

IDENTIFICAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO PTFE EM DIFERENTES TEMPERATURAS VIA CORRELAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS

Matheus Freire Garcia

Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, São Carlos, SP, Brasil
matheusgarci97@gmail.com

Caiuã Caldeira de Melo

Vinicius Fiocco Sciuti

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM, São Carlos, SP, Brasil.
caiua@ppgcem.ufscar.br
vfsciuti@gmail.com

Gabriel Guenoun [†]

Nicolas Schmitt ^{† *}

ENS Paris-Saclay, Universidade Paris-Saclay – Laboratório de Mecânica e Tecnologia – LMT, Cachan, França [†]
Universidade Paris-Est Créteil – UPEC, Ecole Supérieure du Professorat et de l'Éducation – ESPE, Saint-Denis França ^{*}
gabriel.guenoun@ens-paris-saclay.fr
schmitt@lmt.ens-cachan.fr

Rodrigo Bresciani Canto

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM, São Carlos, SP, Brasil.
Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, São Carlos, SP, Brasil.
rbcanto@ufscar.br

Resumo. O PTFE (politetrafluoretileno) é um polímero semicristalino normalmente utilizado em aplicações em que são necessárias altas temperaturas de trabalho para polímeros (até 260 °C) e estabilidade química. Para a fabricação de componentes de PTFE, seus grânulos são prensados a frio e posteriormente sinterizados. Durante o processo de sinterização, a baixa condutividade térmica do PTFE pode resultar em gradientes de temperatura na peça e, consequentemente, a tensões internas que podem a danificar. O desenvolvimento de ferramentas para simulação permite reduzir o risco de dano e otimizar a etapa de sinterização. Para uma modelagem precisa do processo, as propriedades termomecânicas do material devem ser conhecidas. Neste estudo, uma propriedade (visco)elástica de compactos de PTFE puro foi caracterizada em diferentes temperaturas utilizando ensaios de compressão. O corpo de prova foi obtido por prensagem isostática e testado em uma máquina de ensaios universal equipada com um forno. O forno dispõe de janelas que possibilitaram a execução da Correlação de Imagens Digitais, a qual forneceu os campos de deslocamento no corpo de prova. Partindo dos resultados da Correlação de Imagens Digitais, foram calculados os módulos elásticos do PTFE em diferentes temperaturas, da temperatura ambiente até 375 °C.

Palavras chave: processamento do PTFE, módulo elástico, CID, sinterização, ensaios (termo)mecânicos

1. INTRODUÇÃO

O Politetrafluoretileno (PTFE) é um polímero semicristalino com propriedades distintas, normalmente utilizado na indústria em componentes para vedações, juntas, engrenagens e mancais de deslizamento (Ebnesajjad, 2000). Sua temperatura de fusão, próxima de 327 °C, permite aplicações até 260 °C, considerada uma alta temperatura para materiais poliméricos. Pode-se ainda citar suas excelentes propriedades tribológicas e alta estabilidade química. A alta massa molar e a rigidez das cadeias são responsáveis pela elevada viscosidade do polímero mesmo no estado fundido. A baixa fluidez no estado fundido impossibilita a utilização das rotas de fabricação comuns para polímeros, como extrusão e injeção. Portanto, para a fabricação de componentes de PTFE, seus grânulos são prensados e posteriormente sinterizados seguindo a rota tradicional de processamento para materiais cerâmicos e da metalurgia do pó (Jahier, 1992). Nota-se que a aplicação dessas rotas de processamento não é trivial, o que motiva o estudo dos processos de prensagem e sinterização para o PTFE.

A prensagem uniaxial é o processo mais utilizado para a conformação de peças de PTFE, na qual uma cavidade de matriz rígida é preenchida com grânulos de PTFE que são compactados por um atuador (Bonnet, 2004; Canto, 2007). Durante este processo, o carregamento uniaxial cria uma orientação preferencial das cadeias poliméricas, resultando em material anisotrópico. Componentes de PTFE também podem ser produzidos por prensagem isostática (Ebnesajjad, 2000; Gangal *et al.*, 2001), que consiste em preencher um molde elastomérico com os grânulos e realizar a prensagem em um vaso de pressão. Nesse processo, não há orientação preferencial das cadeias poliméricas, portanto, as propriedades são isotrópicas. Porém, se não for tomado o devido cuidado, o ar retido dentro da peça poderá danificá-la durante o descarregamento (Gamboni *et al.*, 2012). Como alternativa, aplica-se vácuo no molde antes da vedação, o que ajuda a reduzir a porosidade final. Outra maneira é usar etapas de pressão incrementais, com períodos de liberação de ar entre eles para obter uma peça de alta densidade e sem danos deste tipo (Gamboni *et al.*, 2016).

