

EFEITO DA RAZÃO PHR DA MATRIZ EPÓXI NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS COM PARTÍCULAS DE DIAMANTE ¹

Sergio Neves Monteiro²
Gustavo Wagner de Menezes³
Ana Lúcia Diegues Skury³
Felipe Perissé Duarte Lopes⁴
Eduardo Atem de Carvalho⁵
José Roberto Moraes D'Almeida⁶

Resumo

Estudou-se as propriedades mecânicas dos compósitos com partículas dispersas de diamante em matriz de resina epóxi curada com diferentes proporções de endurecedor caracterizadas pela razão phr. Estes compósitos foram previamente estudados para valores de phr correspondentes à relação estequiométrica e máxima resistência. No presente trabalho foi feita uma completa avaliação das propriedades mecânicas no amplo intervalo de phr de possível aplicação tecnológica. Foram fabricados compósitos com até 30% em peso de partículas de diamante dispersas em matriz epoxy do tipo DGEBA/TETA com diferentes phr variando de 7 a 21. Para todas as condições investigadas a resistência diminuiu com a quantidade incorporada de diamante. Para matrizes com phr acima do estequiométrico 13, os compósitos apresentaram melhor desempenho mecânico.

Palavras-chave: Compósitos; Partículas de diamante; Matriz epóxi; Razão phr

THE EFFECT OF THE EPOXY MATRIX PHR RATIO ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMOND PARTICLES DISPERSED COMPOSITES

Abstract

The mechanical properties of composites with dispersed diamond particles in epoxy matrix cured with different proportions of hardener to monomer ratio, characterized by the phr, were studied. These composites have been previously studied for phr values corresponding to the stoichiometric relation and the maximum strength. In the present work a complete evaluation of the mechanical properties was carried in a wide interval of phr with possible technological application. Composites with up to 30 wt. % of diamond particles dispersed in type DGEBA/TETA epoxy matrix were fabricated with phr ratios varying from 7 to 21. For all investigated conditions, the composite strength decreased with the amount of incorporated diamond. Matrices with phr above the stoichiometric 13 were associated with composites with better mechanical performance.

Key words: Composites; Diamond particles; Epoxy matrix; Phr ratio.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² PhD, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. sergio.neves@ig.com.br

³ DSc, LAMAV – CCT/UENF.

⁴ Estudante de Graduação, LAMAV – CCT/UENF.

⁵ PhD, LAMAV/CCT/UENF.

⁶ DSc, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marques de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

INTRODUÇÃO

Compósitos diamantados com matriz de epóxi vêm sendo recentemente investigados como possíveis materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais com mármore e granito.⁽¹⁻³⁾

A vantagem de se utilizar a matriz de epóxi deve-se à sua versatilidade como um polímero termorrígido. As resinas epóxi apresentam boa fluidez antes da cura permitindo fácil processamento na temperatura ambiente. Após a cura estas resinas não sofrem grande retração o que permite reproduzir com maior fidelidade a geometria do molde. Mais importantes ainda são as superiores propriedades físicas e químicas associadas com distintos agentes que abrem o anel epóxi bem como as diferentes condições de cura, tempo e temperatura, e o percentual relativo (phr) do endurecedor.⁽⁴⁻⁶⁾ Em particular, quando aminas alifáticas são utilizadas como agente endurecedor, modificações da relação estequiométrica com a resina acarretam sensíveis variações no comportamento mecânico do sistema epóxi.⁽⁶⁻⁸⁾ Especificamente, para sistemas formados pelo monômero epoxídico do tipo diglicidilo bisfenol-A, DGEBA com o endurecedor do tipo trietileno tetramina, TETA, um excesso deste último em relação à percentagem estequiométrica, phr 13, produz polímeros com elevada tenacidade.^(8,9) Verificou-se que para 17 partes de endurecedor por cem partes de resina, phr 17, tem-se condições otimizadas para as propriedades térmicas e mecânicas.⁽¹⁰⁾ Entretanto, uma investigação abrangente das propriedades mecânicas de compósitos diamantados com matriz DGEBA/TETA dentro de uma gama de phr's ainda não foi realizada.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi realizar uma completa avaliação das propriedades mecânicas destes compósitos diamantados no mais amplo intervalo de phr de interesse para aplicações tecnológicas como material abrasivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram partículas de diamante e resinas epóxi do tipo DGEBA/TETA modificada relativamente à quantidade de endurecedor. As partículas de diamante foram produzidas, no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/UENF, através da transformação catalítica de pó de grafite com pó de liga NiMn a 1250°C e pressão de 4,7 GPa em um dispositivo de alta pressão do tipo bigorna conforme descrito em outro trabalho.⁽¹¹⁾

