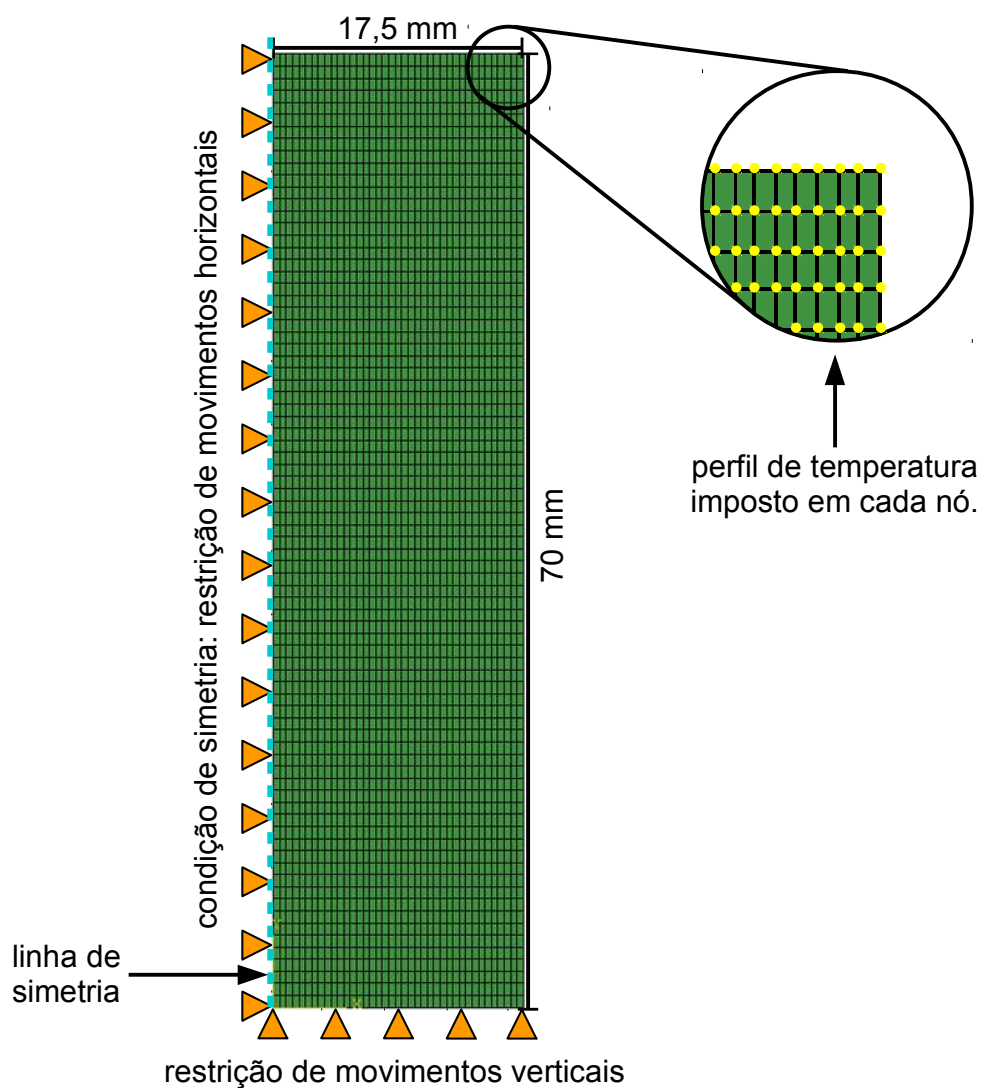


Figura 3.12 Esquema do modelo em EF para simulação do experimento de validação

Para a implementação das deformações devidas a fusão e recristalização da fase cristalina e as deformações térmicas reversíveis, diretamente associadas à variável $v(T, \chi)$, foi utilizada uma rotina computacional pré-preparada no AbaqusTM, denominada UEXPAN, apropriada para cálculos de expansão térmica. A expressão escrita nesta rotina deve retornar um valor de incremento de expansão linear ($\Delta\varepsilon$) na variável $EXPAN(1)$. Esta rotina é apresentada no Apêndice 6 (pág. 87).

Na programação desta rotina, foram inseridos vetores que contém valores que dependem da temperatura, $v_a(T)$, $v_c(T)$, $\chi_g(T)$ e $\chi_s(T)$ para todo o intervalo de temperatura do processo de sinterização. Estes valores foram interpolados linearmente para a temperatura de cada incremento a partir de resultados de DO-CID para os CDPs com distribuição homogênea de temperatura. O volume de um elemento finito durante o aquecimento foi estimado segundo a lei das misturas:

$$v(T, \chi) = v_c(T) \cdot \chi_g(T) + v_a(T) \cdot (1 - \chi_g(T)) \quad (3.6)$$

Caso o material seja resfriado antes da fusão total da fase cristalina, o volume resultante será composto pelo volume de fase amorfa, o qual passará pelo processo de cristalização, e um volume de fase cristalina residual. Portanto, o volume do elemento será escrito como:

$$v(T, \chi) = \{v_c(T) \cdot \chi_g(T) + v_a(T) \cdot [1 - \chi_g(T)]\} \cdot \chi_a(T_{max}) + v_c(T) \cdot [1 - \chi_a(T_{max})] \quad (3.7)$$

em que $\chi_a(T_{max})$ é a fração de fase amorfa no material na máxima temperatura atingida (T_{max}).

Como a UEXPAN é executada no início e no final de cada incremento de cálculo nos modelos termo-mecânicos, $v(T, \chi)$ foi estimado para cada um destes instantes, e a variação de deformação volumétrica ($\Delta\varepsilon_{vol}$) em cada incremento foi obtida pela equação:

$$\Delta\varepsilon_{vol} = \frac{v_f(T) - v_i(T)}{v_i(T)} \quad (3.8)$$

sendo o índice i atribuído para o início do incremento e o índice f para o final

Tabela 3.2 Variáveis de estado armazenadas durante a execução das subrotinas do AbaqusTM

Varável de estado	Propriedades/variáveis
<i>STATEV(1)</i>	início ou final do incremento
<i>STATEV(2)</i>	volume no início ($v_i(T)$)
<i>STATEV(3)</i>	volume no final ($v_f(T)$)
<i>STATEV(4)</i>	diferença entre $v_f(T)$ e $v_i(T)$
<i>STATEV(5)</i>	máxima temperatura atingida
<i>STATEV(6)</i>	fração de fase amorfa formada no aquecimento
<i>STATEV(7)</i>	grau de cristalinidade
<i>EXPAN(1)</i>	variação da deformação linear no incremento
<i>FIELD(1)</i>	variável de detecção se houve a fusão

deste.

O modelo foi criado para materiais isotrópicos, então, as deformações em cada uma das três direções são iguais e cada uma vale um terço de $\Delta\varepsilon_{vol}$, resultando como saída da rotina:

$$EXPAN(1) = \frac{\Delta\varepsilon_{vol}}{3} \quad (3.9)$$

As variáveis armazenadas em *STATEVS* na rotina são apresentadas na Tabela 3.2:

Além da UEXPAN, foi utilizada outra sub-rotina do AbaqusTM conhecida como USDFLD, a qual permite a criação de campos definidos pelo usuário. Esta rotina

foi empregada para marcar os elementos que passaram por fusão da fase cristalina, mesmo que parcial. Sendo assim, sempre que a STATEV(6) assumiu valor maior que zero, foi atribuído o valor unitário para a variável de saída desta subrotina (*FIELD(1)*), caso contrário ela permaneceu com o valor zero. Com isso, o modelo de material considerou as diferentes propriedades térmicas e mecânicas para o material no estado verde ou sinterizado.

Destaca-se que o procedimento de aplicação de valores distintos de temperaturas em cada um dos 200 nós, a entrada de dados do modelo de material com tabelas extensas de propriedades em função da temperatura, para o material no estado verde ou sinterizado é um processo custoso e demorado para o usuário. Para automatizar estas tarefas, este modelo foi escrito em uma rotina em linguagem PythonTM, apresentada no Apêndice 6 (pág. 97).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise da fusão, cristalização e degradação via DSC

Na Figura 4.1 é apresentado um exemplo de termograma de análises de DSC para uma amostra retirada do interior de peças e outra composta por grânulos. As temperaturas utilizadas como limites de integração são apresentadas na mesma figura.

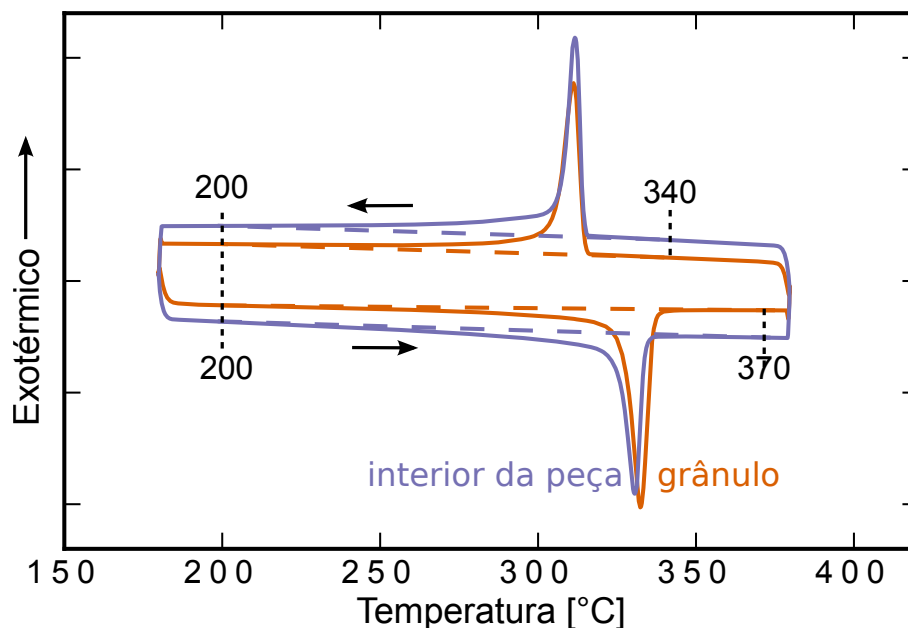


Figura 4.1 Termograma para amostras do interior da peça e de grânulos de PTFE sinterizadas por 8000 min à 390°C

As entalpias de fusão obtidas por DSC durante o primeiro e segundo aquecimento das amostras do interior das peças e das amostras composta por grânulos são apresentadas na Figura 4.2a. Os dados do primeiro aquecimento referem-se à fusão das estruturas cristalinas formadas durante o resfriamento no forno com taxa de $0,3 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$. Portanto, a entalpia de fusão medida nesta etapa da análise é proporcional à fração mássica destas estruturas. A entalpia de fusão das amostras de grânulos aumenta com o tempo de patamar de sinterização até apresentar um patamar a partir de ≈ 1.000 min. De forma diferente, a entalpia de fusão das amostras do interior das peças possuem um valor máximo em ≈ 1.000 min seguido de um decaimento para períodos de patamar maiores. Além de comportamentos distintos, nota-se uma diferença considerável entre as entalpias de fusão dos dois tipos de amostras para os períodos de patamares maiores

que ≈ 1.000 min. Essa diferença indica que as cadeias poliméricas estão em estados diferentes de degradação e/ou formando estruturas cristalinas distintas. A segunda hipótese pode ser atribuída à formação de estruturas cristalinas chamadas de verrugas [28, 40, 41], que se formam nas superfícies livres do material quando aplicados tratamentos térmicos próximos aos de sinterização. As amostras de fragmentos internos das barras praticamente não apresentam superfícies livres para a formação de verrugas (a menos dos vazios residuais do processo de prensagem), quando comparadas às amostras de grânulos.

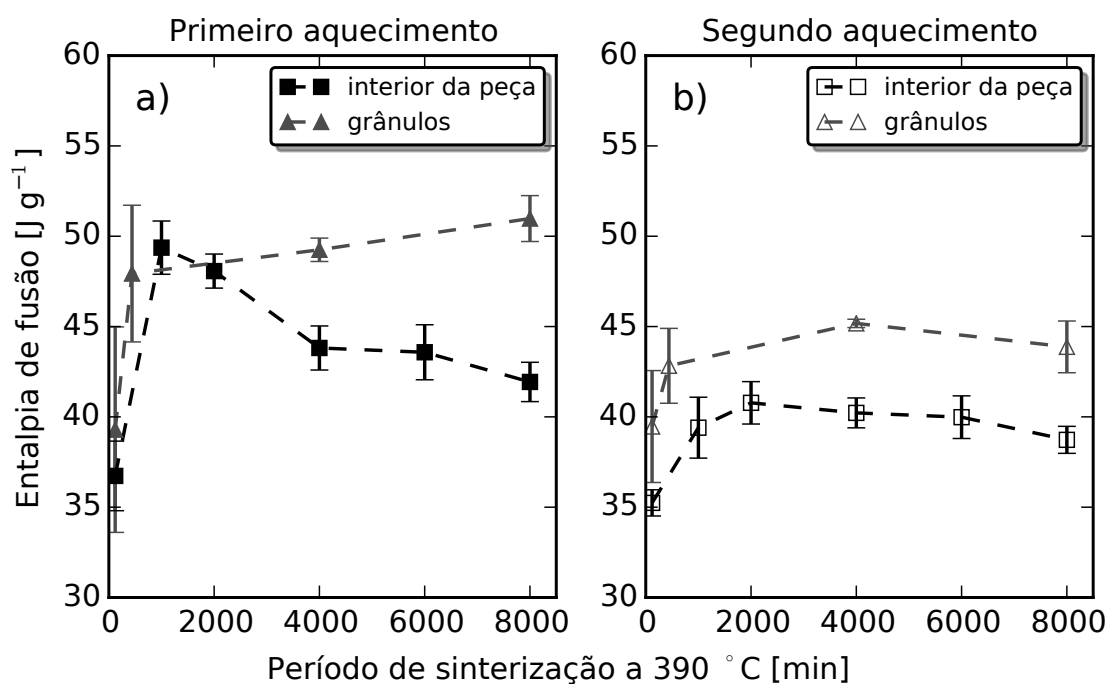


Figura 4.2 Valores de entalpia da primeira (a) e da segunda (b) fusão durante a análise de DSC para amostras do interior de peças compactadas) e das amostras composta por grânulos, sinterizadas em diferentes períodos de patamar $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ (linhas tracejadas somente para guiar os olhos)

O segundo aquecimento na análise de DSC (Figura 4.2b) refere-se à fusão das estruturas cristalinas formadas durante o primeiro resfriamento no próprio equipamento de DSC, com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A redução na entalpia de todas as amostras deve-se à diferença entre as taxas de resfriamento aplicada no forno e no equipamento de DSC ($0,3$ e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente), mas o comportamento observado nas entalpias de fusão para cada um dos dois tipos de amostras é análogo ao observado no primeiro aquecimento. A diferença nas en-

talpias para os dois tipos de amostras que permanece no segundo aquecimento pode ainda ser justificada pela presença das verrugas formadas nas superfícies livres. Embora as amostras extraídas do interior das barras apresentem agora, no segundo ciclo de DSC, superfícies livres e haja também formação de verrugas, certamente a área destas superfícies é menor que a área de superfícies livres presentes nos grânulos (estes apresentam porosidade interna não desprezível). Estes resultados são corroborados por observações microscópicas das superfícies de algumas amostras dos dois tipos estudados, conforme discutido na próxima seção.