A etapa de fabricação seguinte é a de sinterização (Bonnet, 2004). Durante o ciclo térmico, a baixa condutividade térmica do PTFE pode causar gradientes severos de temperatura no material e gerar tensões que podem danificar o componente final. Esses efeitos são mais relevantes na fabricação de peças com grandes dimensões. O processo de fabricação pode ser otimizado (*e.g.* evitando fissuras, reduzindo a duração da sinterização, etc.) e a qualidade dos produtos melhorada usando simulações pelo Método dos Elementos Finitos (MEF). No entanto, as simulações via MEF de tais processos, como relatado por Andena *et al.* (2004), Canto (2007), Canto *et al.* (2011), Frédy *et al.* (2013) e Frédy (2015) exigem uma modelagem precisa do comportamento termomecânico do compacto de PTFE, no qual as propriedades do material precisam ser identificadas. Para as simulações preliminares, pelo menos as propriedades elásticas são necessárias. Este trabalho tem como objetivo identificar o módulo de elasticidade (E) em diferentes temperaturas para um componente de PTFE prensado isostaticamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

O material sob estudo é o politetrafluoretileno (PTFE) - Teflon® 807-N, uma resina granular fluoroplástica de fluxo livre distribuída pela Chemours™ Company. A granulometria média determinada pela empresa é de 600 µm e a porosidade do material granular solto é de 60%.

2.2. Preparação do corpo de prova

O corpo de prova (CDP) foi prensado isostaticamente seguindo uma rota de múltiplos passos sugerida por Gamboni *et al.* (2016): prensagem a 2 MPa seguida de liberação de ar por 24 horas, prensagem a 10 MPa seguida de liberação de ar por 24 horas e prensagem final a 35 MPa. O ar foi liberado entre as etapas para evitar danos no material causados pela liberação do ar pressurizado aprisionado, que ocorre quando o pó é submetido a pressão final de compactação em um único passo. Uma operação de usinagem foi realizada para corrigir irregularidades no CDP. A usinagem foi estrategicamente inserida entre as etapas de prensagem (10 e 35 MPa) para que qualquer dano causado durante essa operação fosse reparado na etapa de prensagem subsequente. As dimensões finais do CDP foram de 20 x 20 x 40 mm³. Duas das superfícies do CDP foram pintadas com um aspergido aleatório utilizando tinta resistente às altas temperaturas para tornar possível a análise via Correlação de Imagens Digitais (CID).

2.3. Ensaios de compressão simples utilizando CID

A metodologia utilizada para os ensaios de compressão para medir o módulo de elasticidade é resumida na Figura 1a.

1. A câmara do forno foi aquecida da temperatura ambiente até a primeira temperatura de ensaio (45 °C) com uma taxa de aquecimento de 4 °C min⁻¹. Durante esta etapa, o CDP foi pré-carregado (a 10 N, *i.e.*, 0,025 MPa), para garantir o contato entre o atuador e o CDP. O deslocamento do atuador segue a expansão do CDP (AB na Fig. 1a);
2. A temperatura foi mantida constante após atingir o valor desejado até o equilíbrio térmico. O critério para satisfazer a condição de equilíbrio térmico foram pequenas oscilações de deslocamento registradas pela máquina de ensaios, indicando o fim da expansão do CDP (BC na Fig. 1a);
3. Quatro ciclos de carregamento e descarregamento foram realizados, controlados por uma taxa de deslocamento de 4 µm . s⁻¹ do atuador entre os limites de força superior e inferior (CD na Fig. 1a). O limite superior de força foi calculado de forma a obter 1% de deformação de engenharia, com base em dados da literatura (Jahier, 1992; Kerbow e Sperati, 1999) e os valores de tensão correspondentes são mostrados na Tab. 1;
4. Após os ciclos de carregamento e descarregamento mecânicos, um patamar com força máxima constante (DE na Fig. 1a) seguido por um patamar na pré-carga (EF na Fig. 1a) foram realizados para verificar os efeitos da viscosidade do PTFE.