As resinas epóxi utilizadas como matriz corresponderam à misturas do monômero DGEBA com proporções percentuais do endurecedor TETA correspondente ao intervalo de phr 7 a phr 21 associado à propriedades de interesse prático.⁽⁶⁻⁸⁾ Composições de cada uma destas resinas com diferentes quantidades de 10, 20 e 30% em peso de partículas de diamante foram vigorosamente misturadas e vazadas em moldes abertos de silicone.

A cura destes compósitos diamantados foi realizada na temperatura de aproximadamente 25°C por uma semana. O formato dos moldes abertos correspondia ao dos corpos-de-prova de tração cujas dimensões estão mostradas na Figura 1.

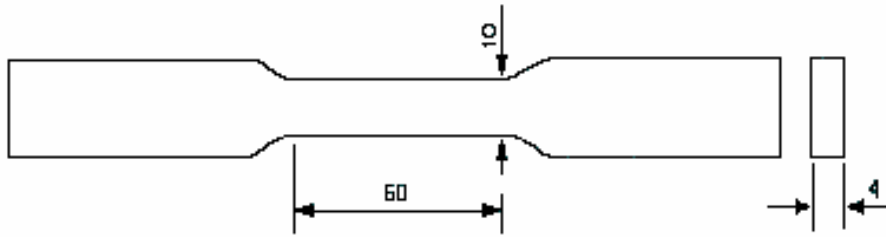


Figura 1. Corpos de prova de tração com dimensões em mm.

Após um leve polimento para aparar as saliências e ajustar suas dimensões, os corpos-de-prova foram ensaiados em máquina Instron, modelo 5582, com uma taxa de deformação de $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Pelo menos 6 corpos-de-prova foram ensaiados para cada composição isto é, valor de phr da matriz e fração em peso de diamante.

A superfície da fratura dos corpos-de-prova foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em um microscópio Jeol, modelo JSM-6460 LV.

Esta análise foi conduzida em amostras, cortadas dos corpos-de-prova, previamente metalizadas com ouro e observada nas imagens de elétrons secundários entre 15 e 25 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra o aspecto de uma curva de tração, carga vs. deslocamento, obtida diretamente da máquina para um dos compósitos diamantados com phr 21.

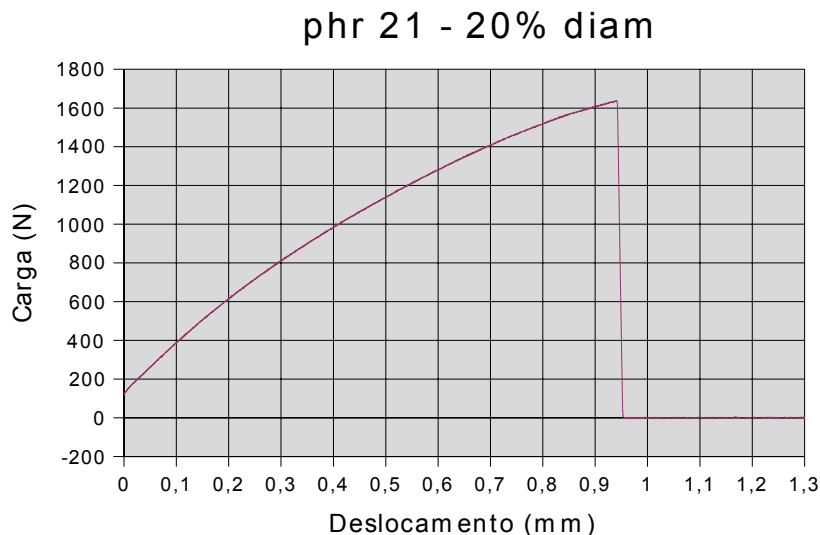


Figura 2. Curva típica de tração para um compósito diamantado com matriz epóxi DGEBA/TETA.