4.2 Investigação das estruturas cristalinas formadas durante a sinterização e as análises de DSC via MEV

A diferença significativa entre as entalpias de fusão das amostras do interior das barras e as amostras com os grânulos motivaram a aplicação da técnica de MEV para investigação da formação das microestruturas que justificariam esta diferença. A técnica foi aplicada nestes dois tipos de amostras nas condições: sinterizadas no forno por 120 e 8000 min e submetidas aos ensaios de DSC e de outras somente sinterizadas, nas mesmas condições (Figura 4.3).

Nota-se que as amostras de grânulos de PTFE como polimerizado (Figura 4.3a e 4.3b) e as provenientes do interior de peças sinterizadas (Figuras 4.3c, 4.3d, 4.3g e 4.3h) não apresentam as estruturas em formato de verrugas. De forma diferente, nas amostras de grânulos sinterizados (Figuras 4.3e, 4.3f, 4.3i e 4.3j) a presença das verrugas é bastante nítida. Seguindo a hipótese de Glaris et al. [41] e Gamboni et al. [28], de que estas estruturas são cristalinas, tanto sua presença nas amostras de grânulos sinterizados, como sua ausência nas amostras do interior de peças sinterizadas, deixa claro que estas são formadas em superfícies livres e corroboram com os resultados obtidos no primeiro e segundo aquecimentos das análises de DSC, nos quais a entalpia de fusão para as amostras de grânulos foi maior quando comparada às das amostras do interior das peças.

As estruturas encontradas nas imagens das Figuras 4.3f e 4.3j indicam que as verrugas tendem a formar uma estrutura em rede com o aumento do período

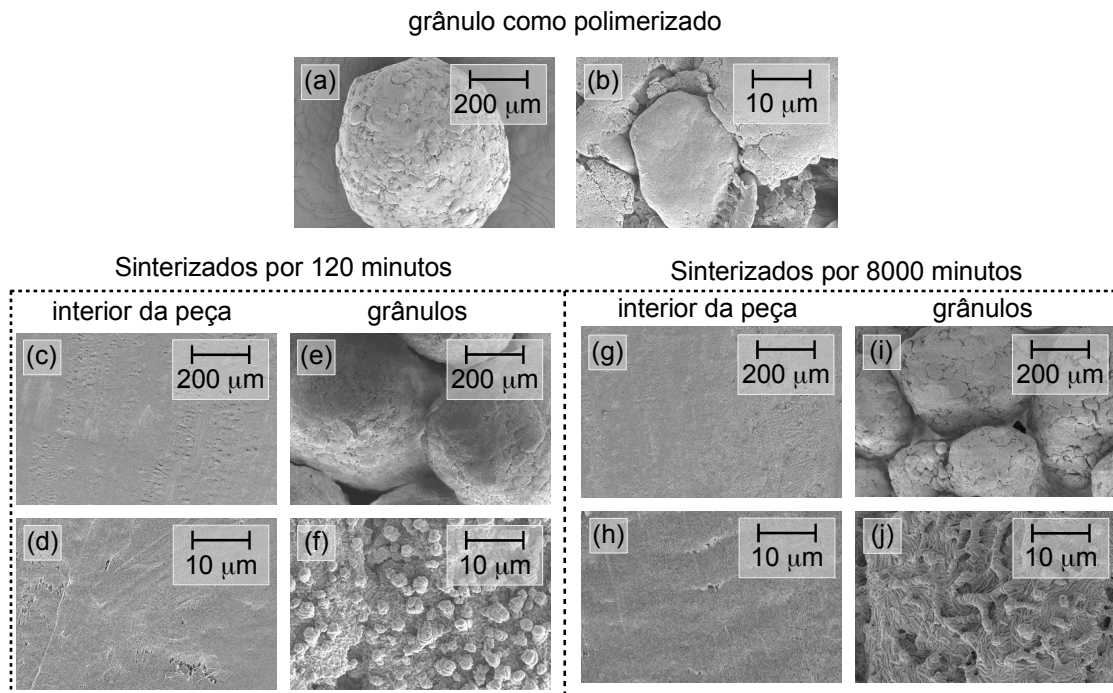


Figura 4.3 Micrografias de MEV: grânulo de PTFE como polimerizado (a,b), amostras sinterizadas por 120 min: interior da peça (c,d), grânulos (e,f), sinterizadas por 8000 min: interior da peça (g,h), grânulos (i,j)

de patamar. A formação destas estruturas (verrugas) com maior grau de cristalinidade explica o comportamento levemente ascendente da entalpia de fusão em função do período de patamar para os grânulos sinterizados (Figura 4.2a).

A técnica de MEV também foi aplicada em amostras sinterizadas e que adicionalmente passaram pelos dois ciclos de DSC para investigar se estas estruturas são também formadas durante o tratamento térmico aplicado nesta análise. Os resultados são apresentados na Figura 4.4.

As estruturas em formato de verrugas são formadas em ambos os tipos de amostras, mesmo com a taxa de resfriamento no DSC sendo maior que a utilizada no forno durante a sinterização, o que esclarece a aproximação dos valores de entalpia registrada durante a segunda fusão no DSC. Ou seja, mesmo que as amostras submetidas à análise de DSC não possuam inicialmente as verrugas (Figuras 4.3c, 4.3d, 4.3g e 4.3h), estas são formadas durante o primeiro resfriamento no DSC e a entalpia medida no aquecimento seguinte é influenciada pela presença destas estruturas.

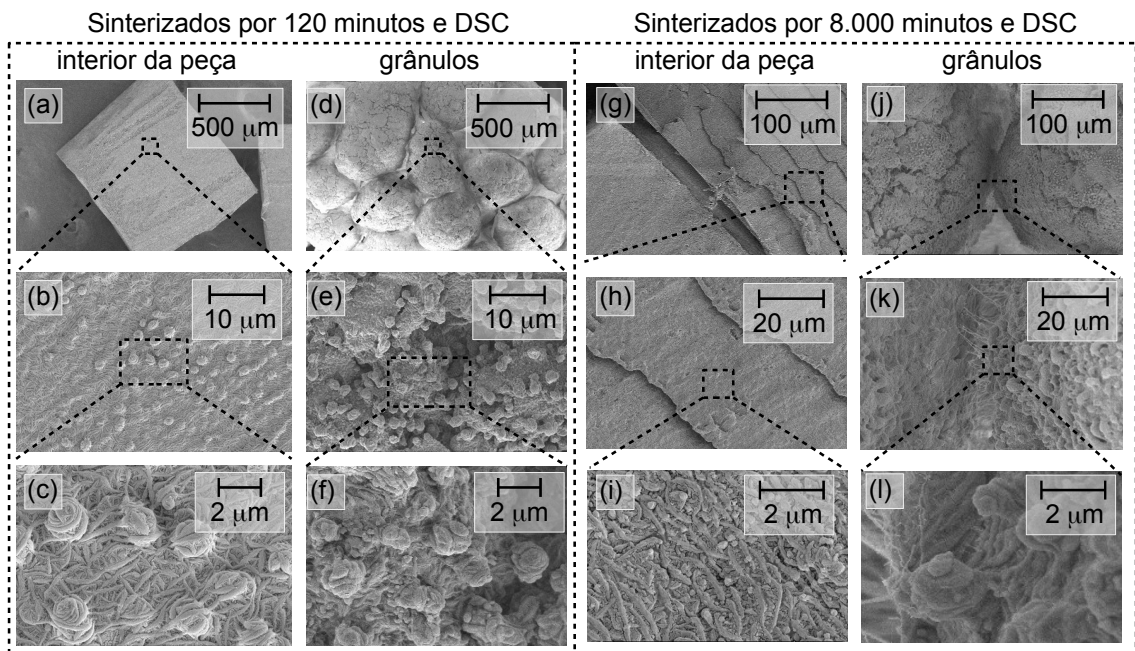


Figura 4.4 Micrografias de MEV de amostras sinterizadas e submetidas aos ensaios de DSC:

(a, b, c) interior das barras por 120 min; (g, h, i) interior das barras por 8.000 min;
 (d, e, f) grânulos por 120 min; (j, k, l) grânulos por 8.000 min

Observando-se a Figura 4.4 nota-se a formação das verrugas durante o ensaio de DSC em ambos os tipos de amostras, porém, as amostras submetidas ao período de patamar maior (8.000 min) durante a sinterização apresentam verrugas com tamanhos menores quando comparadas às amostras sinterizadas por 120 min. Este resultado pode ser uma consequência da degradação das cadeias após um período longo de sinterização. No entanto, como este trabalho se concentrou em sinterizações típicas com período de 120 min, o efeito da degradação não foi considerado no modelo em EF.

4.3 Determinação do calor específico via MTDSC

O calor específico ($c_p(T)$) foi obtido para amostras de PTFE como polimerizado e após sinterização a 375 °C por 120 min. Para isso, foi utilizado o procedimento de MTDSC baseado na norma E2716-09 [42], cuja metodologia foi descrita na Seção 3.6 (pág. 36). O fator de correção K_{c_p} foi calculado e é apresentado na Figura 4.5, enquanto os valores de $c_p(T)$ para o PTFE como polime-

rizado e sinterizado são apresentados na Figura 4.6.

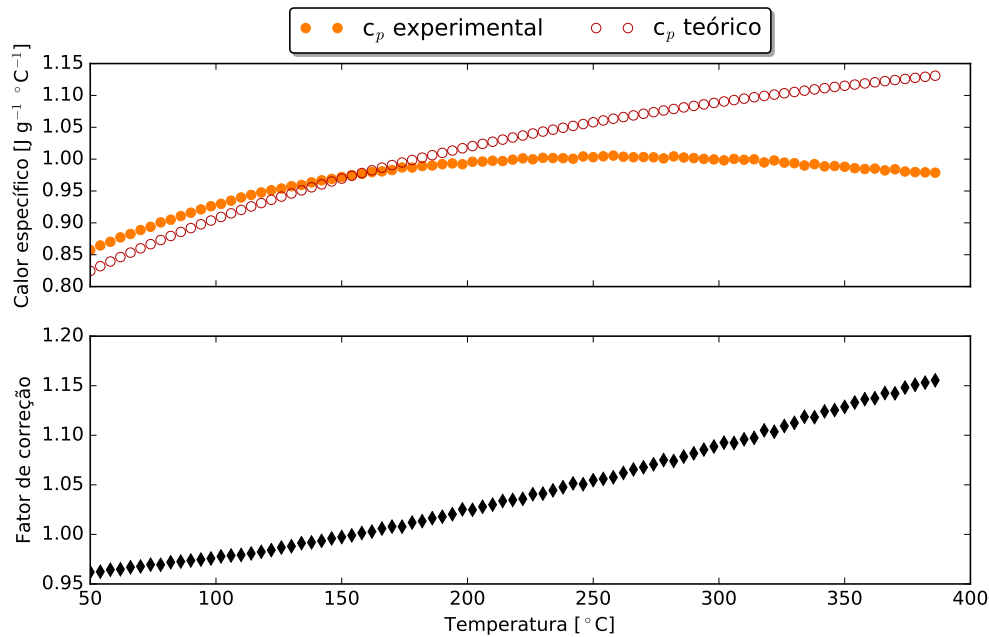


Figura 4.5 Razão entre os valores teórico e experimental do c_p da safira para cálculo do fator de correção k_{c_p} do MTDSC

Os picos nos valores de c_p para ambos os tipos de PTFE referem-se ao calor latente absorvido durante a fusão das amostras. O c_p é igual à capacidade calorífica C_p parametrizada pela massa da amostra (m). A C_p , por sua vez, é dada pela razão entre a variação de energia do sistema (∂Q) e a variação de temperatura (∂T), que, à pressão constante (p) é equivalente à razão entre as variações de entalpia (∂H) e de temperatura:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p = m \cdot c_p \quad (4.1)$$

Se uma reação físico-química no material absorver energia, como o calor latente absorvido durante a fusão por exemplo, a leitura do aparelho indicará um aumento de c_p , já que será necessário fornecer energia para a fusão e para o aquecimento. Como pode ser visto no segundo gráfico da Figura 4.6, os picos de c_p coincidem com as temperaturas dos picos de fluxo de calor.

A diferença entre o c_p do PTFE como polimerizado e do sinterizado exige que o modelo de material empregado nas simulações seja capaz de utilizar os valores

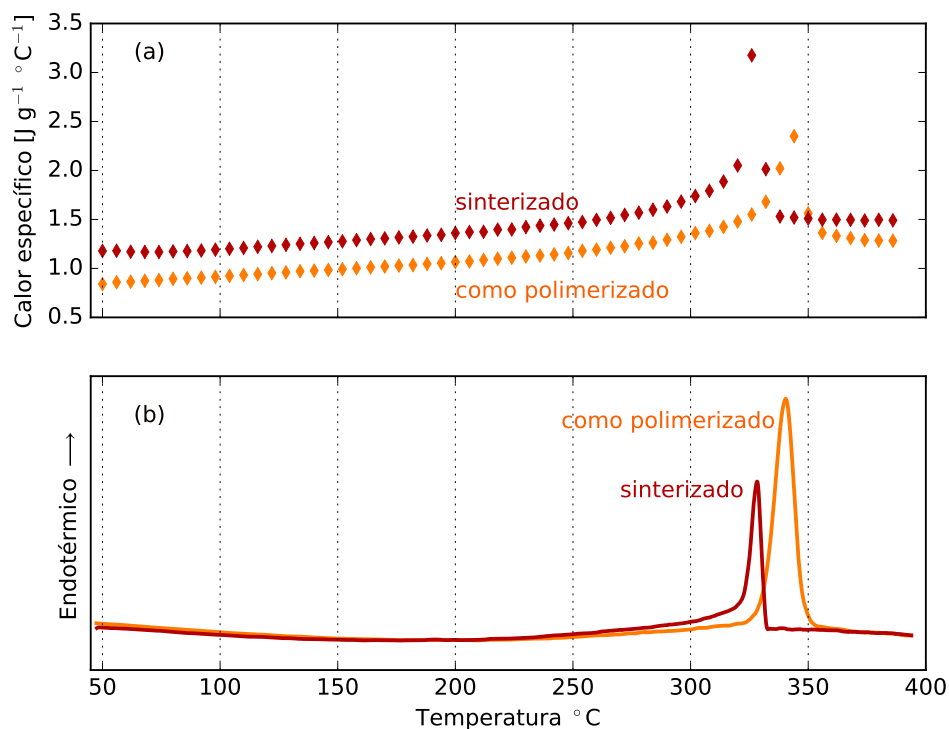


Figura 4.6 Valores de $c_p(T)$ para o PTFE como polimerizado e sinterizado (a). Detalhe para o aparente pico de $c_p(T)$, o qual é consequência do calor latente de fusão (b)

do primeiro durante o aquecimento e do segundo durante o resfriamento. Além disso, estes valores foram úteis na determinação de h_T e k_T pela metodologia de análise inversa que vem sendo desenvolvida.

4.4 Análise de Transferência de Calor (ATC)

As propriedades térmicas foram obtidas para o PTFE sinterizado, o qual possui maior usinabilidade do que o material verde. As temperaturas medidas durante os ciclos iniciais do primeiro experimento são apresentadas na Figura 4.7. Esta programação foi repetida para outras seis faixas diferentes de temperatura, como descrito na Seção 3.7 (pág. 38).