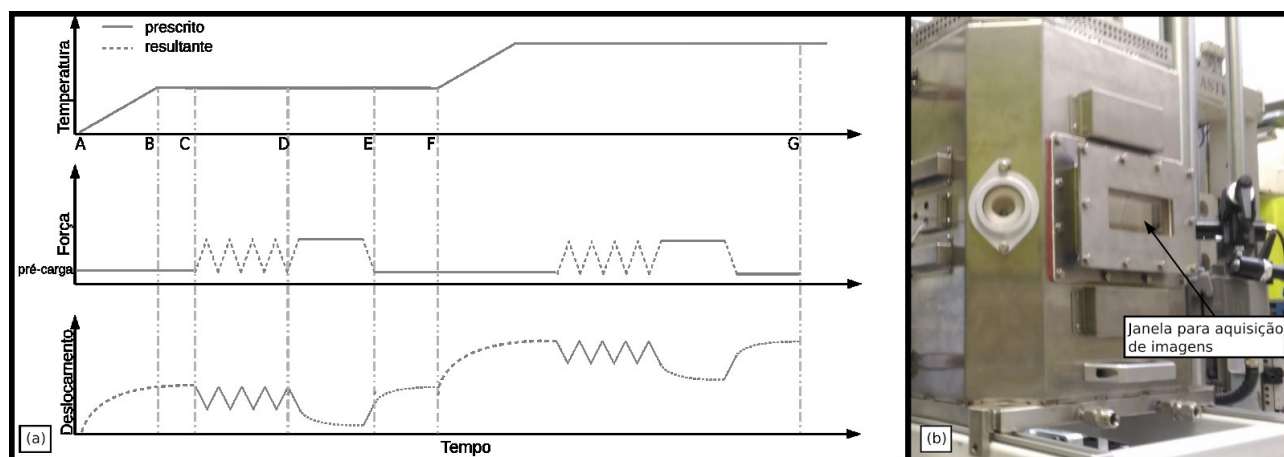


Figura 1. a) Representação esquemática da sequência dos ensaios de compressão em diferentes temperaturas; b) Máquina de ensaios com forno utilizada para os ensaios.

Tabela 1. Tensão de compressão máxima aplicada para cada tempera durante os ciclos de ensaio.

Temperatura da câmara no ensaio [°C]	Tensão máxima aplicada [kPa]
45	4011
115	3254
185	2432
255	1606
315	940
340	139
375	125

Uma sequência de ciclos de carregamentos, descarregamentos e patamares de carregamento para cada temperatura predeterminada será chamada de ensaio. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universal servo-hidráulica MTS equipada com uma célula de carga com capacidade de 5000 N. A máquina é equipada com um forno específico (temperatura máxima de trabalho de 700 °C, taxa máxima de aquecimento de 20° C.min⁻¹). O forno dispõe de cinco janelas (vidro e germânio) permitindo a captura de imagens de diversas superfícies dos CDPs durante o aquecimento e o carregamento mecânico. Uma atenção especial foi dada para limitar a perda de calor na direção de carregamento, isolando as hastes de carga e evitando o aquecimento da célula de carga por um sistema de arrefecimento à água. Este forno é mostrado na Figura 1b. A temperatura da amostra foi medida durante o ensaio com um termopar, o qual foi fixado dentro da amostra em um pequeno orifício (diâmetro ± 1 mm). A temperatura máxima medida durante o ensaio foi de, aproximadamente, 380 °C, segundo Canto (2007), até 400 °C a degradação do PTFE pode ser desprezada.

Foi utilizada a CID, uma técnica de medição de campos de deslocamento que permite o rastreamento de pontos nas superfícies do CDP (Sutton, 2013; Besnard, 2006; Leplay *et al.*, 2015). Esse método foi escolhido, uma vez que não requer nenhum contato com o CDP, o que pode influenciar na medição das deformações. O software CorreliTM (Leclerc *et al.*, 2015) foi utilizado para a análise via CID. Foram tiradas fotos de duas faces perpendiculares do CDP.

2.4. Determinação de módulo de elasticidade

Para determinar o módulo de elasticidade, E, uma sub-Região de Interesse (do inglês Region of Interest - RoI) foi escolhida no centro da face da amostra. A sub RoI foi escolhida para garantir que os resultados fossem provenientes de uma região com campo de deformação uniforme, evitando efeitos de borda. A deformação axial usada para determinar E foi uma média das deformações axiais nos elementos sub RoI.