Devido a limitações de espaço no presente artigo, somente os resultados de phr 7, 13, 17 e 21 serão apresentados. Para outros valores de phr, obtiveram-se resultados intermediários que não interferem na discussão e conclusões deste trabalho.

A Tabela 1 apresenta a resistência à tração, σ_r , ou seja, a tensão máxima obtida em curvas de carga vs. alongamento similares à apresentados em outro trabalho.⁽²⁾ Nesta tabela cada valor de σ_r está associado a uma fração em peso de partículas de diamante e uma razão phr.

Tabela 1. Resistência à tração de compósitos com diferentes frações de partículas de diamante em matriz epóxi com distintos valores de phr.

Fração em Peso de Diamante (%)	Resistência à Tração (MPa)			
	phr 7	phr 13	phr 17	phr 21
0	35,7 ± 1,9	46,9 ± 2,3	66,3 ± 4,4	57,9 ± 3,2
10	29,7 ± 2,4	42,3 ± 2,1	58,4 ± 3,3	51,4 ± 4,1
20	28,1 ± 1,7	30,4 ± 1,5	54,0 ± 2,5	35,5 ± 3,7
30	30,5 ± 2,9	19,8 ± 2,5	53,9 ± 3,8	33,7 ± 4,3

A Figura 2 apresenta a variação da resistência dos compósitos, medida pela tensão máxima em tração, com a fração em peso de partículas de diamante incorporadas à matriz epoxídica com diferentes valores de phr. Vale destacar nesta figura que, para todos os valores de phr existe uma tendência de decréscimo na resistência à tração com a incorporação de diamante. No caso do phr 7, Figura 2(a), esta tendência é menos acentuada e, dentro dos limites de erro estatístico, poder-se-ia até considerar que praticamente não ocorreu variação.

Outro aspecto a ser destacado é o maior nível de resistência, comparativamente para qualquer fração incorporada de diamante, dos compósitos com phr 17 em relação aos outros. Isto corresponde a uma clara evidência de que uma relação endurecedor/resina pouco maior que a estequiométrica melhora o desempenho mecânico do compósito.

Em princípio, um decréscimo na resistência mecânica de um compósito devido à incorporação de partículas é decorrente de uma fraca ligação destas com a matriz. Neste caso, poderá ocorrer descolamento da interface partícula/matriz para solicitações mecânicas correspondentes a tensões menores que a resistência da própria matriz. Nos pontos de descolamento tem-se uma falha que, em materiais relativamente frágeis, concentra tensões e pode rapidamente propagar trincas que levam à ruptura total do material.