Durante os experimentos, notou-se que a condutividade térmica dos Tmps influenciava nas medidas fazendo com que o calor do ambiente atingisse o interior do GDP via condução térmica dos fios dos TMPs, sendo assim, ao invés

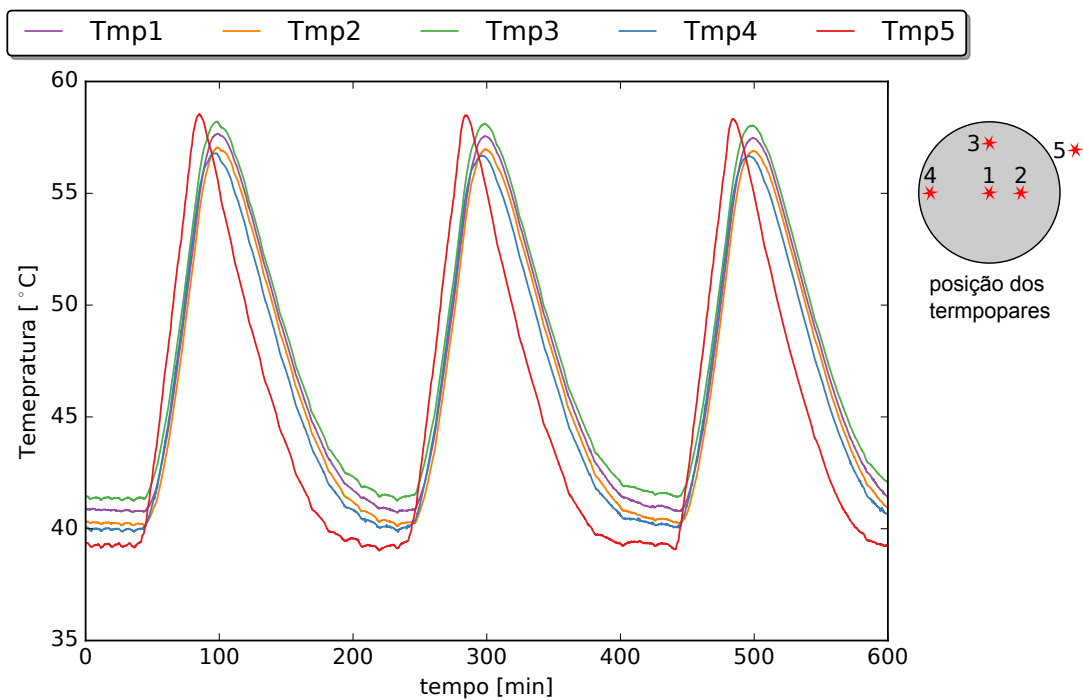


Figura 4.7 Primeiros picos de temperatura da programação utilizada na identificação de h_t e k_t via método inverso

de utilizar valores de temperatura nas rotinas de otimização de parâmetros, foram utilizadas as diferenças entre os valores dos Tmps. O Tmp 1, posicionado no eixo de simetria do CDP apresentou saltos de temperatura em vários momentos durante os experimentos, os quais podem ser atribuídos à má fixação e/ou isolamento inadequado dos fios. Por este motivo, foi utilizada a diferença de temperatura entre os Tmps 3 e 2 e entre os Tmps 4 e 3 nas rotinas de otimização de parâmetros. O desvio das medidas foi de $\approx 0,5$ °C, o que é significativo quando comparado com a diferença entre os valores de Tmps de $\approx 1,5$ °C. Como trata-se de um material isolante, um CDP com dimensões maiores aumentaria a diferença entre as temperaturas dos Tmps, o que poderia ser uma alternativa para reduzir o desvio das medidas.

Na Figura 4.8 são apresentados os dados experimentais e o resultado da simulação numérica de menor erro para os trechos de 40 a 60 °C e de 360 a 380 °C. Nestes trechos, foram utilizadas as diferenças entre os Tmps 3 e 2 e entre os Tmps 4 e 3, como mostrado nos esquemas de corte do CDP na região interna dos gráficos. As flutuações notadas no último gráfico (360 a 380 °C e

diferença entre os Tmps 4 e 3) indicam um ajuste inadequado do controle PID do forno. A proximidade entre os valores experimentais e simulados mostra que as rotinas desenvolvidas são robustas e que os erros são atribuídos a condições experimentais que podem ser melhoradas como: dimensionamento do CDP, fixação dos Tmps no mesmo e ajuste do controle do forno.

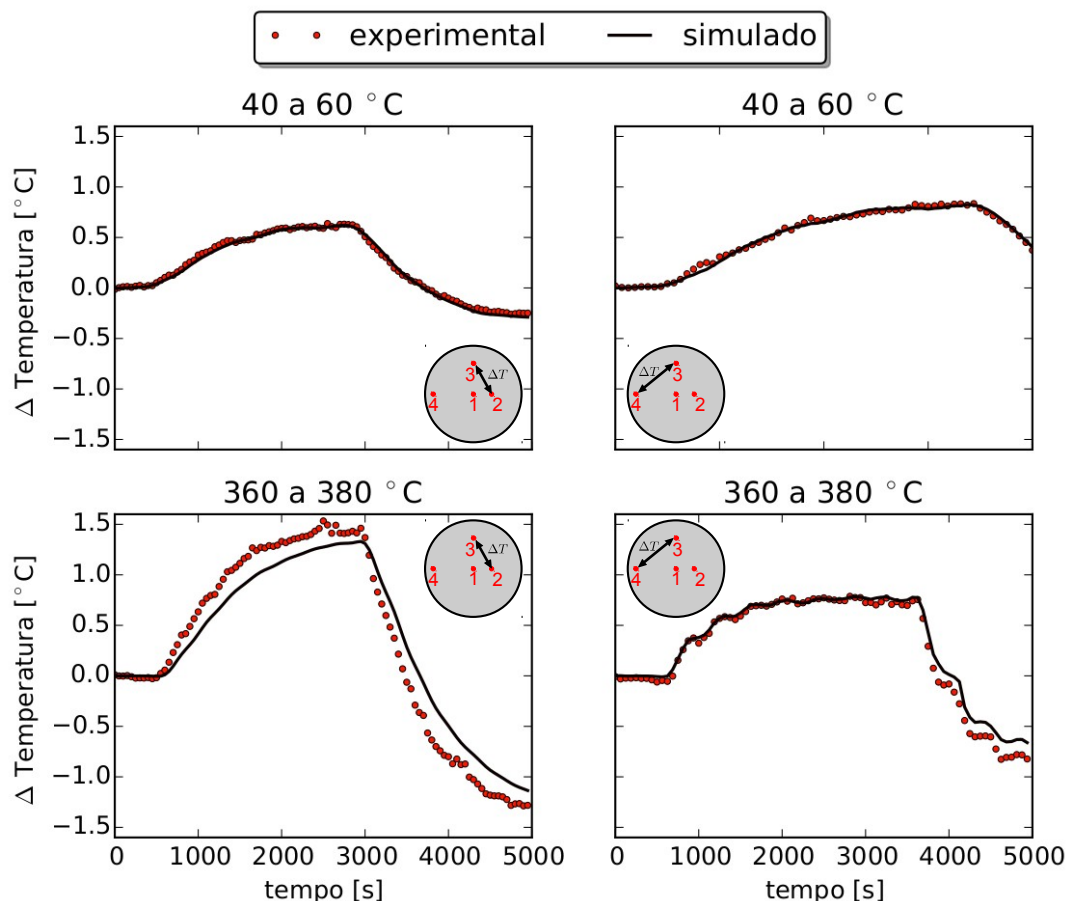


Figura 4.8 Dados experimentais e resultado da simulação numérica de menor erro para trechos de 40 a 60 °C e de 360 a 380 °C, utilizando a diferença entre os Tmps 3 e 2 e entre os Tmps 4 e 3 em ambos os trechos

Os valores de $k_T(T)$ e $h_T(T)$ obtidos pelas equações 3.3 e 3.4 da página 40 utilizadas no método de inverso de identificação são apresentados no primeiro e segundo gráfico da Figura 4.9, respectivamente, e estes foram obtidos computando-se a média dos valores encontrados para cada seguimento analisado. Os valores de $k_T(T)$ são apresentados com valores da literatura para comparação [7, 10, 12, 47, 48]. Já os valores de h_T são muito particulares do forno, das dimensões da peça (CDP) e do material, não sendo possível a comparação com

valores da literatura.

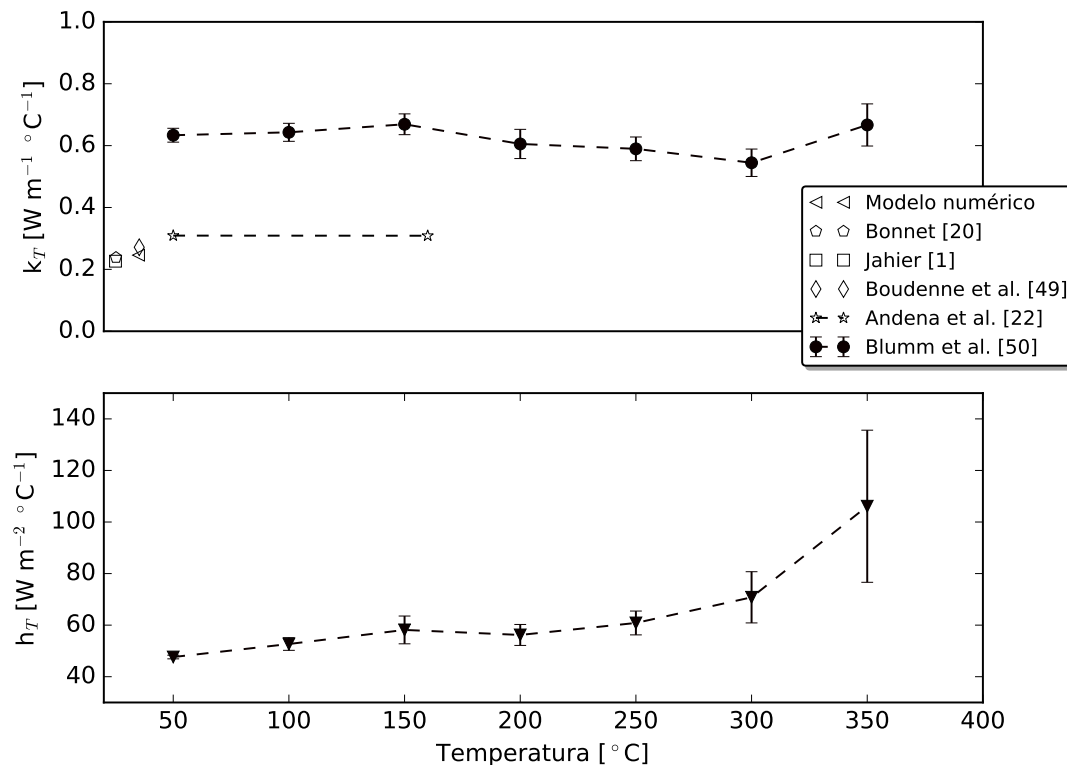


Figura 4.9 Valores de k_T obtidos com o modelo numérico e comparados com valores da literatura para o PTFE sinterizado. Valores de h_T nas diferentes temperaturas

Nota-se que os valores de $k_T(T)$ obtidos para o PTFE sinterizado são significativamente maiores que os valores encontrados na literatura. Essa diferença pode ser explicada por peculiaridades entre os processamentos, como tempo de sinterização e taxa de resfriamento do material fundido ou até pela imprecisão alcançada com a metodologia aplicada. Esta discrepância sugere uma melhor investigação desta variável, a partir de outros métodos experimentais mais consolidados, como o de Angstron Modificado [49] ou do fio quente [50]. Mesmo assim, os valores encontrados foram utilizados para descrever a condutividade térmica do PTFE sinterizado e verde no modelo em EF, pois são próximos dos valores obtidos aplicando-se a mesma técnica para o material verde [45]. Para que os eventuais erros desta identificação não sejam propagados para a simulação computacional buscou-se uma estratégia para que os resultados da simulação

não sejam muito dependentes do valor de $k_T(T)$. Esta consiste basicamente na entrada direta de dados experimentais de temperatura nos nós de todo o CDP analisado no modelo computacional, conforme será visto na Seção 4.6 (pág. 71).

4.5 Dilatometria óptica via correlação de imagens digitais (DO-CID)

4.5.1 Medida das deformações durante a sinterização do PTFE

Foram realizados ensaios de DO-CID para um CDP verde de PTFE, prensado isostaticamente em múltiplos passos com pressão final de 35 MPa. O volume específico ($v(T)$) foi estimado substituindo na Eq. 3.5 (pág. 44) os valores das deformações longitudinais (ε_{11}), ou transversais (ε_{22}), e o volume específico na condição inicial, para peças prensadas na mesma condição, $v_0=0,4651 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o qual foi obtido da literatura [28]. Na Figura 4.10 a) e b) são apresentados os resultados de temperatura e $v(T)$, respectivamente, em função do tempo de ensaio para um CDP no estado verde submetido a uma programação de sinterização durante o ensaio de DO-CID e na Figura 4.11 os resultados de $v(T)$ são apresentados em função da temperatura.

Nota-se uma diferença entre os valores obtidos a partir de deformações em diferentes direções, a qual pode ser atribuída a um leve grau de anisotropia no CDP, ou a algum efeito da ação gravitacional após a fusão do material, considerando que a deformação ao final do ensaio foi menor na direção vertical. A hipótese da ação gravitacional ganha mais força quando se observa o comportamento das duas curvas ao longo da fusão, na região indicada pela seta horizontal, onde se observa claramente um descolamento das duas curvas. Como o efeito gravitacional deve influenciar também a direção horizontal por efeito de Poisson, nos cálculos subsequentes foi utilizada a média destes valores para se definir o volume específico obtido dos ensaios de DO-CID. A pequena perturbação notada no início da fusão, indicada pelas setas verticais que apontam para cima, mostra a competição entre os mecanismos de fechamento de vazios, o qual promove a contração do CDP, e o mecanismo de fusão da fase cristalina, que promove expansão. Este efeito também já foi relatado na literatura com

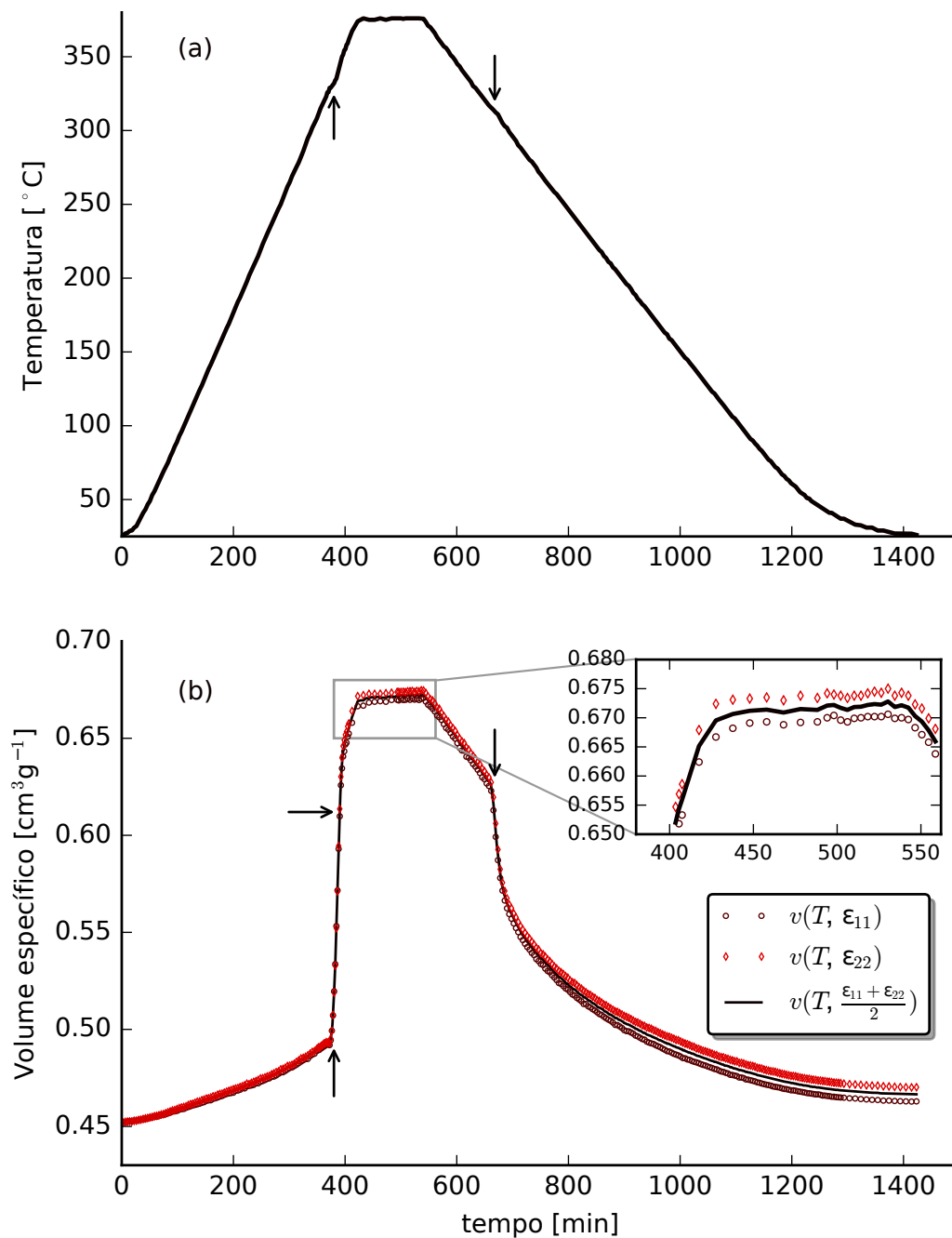


Figura 4.10 Volume específico do PTFE em função do tempo de sinterização, a partir de resultados de DO-CID; os valores foram obtidos indiretamente (Eq. 3.5) em função das deformações verticais (ϵ_{11}) ou das deformações horizontais (ϵ_{22}) ou pelo valor médio destas (linha sólida)

observações em dilatômetro de haste aplicado ao PTFE [9]. Durante o resfriamento, o início da recristalização é indicado pelas setas verticais que apontam para baixo. Nota-se também que as deformações continuaram aumentando ao

longo do período de patamar na temperatura de $\approx 365^\circ\text{C}$, indicando que, ao menos no início deste patamar, a fusão da fase cristalina estava ainda incompleta.