Para cada temperatura, o módulo de elasticidade foi calculado para cada um dos três últimos ciclos de carga e descarga (denominados ciclos 1, 2 e 3) e para cada face da amostra, a média desses valores foi então calculada. Para cada ciclo, E foi considerado como o coeficiente angular do ajuste linear nas curvas de carga e descarga no diagrama tensão-deformação.

2.5. Decomposição das deformações elástica e térmica

A cada temperatura, o tempo até a estabilização térmica do forno foi longo o suficiente para ver pequenas oscilações no deslocamento medido pela máquina de ensaios. Mesmo assim, utilizando a CID, deformações residuais positivas permaneceram nas direções vertical e horizontal devido à expansão térmica foram notadas no final do ensaio mecânico. Uma vez que o módulo de elasticidade depende diretamente da deformação axial, a expansão térmica durante os testes pode influenciar sua correta determinação. Para calcular a deformação devido à carga mecânica, foi necessária uma subtração da expansão térmica da deformação total.

Para cada aquecimento, o coeficiente de expansão linear ($\alpha(T)$) foi determinado como o coeficiente angular de um ajuste linear da curva de deformação vs. temperatura. Depois disso, para cada foto dos ensaios mecânicos, a deformação utilizada para determinar E foi calculada como mostrado na Eq. (1), onde ε_{zz} é a deformação elástica na direção vertical, ε_{CID} é a deformação obtida via CID para a mesma direção, $\alpha(T)$ é o coeficiente de expansão linear para cada temperatura, e T_i é a temperatura do CDP no instante em que a foto foi capturada e T_0 é a temperatura do CDP no início do ensaio.

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{CID} - \alpha(T_i - T_0) \quad (1)$$

3. RESULTADOS

A Sub RoI escolhida para todas as temperaturas de ensaio é mostrada na Figura 2a. É possível notar, usando CID, que as linhas de isovalores do campo de deslocamento vertical não são paralelas ao longo de toda a face do CDP. Por outro lado, na Sub RoI, as linhas de isovalores podem ser consideradas suficientemente paralelas e pode-se admitir que os 24 elementos dentro da Sub RoI estão na condição de carregamento desejada no ensaio de compressão. Deve-se notar que o campo de deslocamento mostrado na Figura 2a ilustra a discussão acima, mas os campos de deformação, isto é, o gradiente dos campos de deslocamento, foram utilizados no cálculo.

A curva tensão deformação do ciclo 1 (carregamento e descarregamento) da primeira temperatura testada (45 °C) é mostrada na Figura 2b. O PTFE no estado verde apresenta um comportamento histerético, possivelmente devido ao efeito viscoelástico. Mesmo com os efeitos viscoelásticos não negligenciáveis, nota-se que o ajuste linear é bem representativo como uma média das curvas de carregamento e descarregamento.

Os valores de módulo de elasticidade para o compacto verde de PTFE, em cada temperatura testada, são mostrados na Figura 2c, seguidos por dados da literatura para comparação. Há uma redução no E com o aumento da temperatura. As linhas pontilhadas existem apenas para ajudar na visualização, não tendo significado físico. Em comparação com os dados da literatura, o módulo de elasticidade do PTFE testado é menos sensível às mudanças de temperatura. O módulo de elasticidade à temperatura ambiente é superior ao relatado por Kerbow e Sperati (1999), mas inferior ao relatado por Jahier (1992), enquanto que a temperaturas mais altas, E é maior que os valores encontrados em ambas as referências. As diferenças entre os comportamentos mecânicos são esperadas porque o material em estudo não é o mesmo utilizado por Kerbow e Sperati (1999) e Jahier (1992), por exemplo, o PTFE apresentado por Jahier (1992) apresenta um grau de cristalinidade de $50\% \pm 10\%$, sugerindo tratar-se de um PTFE sinterizado.