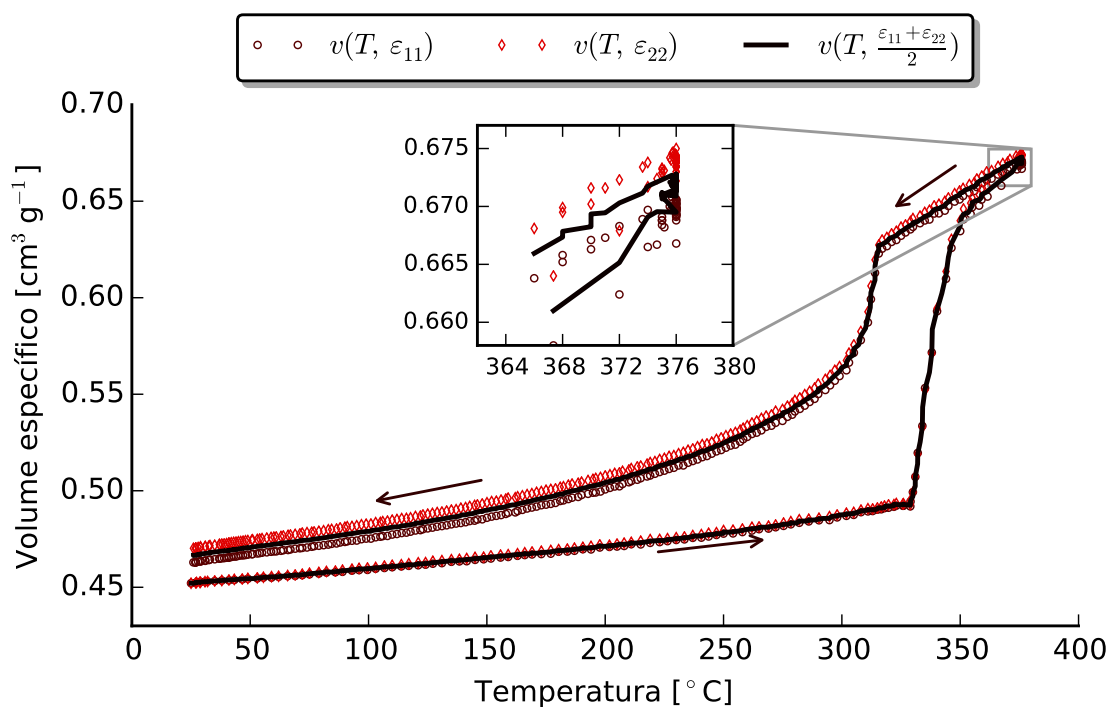


Figura 4.11 Volume específico do PTFE em função da temperatura ao longo da sinterização, a partir de resultados de DO-CID; os valores foram obtidos indiretamente (Eq. 3.5) em função das deformações verticais (ε_{11}) ou das deformações horizontais (ε_{22}) ou pelo valor médio destas (linha sólida)

Na Figura 4.11 nota-se a histerese da curva de $v(T)$, sendo esta atribuída à sobreposição dos fenômenos de super-resfriamento, caracterizado pela diferença nas temperaturas de fusão e cristalização, e pela recristalização parcial da fase cristalina. Também é possível notar, na ampliação da região de patamar na temperatura de $\approx 365^\circ\text{C}$, as diferentes evoluções das deformações verticais e horizontais.

Uma outra forma de avaliar a uniformidade das deformações verticais e horizontais é analisar o formato dos isovalores de magnitude dos campos de deslocamento. Um exemplo desta análise é apresentado na Figura 4.12 referente a uma imagem do material no estado fundido $\approx 365^\circ\text{C}$. A circularidade dos anéis de isovalores indica o grau de isotropia do ensaio.

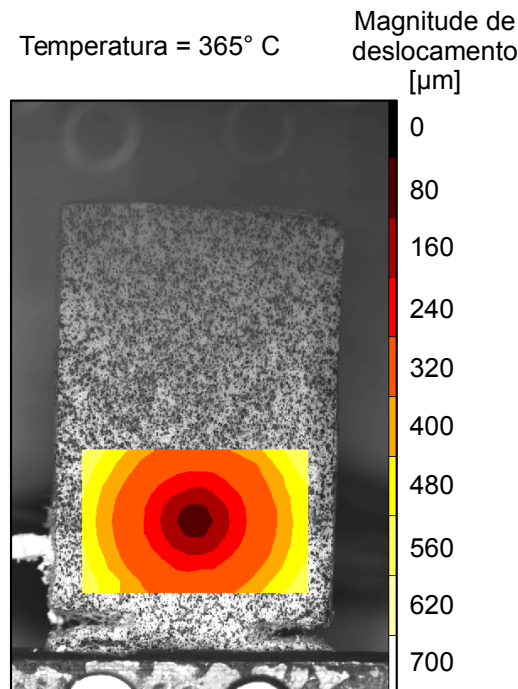


Figura 4.12 Isovalores do campo de magnitude de deslocamento durante o ensaio de DO-CID. A circularidade dos anéis indica o grau de isotropia do ensaio

4.5.2 Identificação do volume específico em função da temperatura e do grau de cristalinidade

A partir de uma lei de misturas foi identificado um modelo fenomenológico para $v(T, \chi)$, na forma:

$$v(T, \chi) = v_c(T) \cdot \chi(T) + v_a(T) \cdot (1 - \chi(T)) \quad (4.2)$$

sendo $v_c(T)$ e $v_a(T)$ os volumes específicos, em função da temperatura, da fase cristalina e da fase amorfa, respectivamente. Os valores para estas variáveis na temperatura ambiente foram encontrados na literatura e são apresentados na Tabela 4.1 e o valor médio será utilizado na identificação para outras temperaturas.

Utilizando a Eq. 2.1 e os valores médios contidos na Tabela 4.1, é possível estimar o grau de cristalinidade $\chi(T = 25^\circ\text{C})$ para os valores de $v(T = 25^\circ\text{C})$ da literatura e para os valores estimados a partir dos ensaios de DO-CID. Esses

Tabela 4.1 Valores de volume específicos para as fases cristalina e amorfa do PTFE a 25 °C, obtidos da literatura [7, 51]

Referência	$v_c(T=25^\circ\text{C})$ [cm ³ g ⁻¹]	$v_a(T=25^\circ\text{C})$ [cm ³ g ⁻¹]
Jahier, D. [7]	0,4348	0,5000
Lehnert, R. J. [51]	0,4385	0,4859
Média	0,4366	0,4930

valores são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores de volume específico e os respectivos graus de cristalinidades resultantes comparados a valores da literatura para o PTFE em diferentes condições de processamento

$v(T=25^\circ\text{C})$ [cm ³ g ⁻¹]	χ (Eq.2.1) [%]	Condições	Referência
0,4664	82,6	verde (prensagem isostática a 200 MPa)	[28]
0,4662	47,5	sinterizado 120 min ($\dot{T}_c=0,5$ °C min ⁻¹)	[20]
0,4666	46,8	após sinterização ($t_s=120$ min) ($\dot{T}_c=0,5$ °C min ⁻¹)	DO-CID (Figura 4.11)
0,4625	54,1	sinterizado ($t_s=120$ min) e refusão ($t_s=30$ min)	DO-CID (Figura 4.14)
0,4612	56,4	sinterizado 1000 min ($\dot{T}_c=0,5$ °C min ⁻¹)	[20]
0,4644	50,7	sinterizado ($t_s=1000$ min) e refusão ($t_s=30$ min)	DO-CID (Figura 4.14)

Para identificar o modelo apresentado na Eq. 4.2 é necessário estimar os valores das variáveis $v_a(T)$, $v_c(T)$ e $\chi(T)$. Para isso foi utilizado o seguinte procedimento:

- os valores de $v_a(T = 25^\circ\text{C})$ (losango na Figura 4.13) e $v_c(T = 25^\circ\text{C})$ (pentágono na Figura 4.13) foram obtidos da literatura (Tabela 4.1) e utilizados para estimar o grau de cristalinidade do PTFE, verde e sinterizado, $\chi_g(T = 25^\circ\text{C})$ e $\chi_s(T = 25^\circ\text{C})$, respectivamente;

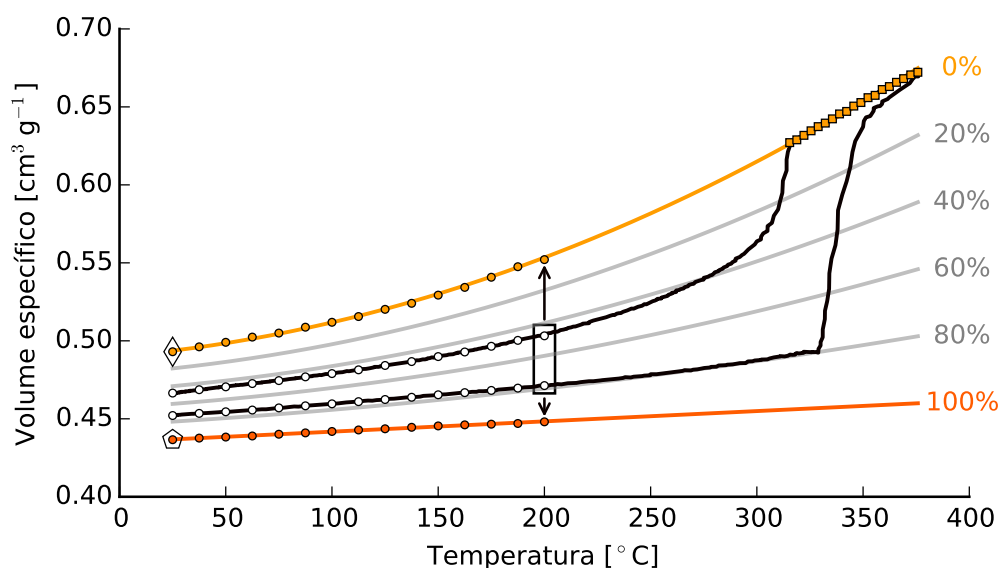


Figura 4.13 Identificação dos valores de $v_a(T)$ e $v_c(T)$ em função da temperatura utilizando uma lei de misturas para diferentes graus de cristalinidade

- os valores do volume específico durante o aquecimento, $v_{aquec}(T)$, foram obtidos considerando a porosidade residual de 1,4% após prensagem [28]. Para isso, o volume referente aos vazios foi subtraído dos valores medidos de $v(T)$ durante o aquecimento.
- os valores do volume específico durante o resfriamento, $v_{resfr}(T)$, foram obtidos diretamente dos valores medidos de $v(T)$ nesta etapa.
- foi assumido que os valores de χ_g e χ_s não variam consideravelmente entre 25 e 200°C [9], o que possibilitou estimar $v_a(T)$ e $v_c(T)$ para este intervalo

(círculos na Figura 4.13) a partir das Eqs. 4.3 e 4.4, respectivamente;

$$v_a(T) = \frac{\chi_g \cdot v_{resfr}(T) - \chi_s \cdot v_{aquec}(T)}{\chi_g - \chi_s}, T = [25, 200]^\circ C \quad (4.3)$$

$$v_c(T) = \frac{v_{aquec}(T) - (1 - \chi_g) \cdot v_a(T)}{\chi_g}, T = [25, 200]^\circ C \quad (4.4)$$

- para extrapolar os valores de $v_c(T > 200^\circ C)$ foi ajustada uma reta;
- os valores de $v_a(T > 200^\circ C)$ foram extrapolados ajustando-se um polinômio do segundo grau, considerando também os valores medidos de $v(T)$ no estado fundido (representados pelos quadrados na Figura 4.13);
- para estimar os valores de $\chi_{aquec}(T)$ e $\chi_{resfr}(T)$ para $T > 200^\circ C$, parte-se dos valores de $v_a(T)$ e $v_c(T)$, identificados como descrito anteriormente, e dos valores experimentais de $v_{aquec}(T)$ e $v_{resfr}(T)$ (curva preta da Figura 4.13). A Eq. 2.1 é reescrita então em função da temperatura e assume as formas:

$$\chi_{aquec}(T) = \frac{v_a(T) - v_{aquec}(T)}{v_a(T) - v_c(T)}, T > 200^\circ C \quad (4.5)$$

$$\chi_{resfr}(T) = \frac{v_a(T) - v_{resfr}(T)}{v_a(T) - v_c(T)}, T > 200^\circ C$$

Para ilustrar o efeito do grau de cristalinidade no modelo foram traçadas curvas de isovalores, para 20, 40, 60 e 80 % (curvas em cinza na Figura 4.13).

4.5.3 Influência do grau de cristalinidade final no volume específico

Para avaliar a influência do grau de cristalinidade final na variável $v_{resfr}(T)$, ensaios de DO-CID também foram aplicados em CDPs sinterizados com período de patamar a $390^\circ C$ por 120 e 1.000 min. Estas condições foram escolhidas por apresentarem maior diferença no grau de cristalinidade (Figura 4.2a), sendo a entalpia de fusão do PTFE sinterizado por 1.000 min $\approx 12 \text{ J g}^{-1}$ maior que a

do material sinterizado por 120 min. Os valores de volume específico utilizados nas medidas são apresentados na Tabela 4.2 (pág. 65). Os resultados são apresentados na Figura 4.14.

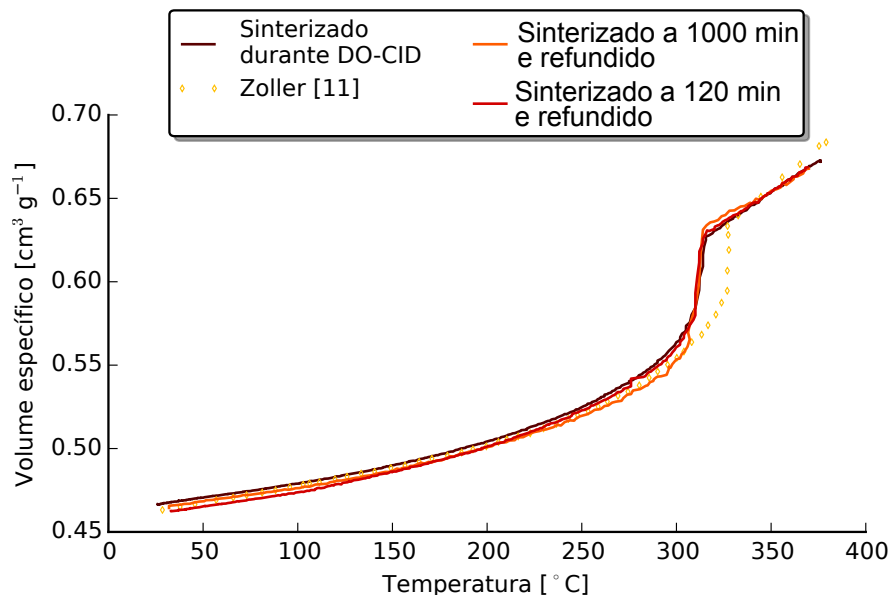


Figura 4.14 Valores de volume específico para várias condições de processamento do PTFE comparados com valores obtidos de Zoller [52]

A etapa de resfriamento da curva experimental do material verde sinterizado durante o ensaio de DO-CID (já apresentada nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.13) foi adicionada na Figura 4.14, assim como uma curva da literatura obtida em dilatômetro de mercúrio [52]. Para facilitar a análise somente da etapa de resfriamento, a referência das curvas foi tomada no estado fundido, a 360 °C (5 °C abaixo do início do resfriamento). Destaca-se que a curva da literatura foi obtida durante o aquecimento.

Nenhuma diferença significativa foi observada na variável $v_{resfr}(T, \chi_s)$ para os diferentes valores de χ_s estudados (46,8 a 54,1 % - Tabela 4.2), quando comparada com a grande variação entre os valores $v_{aquec}(T)$ (material verde - $\chi_g=82,6$ %) e $v_{resfr}(T)$ (material sinterizado - $\chi_s \approx 50$ %). Dessa forma, o efeito do grau de cristalinidade final não pôde ser identificado e este fenômeno não foi implementado no modelo numérico. Possivelmente, alguma diferença mais significativa poderia ser captada caso os ensaios de DO-CID fossem aperfeiçoados

e/ou réplicas dos ensaios fossem realizadas.

4.5.4 Ensaio de DO-CID com gradiente de temperaturas induzido para validação do modelo em EF

Foi realizado um ensaio no aparato de DO-CID com gradiente térmico induzido para ser aplicado como ensaio de validação, conforme descrito na Seção 3.8.2 (pág. 44). O objetivo foi produzir diferentes níveis de sinterização no CDP, ou seja, induzir um estado não homogêneo de deformações, o que é apropriado para verificar as potencialidades da simulação numérica. O perfil das temperaturas medidas nos Tmps posicionados no eixo longitudinal do CDP e da temperatura da placa cerâmica do forno (onde o CDP é apoiado) são apresentados na Figura 4.15, com detalhe para o período de patamar, no qual foi registrada a maior diferença de temperatura ($\approx 33\text{ }^\circ\text{C}$) entre as regiões analisadas via CID.

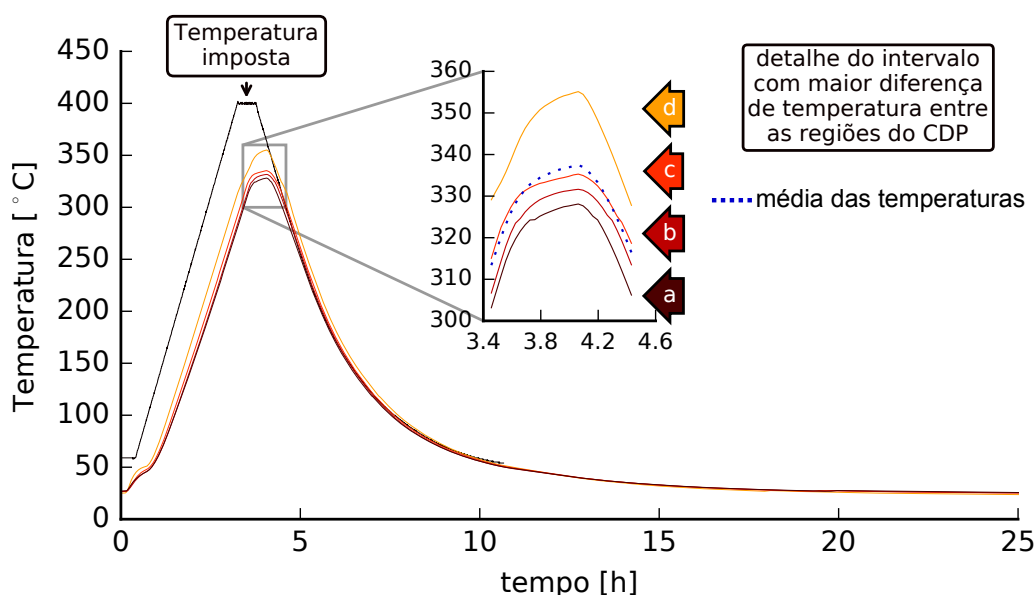


Figura 4.15 Perfil de temperaturas no CDP e temperatura imposta no ensaio de DO-CID com gradiente térmico. Detalhe para o patamar onde foi registrada a maior diferença de temperatura entre as regiões analisadas via CID

As deformações ε_{11} (vertical) e ε_{22} (horizontal) foram obtidas pela aplicação da técnica de CID em regiões do CDP submetidas a diferentes níveis de temperatura. Na Figura 4.16 são apresentados os valores de $v(T)$ estimados pela aplicação da Eq. 3.5 com a média das deformações (Seção 4.5.1 pág. 61).

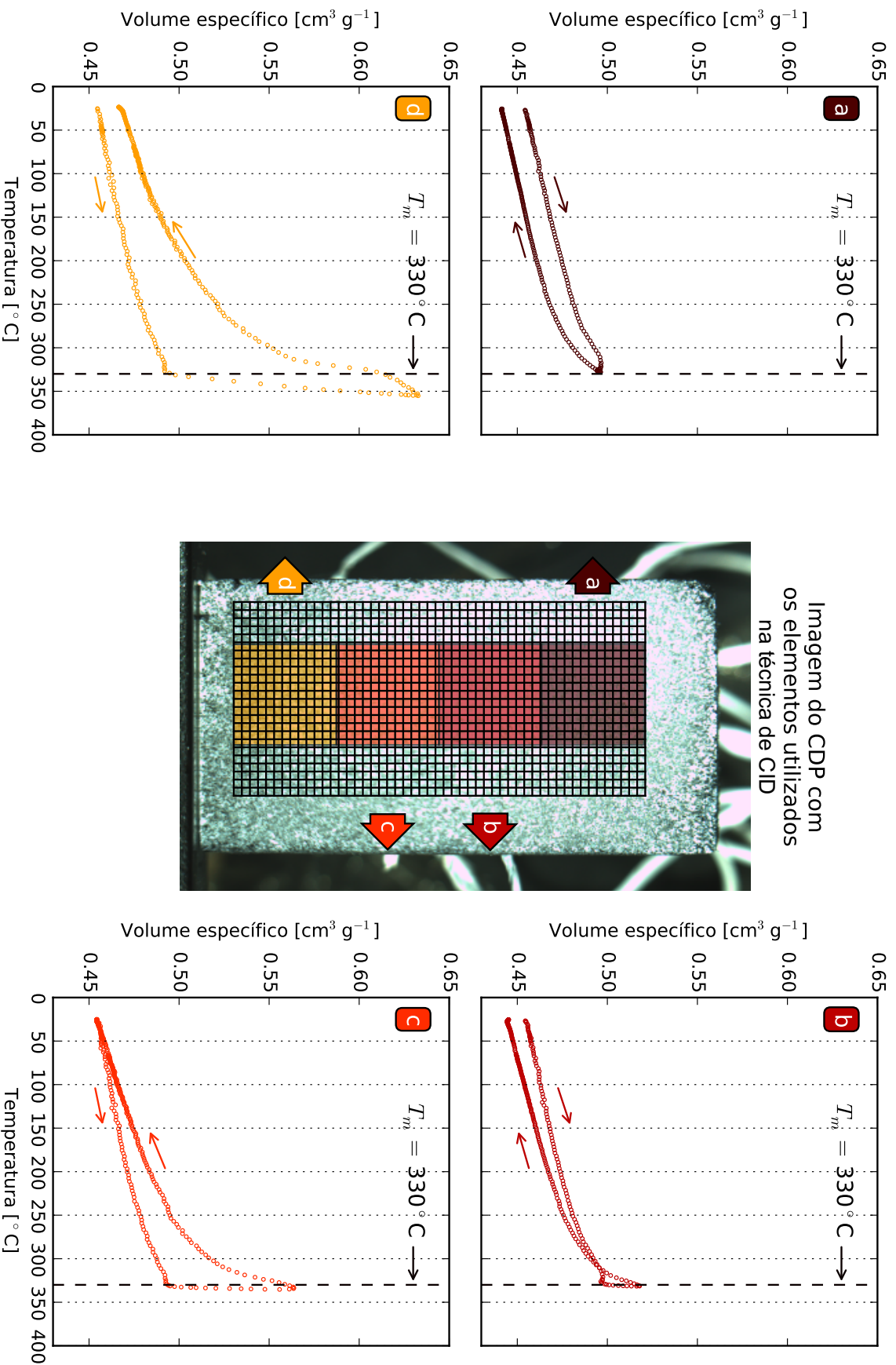


Figura 4.16 Volume específico em diferentes regiões do CDP medidos durante ensaio de DO-CID com gradiente térmico

Foram identificados os seguintes comportamentos para o volume específico:

- a região **d** (Figura 4.16 d), pela proximidade da fonte de calor, atingiu temperaturas superiores a T_m e os valores de $v(T)$ são análogos aos encontrados durante a sinterização completa no DO-CID com homogeneidade de temperatura (Figura 4.13);
- a temperatura máxima medida na região **a** (Figura 4.16 a) foi próxima da temperatura de início da fusão $T_m = 330$ °C, não sendo suficiente para fusão total da fase cristalina. O comportamento identificado ($v_{resfr}(T) < v_{aquec}(T)$) foi contrário aqueles provenientes dos ensaios de DO-CID com homogeneidade de temperatura, indicando que pode ter havido uma predominância do efeito atribuído ao fechamento dos vazios sobre o efeito da diferença do grau de cristalinidade, e/ou que deformações/tensões residuais tenham sido geradas devido ao estado heterogêneo induzido;
- nas regiões intermediárias **b** e **c**, notou-se uma compensação entre estes dois mecanismos, pois $v_{aquec}(T) > v_{resfr}(T)$ para o início do resfriamento, no entanto, ao resfriar totalmente, tem-se $v_{resfr}(T) \leq v_{aquec}(T)$. Novamente, para estes casos, a interpretação é mais difícil quando se considera o estado de deformações/tensões complexo induzido;

Este experimento foi reproduzido no software AbaqusTM para validar o modelo em EF comparando os valores de volume específico obtidos pela aplicação da técnica de CID neste ensaio com os resultados da simulação.

4.6 Modelo numérico para a sinterização do PTFE

O ensaio de validação foi reproduzido no software AbaqusTM para avaliar as potencialidades do modelo numérico proposto para simulação da sinterização do PTFE. As variáveis do modelo de material foram obtidas como segue:

- O Módulo de Young (E) em função da temperatura para o PTFE sinterizado foi obtido da literatura [7, 46] e a média das interpolações destes valores é apresentada na Figura 4.17. Estes valores também foram utilizados para o

PTFE verde pois não foram encontrados valores nesta condição na literatura.

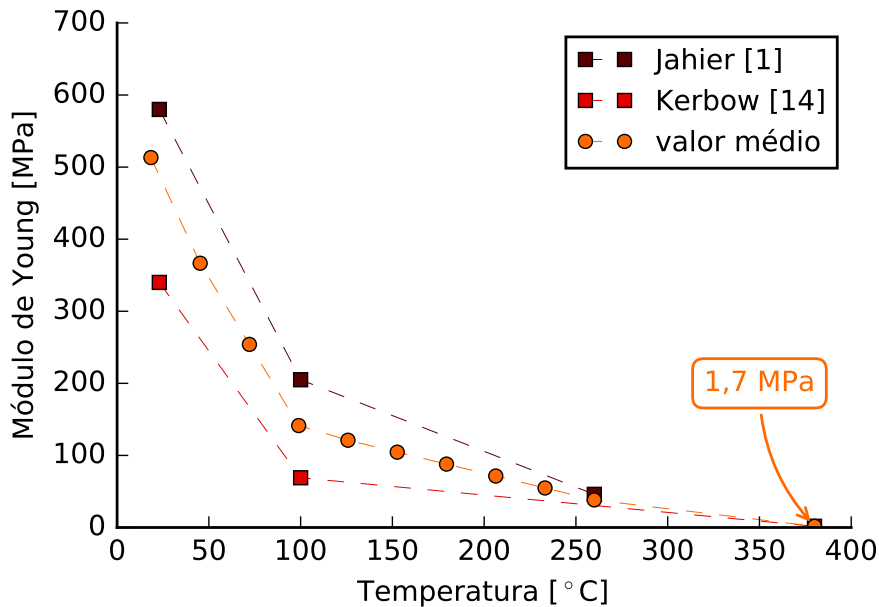


Figura 4.17 Média dos valores interpolados entre os dados de Módulo de Young do PTFE em várias temperaturas obtidos da literatura [7, 46]

Como estes valores não foram obtidos para CDPs submetidos ao mesmo processamento utilizado neste trabalho, a distribuição de tensões resultantes da simulação pode não ser representativa da condição real, mas proporciona indícios das etapas da sinterização nas quais o CDP é solicitado de forma mais severa.

- O valor de coeficiente de Poisson utilizado foi de 0,4.
- Os valores de condutividade térmica utilizados para o PTFE sinterizado foram identificados em função da temperatura pelo procedimento descrito na Seção 3.7 e são apresentados na Figura 4.9 (pág. 60). Estes valores foram utilizados em todas as etapas da simulação pois seus valores são próximos dos encontrados para o material verde na literatura [45].
- O valor da densidade inicial (temperatura ambiente) foi obtido pelo inverso do volume específico para a condição de prensagem utilizada, o qual está presente na literatura [28].

- As condições de contorno e outros detalhes do modelo numérico foram descritos na Seção 3.9 (pág. 46).

Na Figura 4.18 os valores de $v(T)$ obtidos pelo valor médio dos resultados das regiões da simulação em EF, análogas às regiões escolhidas na análise de CID, são apresentados com os resultados provenientes do ensaio de validação. São elas: a região que não passou pelo processo de sinterização (a), a região que sinterizou (b) e as regiões intermediárias (b e c). Os resultados mostram que o modelo foi capaz de reproduzir a fusão parcial da fase cristalina pela semelhança entre as curvas DO-CID e MEF nas figuras 4.18 b) e c).