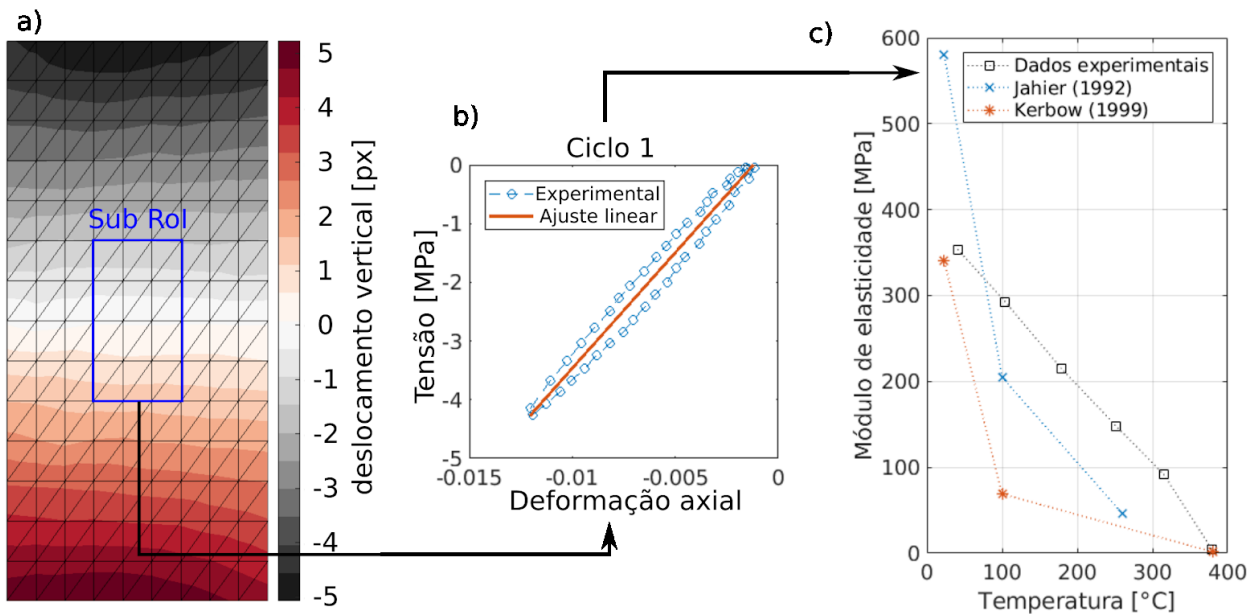


Figura 2. a) Representação do campo de deslocamento vertical no carregamento máximo na câmera frontal durante o teste de 45 °C e a Sub-Região de Interesse (*Region of Interest* - RoI) escolhida. b) Média dos pontos experimentais da

Sub-RoI e ajuste linear da curva tensão deformação do ciclo 1 a 45 °C. c) Módulo de elasticidade obtido experimentalmente e da literatura a diferentes temperaturas, extraído de Jahier (1992) e de Kerkow e Sperati (1999).

4. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os ensaios de compressão foram realizados para medir o módulo de elasticidade, E, em diferentes temperaturas para o PTFE verde prensado isostaticamente. Mesmo com um longo período para a estabilização da temperatura, as deformações causadas pela expansão térmica afetaram o ensaio e uma correção foi necessária. Os resultados mostraram que a temperatura altera significativamente o módulo de elasticidade do PTFE a verde prensado isostaticamente, o que reforça a importância de conhecer os parâmetros elásticos para simular corretamente a fabricação de componentes em PTFE. O comportamento e os valores de E desta amostra de PTFE verde foram diferentes dos dados da literatura, pois apenas os valores para o PTFE sinterizado foram encontrados nas referências.

As diferenças no comportamento mecânico entre o PTFE verde e sinterizado são importantes, uma vez que o objetivo principal é simular o processo de sinterização. Assim, as diferenças no E entre o PTFE sinterizado e o PTFE verde (Figura 2c) destacam o perigo de se adotar para simulações numéricas as propriedades encontradas para o PTFE sinterizado (fácil de testar) como os mesmos do PTFE verde (difícil de testar).

Como perspectivas de trabalhos, correções nos resultados devem ser feitas, tais como: remover a influência da flexão para tornar possível a utilização de mais elementos na sub RoI e estudar a influência do movimento fora do plano. Para tornar a simulação do processo de sinterização possível, outras variáveis devem ser conhecidas, como o coeficiente de Poisson em diferentes temperaturas. Uma vez que essas correções sejam feitas, será viável identificá-lo com uma boa precisão. Também será identificado o comportamento viscoso do PTFE, que não foi levado em conta neste trabalho.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento através do processo BEPE nº 2018/22811-4 vinculado ao processo de Iniciação Científica nº 2018/02179-1 e do projeto regular 2018/02801-4.