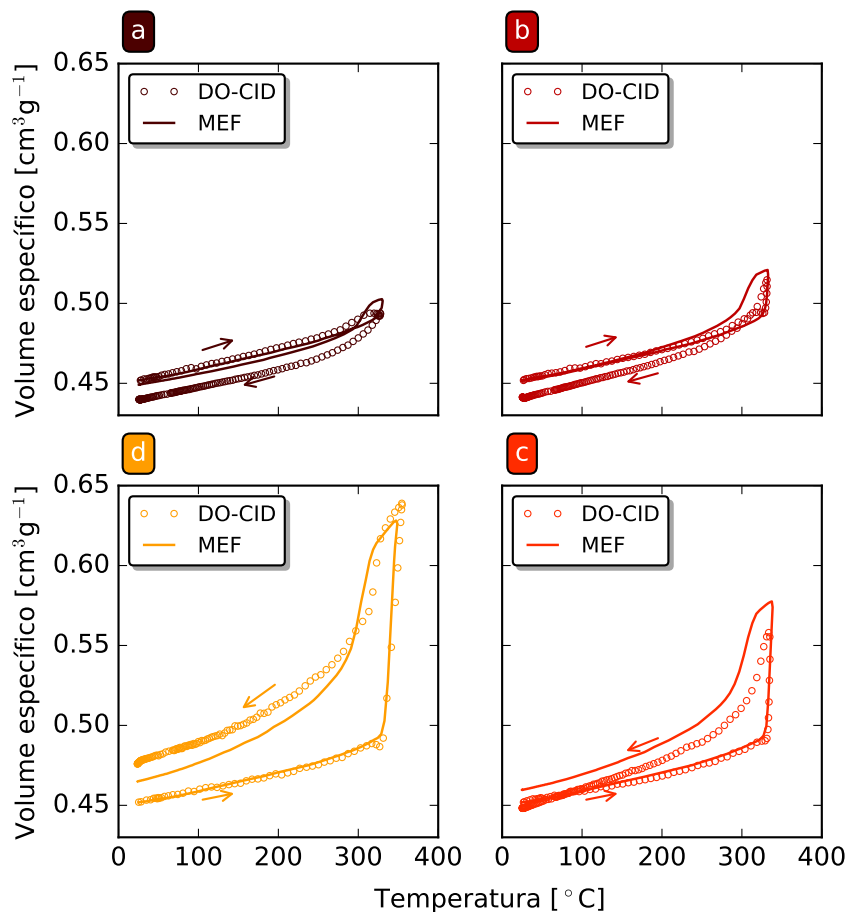


Figura 4.18 Comparação dos valores de $v(T)$ provenientes da simulação em EF com os obtidos via CID do ensaio de validação. a) região que não passou pelo processo de sinterização, d) região complementa sinterizada, b) e c) regiões intermediárias com fusão incompleta da fase cristalina

Outros resultados obtidos do modelo computacional são a distribuição do grau de cristalinidade, os campos de deformação e os campos de tensão, por exemplo. Foram escolhidas duas condições de temperatura para apresentação de tais resultados, na Figura 4.19 a) é apresentado o instante em que cada região do CDP atingiu sua máxima temperatura durante o ensaio de validação, enquanto a Figura 4.19 b) refere-se a um instante em que as temperaturas estão próximas da temperatura do ambiente.

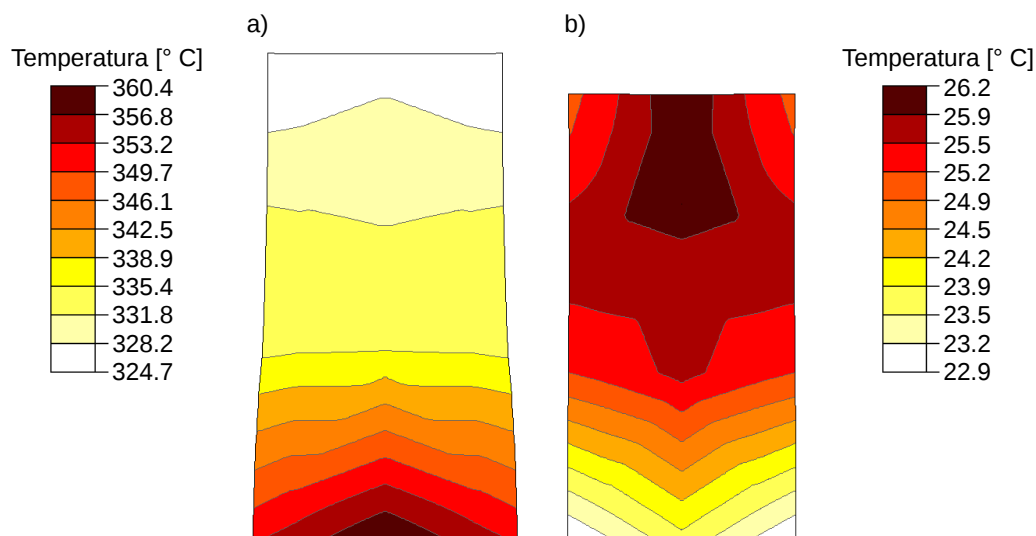


Figura 4.19 Condições de temperatura para: máxima temperatura atingida em cada região (a) e condição de estabilidade térmica com o ambiente (b). Tais condições foram escolhidas para a apresentação dos demais campos

Como esperado, o campo de distribuição de temperaturas, mostrado na Figura 4.19, é bem representativo das medidas experimentais, uma vez que as temperaturas medidas nos 12 termopares foram atribuídas aos nós dos modelos. Este procedimento foi aplicado como forma de simplificação, tornando desnecessária a modelagem dos coeficientes de transferência de calor por convecção com a atmosfera do forno e de transferência de calor com a placa onde o CDP é apoiado. Nas condições de temperatura citadas, foram obtidas as distribuições do grau de cristalinidade (Figuras 4.20 a e b).

O PTFE no estado fundido é translúcido e espalha a luz reduzindo a intensidade refletida que atinge os sensores da câmera fotográfica, gerando o aparecimento da região mais escura (amorfa) na fotografia da face do CDP (Fi-

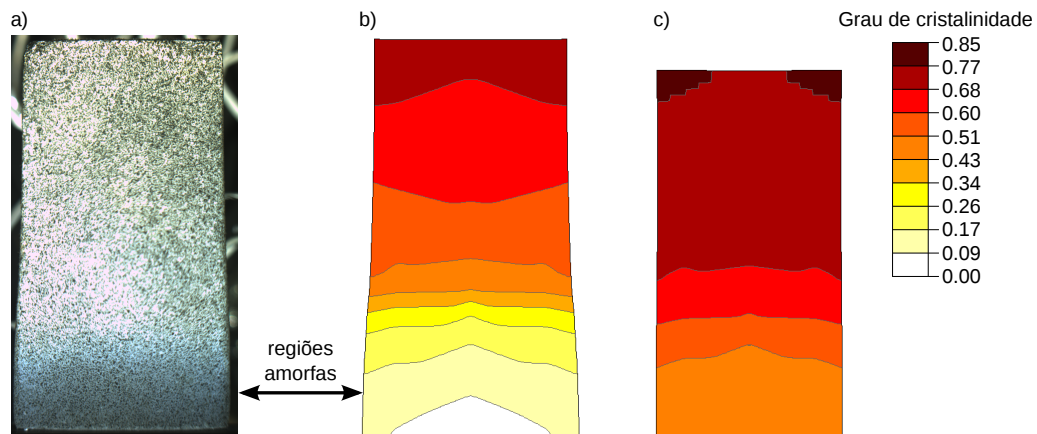


Figura 4.20 Comparação de uma fotografia (a), capturada no instante em que as regiões atingiram os máximos locais de temperatura, e o resultado do modelo computacional (b) no mesmo instante. Em c) é apresentada a distribuição do grau de cristalinidade após o término do ensaio

gura 4.20 a). Sendo assim, foi possível comparar qualitativamente o formato da região fundida no ensaio de validação com o resultado da simulação computacional (Figura 4.20 b) notando boa correspondência.

A deformação no modelo computacional foi composta por duas parcelas, uma reversível referente à expansão térmica (ϵ^{ter}) e outra irreversível referente à variação no grau de cristalinidade (ϵ^{cris}). Na Figura 4.21 a) nota-se a elevada deformação máxima principal atingida, principalmente na região que atingiu as maiores temperaturas (região inferior do CDP), enquanto na Figura 4.21 b) são apresentadas as deformações residuais atribuídas à variação do grau de cristalinidade do PTFE após cristalização a partir do fundido, além disso, ressalta-se a descontinuidade nas regiões próximas ao topo do CDP, as quais não atingiram a temperatura de fusão durante o ensaio.

Os valores de tensão máxima principal são apresentados na Figura 4.22 a) para a condição de máxima temperatura e ao término do ensaio de validação na Figura 4.22 b), porém, tais valores podem não ser imprecisos devido à incerteza nos valores de $E(T)$ que foram extraídos da literatura. Sendo assim, pôde-se apenas aferir qualitativamente sobre as regiões mais solicitadas do CDP. Na primeira são observados valores tensão mais severos nas laterais do CDP os quais podem nuclear trincas. De forma diferente, a tensão gerada pelas deformações residuais aparentam ser mais significantes e ocorrem principalmente na

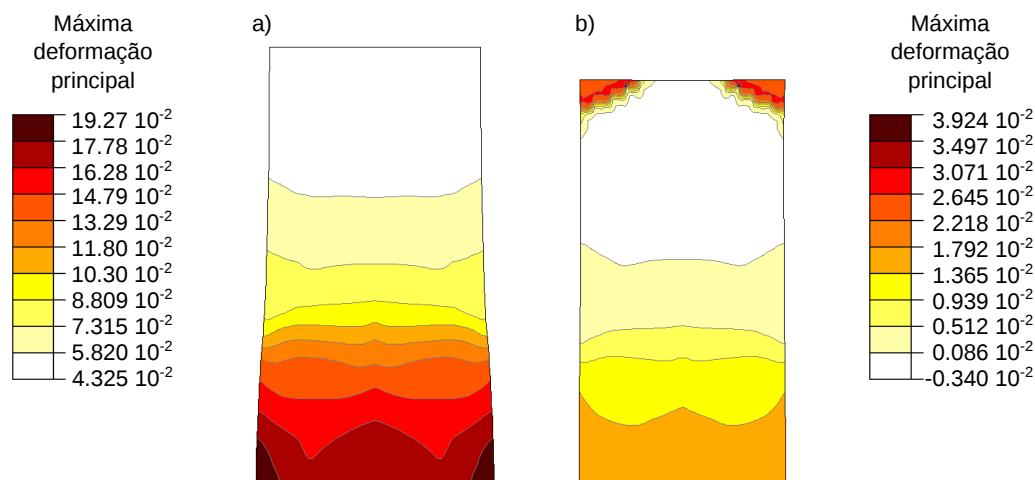


Figura 4.21 Campos de máxima deformação principal para o instante em que as regiões atingiram a máxima temperatura local (a) e após o término do ensaio (b), o qual refere-se às deformações residuais correspondente à variação d grau de cristalinidade do PTFE cristalizado a partir do fundido

interface entre as regiões do CDP que passaram pela sinterização e a que não atingiu a temperatura de fusão. Isto demonstra que a importância da adequação das condições de sinterização para que peças produzidas com PTFE sejam uniformemente sinterizadas.

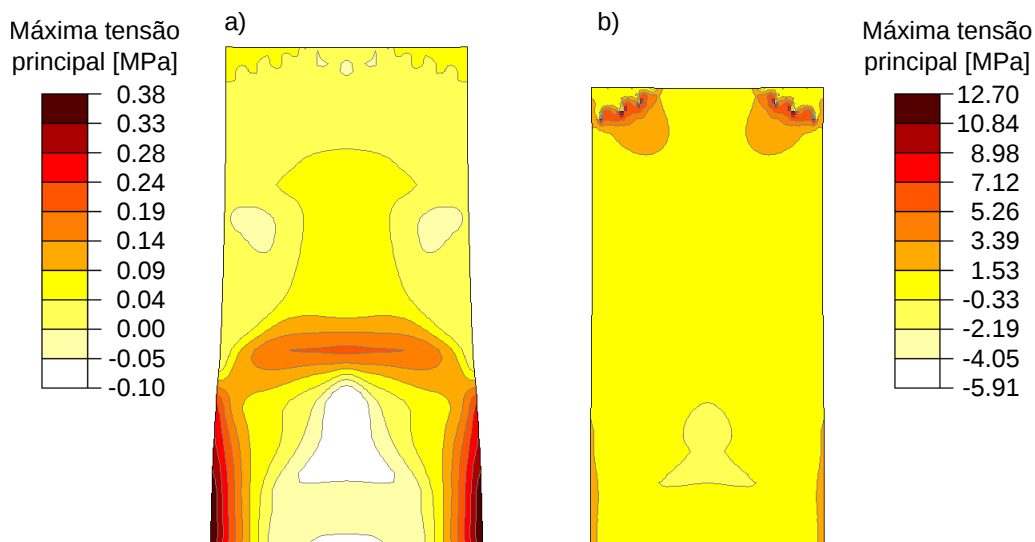


Figura 4.22 Campos de máxima tensão principal para o instante em que as regiões atingiram a máxima temperatura local (a) e após o término do ensaio (b). Detalhe em (b) para as tensões entre as regiões sinterizada e não sinterizada localizada na parte superior do CDP

Os resultados concluem a caracterização experimental e sua finalidade, a

simulação computacional das deformações induzidas na fusão e cristalização do PTFE.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Foi desenvolvido um modelo numérico para a simulação computacional da sinterização do PTFE que abrangeu especificamente as deformações causadas pela fusão e recristalização parcial do material. As variáveis do modelo foram obtidas da literatura, de ensaios experimentais convencionais e não convencionais. Destes últimos destaca-se o desenvolvimento de equipamentos para ensaio de dilatométrica óptica assistida pela técnica de correlação de imagens digitais (DO-CID). Os ensaios de DO-CID com homogeneidade de temperatura permitiram estimar, em função da temperatura, tanto os volumes específicos das fases amorfa e cristalina como o grau de cristalinidade do PTFE. Além disso, foi possível notar o efeito da ação da gravidade no material fundido durante esses ensaios.

Análises de DSC em PTFE compactado e em grânulos revelaram indícios de que amostras com diferentes áreas de superfície livre influenciaram consideravelmente no resultado de grau de cristalinidade. Uma hipótese para explicar este fenômeno é a formação de estruturas cristalinas (verrugas) nas superfícies livres das amostras, a qual foi corroborada por micrografias de MEV e trabalhos da literatura. A degradação influencia no grau de cristalinidade final de peças sinterizadas por períodos diferentes de patamar, no entanto, este efeito não pôde ser identificado e este fenômeno não foi implementado no modelo numérico. Possivelmente, alguma diferença mais significativa poderia ser captada com o aperfeiçoamento dos ensaios de DO-CID e execução de réplicas dos ensaios.

As potencialidades do modelo numérico foram avaliadas em ensaio não convencional de DO-CID com gradiente térmico induzido. Os resultados do modelo mostraram boa correspondência com os dados experimentais obtidos via técnica de CID mesmo em regiões onde a fase cristalina não foi completamente fundida. Foi possível também, comparar qualitativamente o formato da região fundida neste ensaio com a região escura nas imagens digitais causada pela absorção de luz no material neste estado. Os campos de deslocamento obtidos poderão ser utilizados em estudos futuros de otimização de parâmetros do modelo, ao serem comparados com os campos de deslocamento provenientes da CID. As divergências entre os valores são atribuídas principalmente ao mecanismo de fechamento de vazios e às cinéticas de fusão e recristalização não

implementados no modelo.