6. REFERÊNCIAS

- Andena, L., Rink, M., Polastri, F., 2004. "Simulation of PTFE sintering: Thermal stresses and deformation behavior". *Polymer Engineering and Science*. Vol. 44, p. 1368-1378.
- Bonnet, J. F., 2004. "Polymères fluorés." *Techniques de l'Ingénieur: Traité Plastique et composites*. Vol. AM 3 390, 19p. Paris, France.
- Besnard, G., Hild, F., Roux, S., 2006. "Finite-Element" displacement fields analysis from digital images: Application to Portevin-Le Chatelier bands". *Experimental Mechanics*. Vol. 46, p. 789-803.
- Canto, R. B., 2007. *Estudo teórico e experimental dos processos de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)*. Ph. D thesis, Universidade de São Paulo, Brazil/École Normale Supérieure de Cachan, France.
- Canto, R. B., Schmitt, N., Carvalho, J., Billardon, R., 2011. "Experimental identification of the deformation mechanisms during sintering of cold compacted polytetrafluorethylene powders". *Polymer Engineering and Science*. Vol. 51, p. 2220-2235.
- Ebnesajjad, S., 2000. "Fluoroplastics Vol. 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics." William Andrew. New York, USA. Vol. 1, 365 p.
- Frédy, C., Canto, R.B., Schmitt, N., Roux, S., Billardon, R., 2013. "Modelling of the mechanical behaviour of two pure PTFE powders during their compaction at room temperature". In *Powders and grains 2013: Proceedings of the 7th International Conference on Micromechanics of Granular Media*. Sydney, Australia. Vol. 1542, p. 1246-1249.
- Frédy, C., 2015. *Modeling of the mechanical behavior of polytetrafluorethylene (PTFE) compounds during their compaction at room temperature*. Ph.D. thesis; Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.
- Gamboni, O.C., Riul, C., Schmitt, N., Billardon, R., Bose-Filho, W.W., Canto, R.B., 2012. "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, Brazil.
- Gamboni, O.C., Riul, C., Billardon, R., Bose Filho, W.W., Schmitt, N., Canto, R.B., 2016. "On the formation of defects induced by air trapping during cold pressing of PTFE powder". *Polymer*. Vol. 82, p. 75-86.
- Gangal, S. V., Kerkow, D. L., Brown, R. G., Lindner, P. E., & Pedersen, S. D., 2001. U.S. Patent No. 6,197,904. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Jahier, D., 1992. "Le PTFE (polytétrafluoroéthylène) presentation et applications". In *Publications CETIM*. France.
- Kerkow, D. L., Sperati, C. A., 1999. Physical Constants of Fluoropolymers. In *The Wiley Database of Polymer Properties*.
- Leclerc, H., Neggers, J., Mathieu, F., Hild, F., & Roux, S., 2015. "Correli 3.0". IDDN. FR. 001.520008. 000. SP 2015.000. 31500.
- Leplay, P.; Lafforgue, O.; Hild, F., 2015. "Analysis of asymmetrical creep of a ceramic at 1350 °C by digital image correlation". *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 98, n. 7, p. 2240-2247.
- Sutton, M.A., 2013. "Computer vision-based, noncontacting deformation measurements in mechanics: A generational transformation". *Applied Mechanics Reviews* 2013. Vol. 65.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

IDENTIFICATION OF THE YOUNG'S MODULUS OF PTFE AT DIFFERENT TEMPERATURES VIA DIGITAL IMAGE CORRELATION

Abstract. PTFE (polytetrafluoroethylene) is a semi-crystalline polymer commonly used in applications when high working temperatures (up to 260 °C) and chemical stability are needed. To form PTFE parts, polymer granules are cold-pressed and sintered. During the sintering process, the low thermal conductivity of PTFE generates temperature gradients in the parts and consequently internal stresses that may damage the part. Developing simulation tools should permit to reduce the risk of damage and optimize the sintering step. For an accurate modeling of the process, thermomechanical properties of the material must be known. In this study, a (visco)elastic property of pure PTFE compacts has been characterized at different temperatures using the compression tests. Specimens were obtained by isostatic pressing and tested in a universal testing machine equipped with an oven. The oven and windows enabled the execution of Digital Image Correlation and provided the displacement fields in the specimen. Young's Modulus of PTFE at different temperatures from room temperature to 375 °C are reported.

Keywords: PTFE processing, Young's modulus, DIC, sintering, (thermo)mechanical tests.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.