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se:

- aperfeiçoamento da técnica de DO-CID para caracterização do mecanismo de fechamento de vazios e das cinéticas de fusão e recristalização;
- desenvolvimento de um equipamento vertical de DO-CID para reduzir o efeito da ação da gravidade nos ensaios;
- aplicação de DO-CID no estudo do grau de anisotropia induzida após processos de prensagem uniaxial;
- desenvolvimento de um forno para ser acoplado em uma máquina de ensaios mecânicos para a caracterização das propriedades mecânicas via CID em função da temperatura;
- aperfeiçoamento da metodologia utilizada para análise de transferência de calor atentando-se para a influência da condutividade térmica nos termopares durante as medidas e validar os resultados comparando-os com métodos já consolidados;
- implementação do mecanismo de fechamento de vazios na rotina UEXPAN;
- implementação das cinéticas de fusão e recristalização.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EBNESAJJAD, S. *Fluoroplastics Volume 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics*. 1. ed. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2000. v. 1. 365 p.
- [2] TONELLI, A. E. Polyethylene and polytetrafluoroethylene crystals: chain folding, entropy of fusion and lamellar thickness. *Polymer*, Elsevier, v. 17, n. 8, p. 695–698, 1976.
- [3] BOSQ, N.; GUIGO, N.; ZHURAVLEV, E.; SBIRRAZZUOLI, N. Nonisothermal crystallization of polytetrafluoroethylene in a wide range of cooling rates. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 117, n. 12, p. 3407–3415, 2013.
- [4] WANG, X. Q.; CHEN, D. R.; HAN, J. C.; DU, S. Y. Crystallization behavior of polytetrafluoroethylene (ptfe). *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 83, n. 5, p. 990–996, 2002.
- [5] SEO, Y. Nonisothermal crystallization kinetics of polytetrafluoroethylene. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Online Library, v. 40, n. 6, p. 1293–1297, 2000.
- [6] TRUSS, R. W.; HAN, K. S.; WALLACE, J. F.; GEIL, P. H. Cold compaction molding of ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, v. 20, n. 11, p. 747–755, 1980.
- [7] JAHIER, D. *Le PTFE (polytétrafluoroéthylène) : présentation et applications*. [S.l.]: Publications CETIM, 1992.
- [8] CANTO, R. B. *Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo - Brasil/École Normale Supérieure de Cachan - França, 2007.
- [9] CANTO, R. B.; SCHMITT, N.; CARVALHO, J.; BILLARDON, R. Experimental identification of the deformation mechanisms during sintering of cold compacted polytetrafluoroethylene powders. *Polymer Engineering and Science (published online)*, v. 51, n. 11, p. 2220–2235, 2011.
- [10] BONNET, J.-F. *Polymères fluorés*. [S.l.]: Techniques de l'Ingénieur, 2004.
- [11] OLEVSKY, E. A. Theory of sintering: from discrete to continuum. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 23, n. 2, 1998.
- [12] ANDENA, L.; RINK, M.; POLASTRI, F. Simulation of ptfе sintering: Thermal stresses and deformation behavior. *Polymer Engineering and Science*, Society of Plastics Engineers, Inc. New York, v. 44, n. 7, p. 1368–1378, 2004.
- [13] ASHBY, M. F.; JOHNSON, K. *Materials and design: the art and science of material selection in product design*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [14] PETICOLAS, W.; WATKINS, J. The molecular structure of polyethylene. vii. melt viscosity and the effect of molecular weight and branching¹. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 79, n. 19, p. 5083–5085, 1957.

- [15] MCCRUM, N. G. An internal friction study of polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science*, v. 34, n. 127, p. 355–369, 1959.
- [16] SPERATI, C. A. Polymer handbook. In: _____. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1975. cap. Physical Constants of Poly(tetrafluoroethylene), p. v29–v36.
- [17] SPEERSCHNEIDER, C.; LI, C. H. Some observations on the structure of polytetrafluoroethylene. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 5, p. 1871–1875, 1962.
- [18] MAKINSON, K. R.; TABOR, D. The friction and wear of polytetrafluoroethylene. *Proceedings of the Royal Society*, v. 281, n. 49, 1964.
- [19] BASSETT, D. C.; DAVITT, R. On crystallization phenomena in polytetrafluoroethylene. *Polymer*, v. 15, n. 11, p. 721–728, 1974.
- [20] STRABELLI, P. G.; SCIUTI, V. F.; MONTILHA, F. S.; CANTO, L. B.; CANTO, R. B. Influência de variáveis de sinterização na microestrutura de peças de PTFE moldadas por prensagem isostática. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, SciELO Brasil, v. 24, n. 5, p. 612–619, 2014.
- [21] RAE, P. J.; DATTELBAUM, D. M. The properties of poly (tetrafluoroethylene)(ptfe) in compression. *Polymer*, Elsevier, v. 45, n. 22, p. 7615–7625, 2004.
- [22] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 150–158, 1971.
- [23] AVRAMI, M. 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, 1940.
- [24] KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, Citeseer, v. 57, n. 4, p. 217–221, 1956.
- [25] VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, Wiley Online Library, v. 27, n. 18, p. 1515–1532, 2006.
- [26] GAO, P.; CHEUNG, M. K.; LEUNG, T. Y. Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent uhmwpe. *Polymer*, Elsevier, v. 37, n. 15, p. 3265–3272, 1996.
- [27] GAMBONI, O. C.; RIUL, C.; SCHMITT, N.; BILLARDON, R.; BOSE-FILHO, W. W.; CANTO, R. B. Processo de prensagem isostática do PTFE em múltiplos passos para a extração de ar e redução de defeitos de processamento. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20 CBECIMAT*. Joinville, BR: [s.n.], 2012. p. 11545–11552.

- [28] GAMBONI, O. C.; RIUL, C.; BILLARDON, R.; FILHO, W. W. B.; SCHMITT, N.; CANTO, R. B. On the formation of defects induced by air trapping during cold pressing of PTFE powder. *Polymer*, Elsevier, v. 82, p. 75–86, 2016.
- [29] BESNARD, G.; HILD, F.; ROUX, S. “Finite-Element” displacement fields analysis from digital images: Application to Portevin-Le Chatelier bands. *Experimental Mechanics*, v. 46, n. 6, p. 789–803, DEC 2006. ISSN 0014-4851.
- [30] HILD, F.; ROUX, S. *CORRELI-Q4: A software for Finite-Element displacement Field measurements by digital image correlation*. LMT-Cachan. [S.l.], 2008.
- [31] RIUL, C.; TITA, V.; CARVALHO, J. de; CANTO, R. B. Processing and mechanical properties evaluation of glass fiber-reinforced ptfe laminates. *Composites Science and Technology*, v. 72, n. 11, p. 1451–1458, 2012. ISSN 0266-3538. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812002084?v=s5>>.
- [32] TARPANI, J. R.; CANTO, R. B.; SARACURA, R. G. M.; IBARRA-CASTANEDO, C.; MALDAGUE, X. P. V. Compression after impact and fatigue of reconsolidated fiber-reinforced thermoplastic matrix solid composite laminate. *Procedia Materials Science*, v. 3, n. 0, p. 485 – 492, 2014. ISSN 2211-8128. 20th European Conference on Fracture. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814000820>>.
- [33] SCIUTI, V. F.; ANGÉLICO, R. A.; BOSE-FILHO, W. W.; SCHMITT, N.; CANTO, R. B. Identificação dos parâmetros de um modelo de comportamento mecânico para o PTFE sob -10°C assistida pela técnica de correlação de imagens digitais e por métodos de otimização. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21° CBECiMat*. Cuiabá: [s.n.], 2014. p. 7109–7116.
- [34] MONTILHA, F. S.; SCIUTI, V. F.; RIUL, C.; BOSE-FILHO, W. W.; SCHMITT, N.; CANTO, R. B. Análise da aplicação do método da normalização linear da carga para identificação de curvas J-R e da tenacidade à fratura do politetrafluoretileno (PTFE). In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21° CBECiMat*. Cuiabá: [s.n.], 2014. p. 7141–7148.
- [35] TITA, V.; CALIRI, M. F.; ANGÉLICO, R. A.; CANTO, R. B. Experimental analyses of the poly(vinyl chloride) foams’ mechanical anisotropic behavior. *Polymer Engineering & Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 52, n. 12, p. 2654–2663, 2012. ISSN 1548-2634. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pen.23222>>.
- [36] ROCCO, F. O.; MELO, C. C.; BALANCIN, O.; CANTO, R. B. Identificação de parâmetros para a simulação computacional da prensagem de pós ferrosos. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 21° CBECiMat*. Cuiabá: [s.n.], 2014. p. 5400–5407.

- [37] STAFUZZA, D. B. D.; RODRIGUES, J. A.; MIYAJI, D.; CANTO, R. B. Aplicação da técnica de correlação de imagens digitais ao método da cunha de energia de fratura em concretos refratários. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 20º CBECiMat*. Joinville: [s.n.], 2012. p. 2300–2307.
- [38] SARACURA, R. G. M.; CANTO, R. B.; PANDOLFELLI, V. C.; SCHMITT, N.; HILD, F. Surface crack network detection on MgO-based refractory castable by digital image correlation. *China's Refractories*, v. 24, p. 32–37, 2015.
- [39] HUANG, H.; YU, X. Automated industrial ptfе billet sintering temperature profile optimization for residual stress reduction. 2012 SIMULIA Community Conference.
- [40] JIANG, C.; HOU, W.; WANG, Q.; WANG, T. Facile fabrication of superhydrophobic polytetrafluoroethylene surface by cold pressing and sintering. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 4821–4825, 2011.
- [41] GLARIS, P.; COULON, J.-F.; DORGET, M.; PONCIN-EPAILLARD, F. Thermal annealing as a new simple method for PTFE texturing. *Polymer*, Elsevier, v. 54, n. 21, p. 5858–5864, 2013.
- [42] ASTM. *E2716-09 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Sinusoidal Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry*. 2014. West Conshohocken.
- [43] ASTM. *E1269 - 11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*. 2011. West Conshohocken.
- [44] MOREÉ, J. J. *Recent developments in algorithms and software for trust region methods*. [S.l.]: Springer, 1983.
- [45] SCIUTI, V. F.; ANGÉLICO, R. A.; SCHMITT, N.; CANTO, R. B. Identification of the heat transfer parameters of the cold pressed PTFE. In: *22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013)*. Ribeirão Preto, BR: [s.n.], 2013. p. 8.
- [46] KERBOW, D. L.; SPERATI, C. A. Physical constants of fluoropolymers. *Wiley Database of Polymer Properties*, Wiley Online Library, 1999.
- [47] BOUDENNE, A.; IBOS, L.; GEHIN, E.; CANDAU, Y. A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 37, n. 1, p. 132, 2003.
- [48] BLUMM, J.; LINDEMANN, A.; MEYER, M.; STRASSER, C. Characterization of PTFE using advanced thermal analysis techniques. *International Journal of Thermophysics*, Springer, v. 31, n. 10, p. 1919–1927, 2010.

- [49] SANTOS, W. N.; SANTOS, J. N.; MUMMERY, P.; A., W. Thermal diffusivity of polymers by modified angström method. *Polymer Testing*, v. 29, n. 1, p. 107 – 112, 2010.
- [50] SANTOS, W. N. d.; GREGORIO-FILHO, R.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. Método de fio quente na determinação das propriedades térmicas de polímeros. *Polímeros*, scielo, v. 14, p. 354 – 359, 2004. ISSN 0104-1428.
- [51] LEHNERT, R. J.; HENDRA, P. J.; EVERALL, N.; CLAYDEN, N. J. Comparative quantitative study on the crystallinity of poly (tetrafluoroethylene) including raman, infra-red and ¹⁹F nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Polymer*, Elsevier, v. 38, n. 7, p. 1521–1535, 1997.
- [52] ZOLLER, P. 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*, Wiley Online Library, v. 22, n. 3, p. 633–641, 1978.

APÊNDICE A

UEXPAN do AbaqusTM

```

      SUBROUTINE UEXPAN (EXPAN , DEXPANDT , TEMP , TIME , DTIME , PREDEF ,
+ DPRED , STATEV , CMNAME , NSTATV , NOEL) !TIREI DEXPANDT
!
      INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'
!           IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      CHARACTER*80 CMNAME
      LOGICAL PROCURAR
      INTEGER C1 , C2 , B
!
      DIMENSION EXPAN (1) , TEMP (2) , TIME (2) , PREDEF (1) , DPRED (1) ,
+ STATEV (7)

      DIMENSION T(41) , VA(41) , VC(41) , XS(41) , XG(41)

      T(1) = 19.0
      T(2) = 25.0
      T(3) = 34.2105
      T(4) = 43.4211
      T(5) = 52.6316
      T(6) = 61.8421
      T(7) = 71.0526
      T(8) = 80.2632
      T(9) = 89.4737
      T(10) = 98.6842
      T(11) = 107.8947
      T(12) = 117.1053
      T(13) = 126.3158
      T(14) = 135.5263
      T(15) = 144.7368
      T(16) = 153.9474
      T(17) = 163.1579
      T(18) = 172.3684
      T(19) = 181.5789
      T(20) = 190.7895
      T(21) = 200.0
      T(22) = 205.0
      T(23) = 213.9885
      T(24) = 222.9771
      T(25) = 231.9656
      T(26) = 240.9542
      T(27) = 249.9427

```

T(28) = 258.9313
T(29) = 267.9198
T(30) = 276.9083
T(31) = 285.8969
T(32) = 294.8854
T(33) = 303.874
T(34) = 312.8625
T(35) = 321.851
T(36) = 330.8396
T(37) = 339.8281
T(38) = 348.8167
T(39) = 357.8052
T(40) = 366.7938
T(41) = 375.7823

VA(1) = 0.4925D-3
VA(2) = 0.4937D-3
VA(3) = 0.4953D-3
VA(4) = 0.4971D-3
VA(5) = 0.4991D-3
VA(6) = 0.5012D-3
VA(7) = 0.5035D-3
VA(8) = 0.5059D-3
VA(9) = 0.5086D-3
VA(10) = 0.5114D-3
VA(11) = 0.5144D-3
VA(12) = 0.5175D-3
VA(13) = 0.5208D-3
VA(14) = 0.5243D-3
VA(15) = 0.5279D-3
VA(16) = 0.5318D-3
VA(17) = 0.5358D-3
VA(18) = 0.5399D-3
VA(19) = 0.5442D-3
VA(20) = 0.5487D-3
VA(21) = 0.5534D-3
VA(22) = 0.556D-3
VA(23) = 0.5608D-3
VA(24) = 0.5658D-3
VA(25) = 0.5709D-3
VA(26) = 0.5762D-3
VA(27) = 0.5816D-3
VA(28) = 0.5873D-3
VA(29) = 0.593D-3
VA(30) = 0.599D-3
VA(31) = 0.6051D-3

VA(32) = 0.6113D-3
VA(33) = 0.6177D-3
VA(34) = 0.6243D-3
VA(35) = 0.631D-3
VA(36) = 0.6379D-3
VA(37) = 0.645D-3
VA(38) = 0.6522D-3
VA(39) = 0.6596D-3
VA(40) = 0.6671D-3
VA(41) = 0.6748D-3

VC(1) = 0.4364D-3
VC(2) = 0.4368D-3
VC(3) = 0.4374D-3
VC(4) = 0.438D-3
VC(5) = 0.4386D-3
VC(6) = 0.4392D-3
VC(7) = 0.4398D-3
VC(8) = 0.4404D-3
VC(9) = 0.4411D-3
VC(10) = 0.4417D-3
VC(11) = 0.4423D-3
VC(12) = 0.4429D-3
VC(13) = 0.4435D-3
VC(14) = 0.4441D-3
VC(15) = 0.4447D-3
VC(16) = 0.4453D-3
VC(17) = 0.4459D-3
VC(18) = 0.4465D-3
VC(19) = 0.4471D-3
VC(20) = 0.4477D-3
VC(21) = 0.4484D-3
VC(22) = 0.4487D-3
VC(23) = 0.4493D-3
VC(24) = 0.4499D-3
VC(25) = 0.4505D-3
VC(26) = 0.4511D-3
VC(27) = 0.4516D-3
VC(28) = 0.4522D-3
VC(29) = 0.4528D-3
VC(30) = 0.4534D-3
VC(31) = 0.454D-3
VC(32) = 0.4546D-3
VC(33) = 0.4552D-3
VC(34) = 0.4558D-3
VC(35) = 0.4564D-3

VC(36) = 0.457D-3
VC(37) = 0.4576D-3
VC(38) = 0.4582D-3
VC(39) = 0.4588D-3
VC(40) = 0.4594D-3
VC(41) = 0.46D-3

XS(1) = 0.471
XS(2) = 0.4715
XS(3) = 0.471
XS(4) = 0.4692
XS(5) = 0.4683
XS(6) = 0.4707
XS(7) = 0.4672
XS(8) = 0.4694
XS(9) = 0.47
XS(10) = 0.4682
XS(11) = 0.4685
XS(12) = 0.4711
XS(13) = 0.4688
XS(14) = 0.4674
XS(15) = 0.4699
XS(16) = 0.4684
XS(17) = 0.4662
XS(18) = 0.47
XS(19) = 0.4746
XS(20) = 0.4693
XS(21) = 0.4616
XS(22) = 0.4634
XS(23) = 0.4649
XS(24) = 0.4611
XS(25) = 0.4606
XS(26) = 0.4546
XS(27) = 0.4497
XS(28) = 0.4385
XS(29) = 0.4221
XS(30) = 0.4103
XS(31) = 0.3902
XS(32) = 0.3563
XS(33) = 0.3043
XS(34) = 0.1211
XS(35) = 0.0
XS(36) = 0.0
XS(37) = 0.0
XS(38) = 0.0
XS(39) = 0.0

XS(40) = 0.0
XS(41) = 0.0

XG(1) = 0.8404
XG(2) = 0.8404
XG(3) = 0.8366
XG(4) = 0.8393
XG(5) = 0.8413
XG(6) = 0.841
XG(7) = 0.8408
XG(8) = 0.8374
XG(9) = 0.8363
XG(10) = 0.8354
XG(11) = 0.833
XG(12) = 0.8322
XG(13) = 0.8337
XG(14) = 0.8327
XG(15) = 0.8331
XG(16) = 0.8353
XG(17) = 0.8356
XG(18) = 0.8388
XG(19) = 0.8404
XG(20) = 0.8402
XG(21) = 0.8406
XG(22) = 0.8426
XG(23) = 0.8454
XG(24) = 0.8472
XG(25) = 0.8481
XG(26) = 0.8493
XG(27) = 0.8464
XG(28) = 0.8465
XG(29) = 0.8472
XG(30) = 0.8451
XG(31) = 0.8422
XG(32) = 0.8436
XG(33) = 0.8386
XG(34) = 0.8356
XG(35) = 0.8312
XG(36) = 0.7882
XG(37) = 0.3209
XG(38) = 0.1277
XG(39) = 0.0777
XG(40) = 0.0598
XG(41) = 0.0425

```

C1 = 0
C2 = 0
B = 1
D = 2.0

```

```

TM = 326.0
TF = 370.0
PROCURAR = .TRUE.

```

```

STATEV(1) = STATEV(1) + 1
M = MOD(STATEV(1),D)

```

```

IF (TEMP(1).GT.STATEV(5)) THEN

```

```

STATEV(5) = TEMP(1)

```

```

END IF

```

```

IF (M.EQ.1.0) THEN

```

```

TT = TEMP(1)-TEMP(2)

```

```

DO WHILE (PROCURAR)

```

```

IF(TT.LT.T(B)) THEN

```

```

    C2 = B

```

```

    C1 = B-1

```

```

    PROCURAR = .FALSE.

```

```

END IF

```

```

IF(B.GT.100) THEN

```

```

    PROCURAR = .FALSE.

```

```

    RETURN

```

```

END IF

```

```

B = B+1

```

```

END DO

```

```

VCT=VC(C1)+(TT- T(C1))*(VC(C2) - VC(C1))/(T(C2)-T(C1))

```

```

VAT=VA(C1)+(TT- T(C1))*(VA(C2) - VA(C1))/(T(C2)-T(C1))

```

```

IF (TEMP(2).GT.0.0) THEN

XT=XG(C1)+(TT- T(C1))*(XG(C2) - XG(C1))/(T(C2)-T(C1))

STATEV(2) = XT*VCT + (1-XT)*VAT

ELSE

XT=XS(C1)+(TT- T(C1))*(XS(C2) - XS(C1))/(T(C2)-T(C1))

STATEV(2) = (XT*VCT + (1-XT)*VAT)*STATEV(6) +
* (1-STATEV(6))*VCT

END IF

ELSE

TT = TEMP(1)
DO WHILE (PROCURAR)
IF(TT.LT.T(B)) THEN
    C2 = B
    C1 = B-1
    PROCURAR = .FALSE.
END IF

B = B+1

IF(B.GT.100) THEN
    PROCURAR = .FALSE.
    RETURN
END IF
END DO

VCT=VC(C1)+(TT- T(C1))*(VC(C2) - VC(C1))/(T(C2)-T(C1))

VAT=VA(C1)+(TT- T(C1))*(VA(C2) - VA(C1))/(T(C2)-T(C1))

IF (TEMP(2).GT.0.0) THEN

XT=XG(C1)+(TT- T(C1))*(XG(C2) - XG(C1))/(T(C2)-T(C1))

```

```

STATEV(3) = XT*VCT + (1-XT)*VAT

STATEV(7) = XT

IF (TEMP(1).GT.TM) THEN

STATEV(6) = 1 - XT

STATEV(7) = XT
END IF

ELSE

XT=XS(C1)+(TT- T(C1))*(XS(C2) - XS(C1))/(T(C2)-T(C1))

STATEV(3) = (XT*VCT + (1-XT)*VAT)*STATEV(6) +
* (1-STATEV(6))*VCT

STATEV(7) = (1 - STATEV(6)) + XT*STATEV(6)

END IF

EXPAN(1) = (STATEV(3) - STATEV(2))

STATEV(4) = EXPAN(1)/3.0

END IF

EXPAN(1) = STATEV(4)/STATEV(2)

RETURN
END

SUBROUTINE USDFLD(FIELD, STATEV, PNEWDT, CELENT, TIME,
1 DTIME, CMNAME, ORNAME, NFIELD, NSTATV, NOEL, NPT, LAYER, KSPT, KSTEP,
2 KINC, NDI, nshr, coord, jmac, jmatyp, matlayo, laccflg)
C
! INCLUDE 'ABA_PARAM.INC'
! IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

C
C

```
CHARACTER*80 CMNAME
CHARACTER*3  FLGRAY(15)
DIMENSION FIELD(1), STATEV(8), TIME(2)
DIMENSION ARRAY(15), JARRAY(15)

FIELD(1) = 0.0

IF (STATEV(6).GT.0.0) THEN

FIELD(1) = 1.0

END IF

STATEV(8) = FIELD(1)

RETURN
END
```


APÊNDICE B

Rotina PythonTM para construção do modelo numérico no AbaqusTM

```
# -*- coding: mbcs -*-
from part import *
from material import *
from section import *
from assembly import *
from step import *
from interaction import *
from load import *
from mesh import *
from optimization import *
from job import *
from sketch import *
from visualization import *
from connectorBehavior import *

import numpy as np

### PART
mdb.models['Model-1'].ConstrainedSketch(name='__profile__',
sheetSize=0.02)
mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__'].sketchOptions.
    ↪ setValues(
        decimalPlaces=4)
mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__'].rectangle(
    ↪ point1=(0.0, 0.0),
        point2=(0.017, 0.065))
mdb.models['Model-1'].Part(dimensionality=TWO_D_PLANAR, name=
    ↪ 'Part-1', type=
        DEFORMABLE_BODY)
mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].BaseShell(sketch=
    mdb.models['Model-1'].sketches['__profile__'])

### MESH

aux = np.genfromtxt('foto1.txt')

nrow=aux.shape[0]
ncol=aux.shape[1]

mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].seedEdgeByNumber(
    ↪ constraint=FINER, edges=
        mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].edges.findAt
            ↪ (((0.017, 0.048458,
                0.0), ), ((0.0, 0.016153, 0.0), ), ), number=nrow-1)

mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].seedEdgeByNumber(
    ↪ constraint=FINER, edges=
        mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].edges.findAt
            ↪ (((0.012262, 0.0, 0.0),
```

```

    ), ((0.004087, 0.065, 0.0), ), ), number=ncol-1)

mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].setMeshControls(
    ↪ elemShape=QUAD, regions=
    mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].faces.findAt
    ↪ (((0.00545, 0.021537,
    0.0), )), technique=STRUCTURED)
mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].generateMesh()

### PART-MESH
mdb.models['Model-1'].parts['Part-1'].PartFromMesh(copySets=
    ↪ True, name=
    'Part-1-mesh-1')

mdb.models['Model-1'].parts['Part-1-mesh-1'].setElementType(
    ↪ elemTypes=(
    ElemType(elemCode=CPE4T, elemLibrary=STANDARD), ),
    ↪ regions=(
    mdb.models['Model-1'].parts['Part-1-mesh-1'].elements[0:(
    ↪ nrow-1)*(ncol-1)], ))

execfile('Material_properties.py')

### MATERIAL

mdb.models['Model-1'].Material(name='PTFE')

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].UserDefinedField()

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].Density(table
    ↪ =((2213.0, ), ))

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].Elastic(dependencies
    ↪ =1, table = E, temperatureDependency=ON)

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].Conductivity(k,
    ↪ temperatureDependency=ON)

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].SpecificHeat(
    ↪ dependencies=1, table = cp, temperatureDependency=ON)

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].Expansion(
    ↪ userSubroutine=ON)

```

```

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].Depvar(n=8)

mdb.models['Model-1'].materials['PTFE'].UserDefinedField()

mdb.models['Model-1'].HomogeneousSolidSection(material='PTFE',
↳ , name='Section-1',
    , thickness=0.015)

mdb.models['Model-1'].parts['Part-1-mesh-1'].
↳ SectionAssignment(offset=0.0,
    offsetField='', offsetType=MIDDLE_SURFACE, region=Region(
        elements=mdb.models['Model-1'].parts['Part-1-mesh-1'].
↳ elements[0:(nrow-1)*(ncol-1)]),
    sectionName='Section-1', thicknessAssignment=FROM_SECTION
↳ )

### ASSEMBLY

mdb.models['Model-1'].rootAssembly.DatumCsysByDefault(
↳ CARTESIAN)
mdb.models['Model-1'].rootAssembly.Instance(dependent=ON,
↳ name=
    'Part-1-mesh-1-1', part=mdb.models['Model-1'].parts['Part
↳ -1-mesh-1'])

aux = np.genfromtxt('Valid_Temp_fotos.txt', skip_header=1)
time = aux[2:, 0] #pulei as 3 primeiras fotos

time = time - time[0]

t = time[-1]

### STEP

mdb.models['Model-1'].CoupledTempDisplacementStep(deltmx
↳ =10.0, initialInc=10.0,
    maxInc=200.0, maxNumInc=1000000, minInc=0.001, name='Step
↳ -1', nlgeom=ON,
    previous='Initial', timePeriod=t)

mdb.models['Model-1'].fieldOutputRequests['F-Output-1'].
↳ setValues(variables=(

```

```

'S', 'PE', 'PEEQ', 'PEMAG', 'LE', 'U', 'NT', 'HFL', 'RFL',
↳ , 'SDV', 'FV'))

### LOAD TXT

mdb.models['Model-1'].Temperature(createStepName='Initial',
crossSectionDistribution=CONSTANT_THROUGH_THICKNESS,
↳ distributionType=
UNIFORM, magnitudes=(25.0, ), name='Predefined Field-1',
↳ region=Region(
nodes=mdb.models['Model-1'].rootAssembly.instances['Part
↳ -1-mesh-1-1'].nodes[0:nrow*ncol]))

mdb.models['Model-1'].DisplacementBC(amplitude=UNSET,
↳ createStepName='Step-1',
distributionType=UNIFORM, fieldName='', fixed=OFF,
↳ localCsys=None, name=
'base', region=Region(
nodes=mdb.models['Model-1'].rootAssembly.instances['Part
↳ -1-mesh-1-1'].nodes[0:ncol])
, u1=UNSET, u2=0.0, ur3=UNSET)

for i in range(nrow):
    mdb.models['Model-1'].DisplacementBC(amplitude=UNSET,
↳ createStepName='Step-1',
distributionType=UNIFORM, fieldName='', fixed=OFF
↳ , localCsys=None, name=
'Simetria-'+str(i), region=Region(
nodes=mdb.models['Model-1'].rootAssembly.
↳ instances['Part-1-mesh-1-1'].nodes[i*ncol:i*
↳ ncol+1])
, u1=0.0, u2=UNSET, ur3=UNSET)

dataTXT = np.ones((365,nrow,ncol))

v = 0
for f in range(365):

    dataTXT[f,[:,:] = np.genfromtxt('foto' + str(f+1) + '.
↳ txt')

c=1

```

```

for i in range(nrow):
    for j in range(ncol):
        table = np.c_[time,dataTXT[:,i,j]]
        mdb.models['Model-1'].TabularAmplitude(data=
            ↪ tuple(map(tuple, table)), name=
                'Amp-N'+str(c), smooth=SOLVER_DEFAULT
            ↪ , timeSpan=TOTAL)
        mdb.models['Model-1'].rootAssembly.Set(name='
            ↪ N-' + str(c), nodes=
                mdb.models['Model-1'].rootAssembly.
            ↪ instances['Part-1-mesh-1-1'].
            ↪ nodes[c-1:c])
        mdb.models['Model-1'].TemperatureBC(amplitude
            ↪ ='Amp-N'+str(c), createStepName='Step-1'
            ↪ ,
                distributionType=UNIFORM, fieldName='
            ↪ ', fixed=OFF, magnitude=1.0,
            ↪ name=
                'BC-' + str(c), region=mdb.models['
            ↪ Model-1'].rootAssembly.sets['N-'
            ↪ + str(c)])
        c+=1

```

```

### JOB

```

```

mdb.Job(atTime=None, contactPrint=OFF, description='',
    ↪ echoPrint=OFF,
        explicitPrecision=SINGLE, getMemoryFromAnalysis=True,
        ↪ historyPrint=OFF,
        memory=90, memoryUnits=PERCENTAGE, model='Model-1',
        ↪ modelPrint=OFF,
        multiprocessingMode=DEFAULT, name='Job-1',
        ↪ nodalOutputPrecision=SINGLE,
        numCpus=4, numDomains=4, numGPUs=0, queue=None,
        ↪ resultsFormat=ODB, scratch=
        '', type=ANALYSIS, userSubroutine=
        './uexpan_interp_out_bilu.f',
        waitHours=0, waitMinutes=0)

```

```

#mdb.jobs['Job-1'].submit(consistencyChecking=OFF)

```

```

#mdb.jobs['Job-1'].waitForCompletion()

```

```

#session.journalOptions.setValues(replayGeometry=COORDINATE,
    ↪ recoverGeometry=COORDINATE)

```