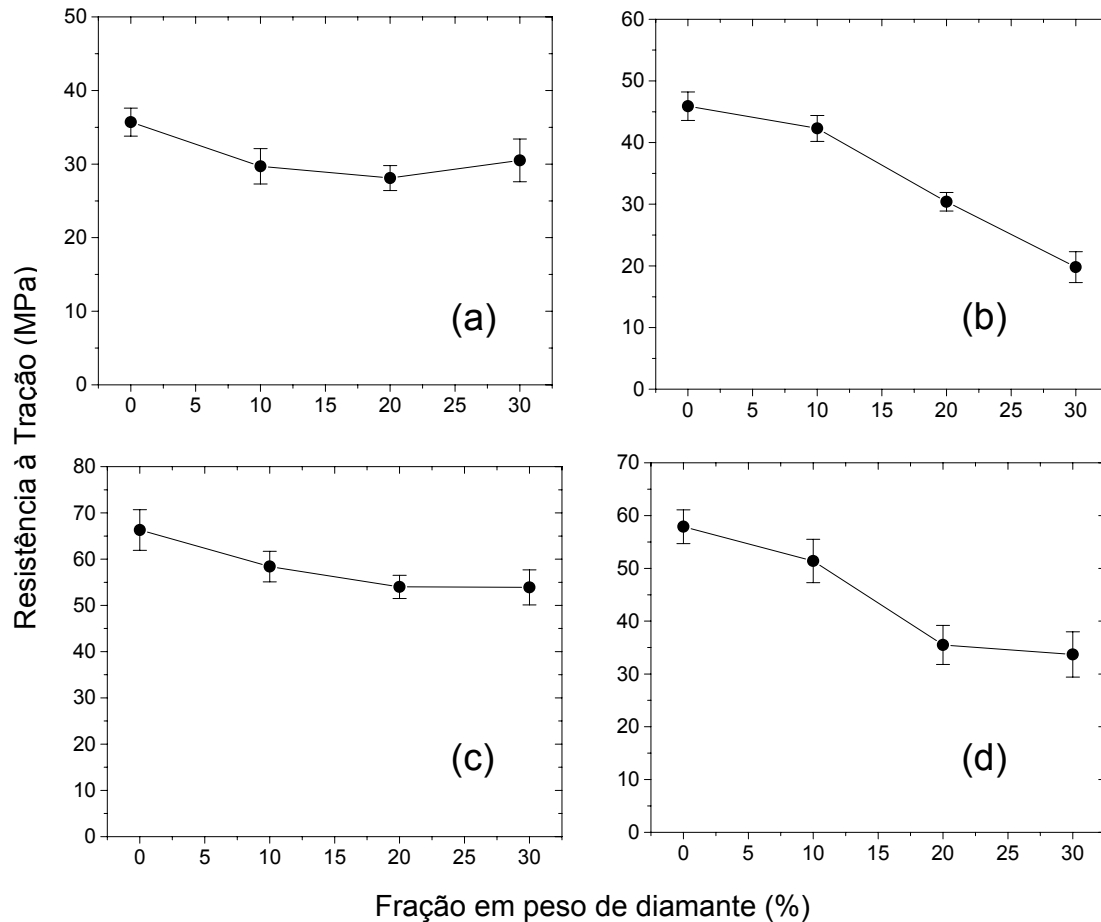


Figura 2. Variação da resistência à tração do compósito com a fração incorporada de diamante: (a) phr7; (b) phr13; (c) phr 17 e (d) phr 21.

Para os compósitos com matriz epoxídica DEGEBA/TETA modificada em relação ao phr, o que se investiga no presente trabalho, um excesso do endurecedor TETA, ou seja, $\text{phr} > 13$, acarreta materiais com maior tenacidade.^(8,9) Isto explica os maiores níveis de resistência obtidos na Figura 2 para phr 17 e 21. Contrariamente, para phr 7 e 13, nesta mesma figura, tem-se relativamente menores valores de resistência. A maior fragilidade destas matrizes para $\text{phr} \leq 13$ associada à baixa resistência interfacial epóxi/diamante, facilita a nucleação e propagação de trincas em menores valores de tensão aplicada.

Uma análise quantitativa da possível interação interfacial matriz/diamante pode ser conduzida através da equação proposta por Turcsányi et al.:⁽¹¹⁾

$$\sigma_c = \frac{1 - \Phi}{1 + A\Phi} \sigma_m \exp\{B\Phi\} \quad [1]$$

onde σ_c é a resistência do compósito, σ_m a resistência da matriz, Φ a fração volumétrica da matriz e A e B , parâmetros do sistema.

O parâmetro A está relacionado com formato das partículas; apresentando o valor 2,5 para partículas esféricas. Este valor será utilizado na presente análise, tendo em vista a morfologia equiaxial das partículas de

diamante. Caso fosse utilizado um valor mais adequado para o formato das partículas de diamante, pouco abaixo de 2,5, não haveria diferença sensível para efeitos de comparação. O parâmetro B está relacionado com a adesão da partícula à matriz. Uma boa adesão só ocorre para $B \geq 3$. Uma fraca adesão corresponde a $0 < B < 3$. Total falta de adesão existirá para $B \leq 0$. É importante mencionar que neste trabalho a fração volumétrica, Φ , foi calculada a partir da fração em peso e considerando-se a densidade do compósito.

A Figura 3 apresenta a variação do valor de B com o phr da matriz para os compósitos investigados.

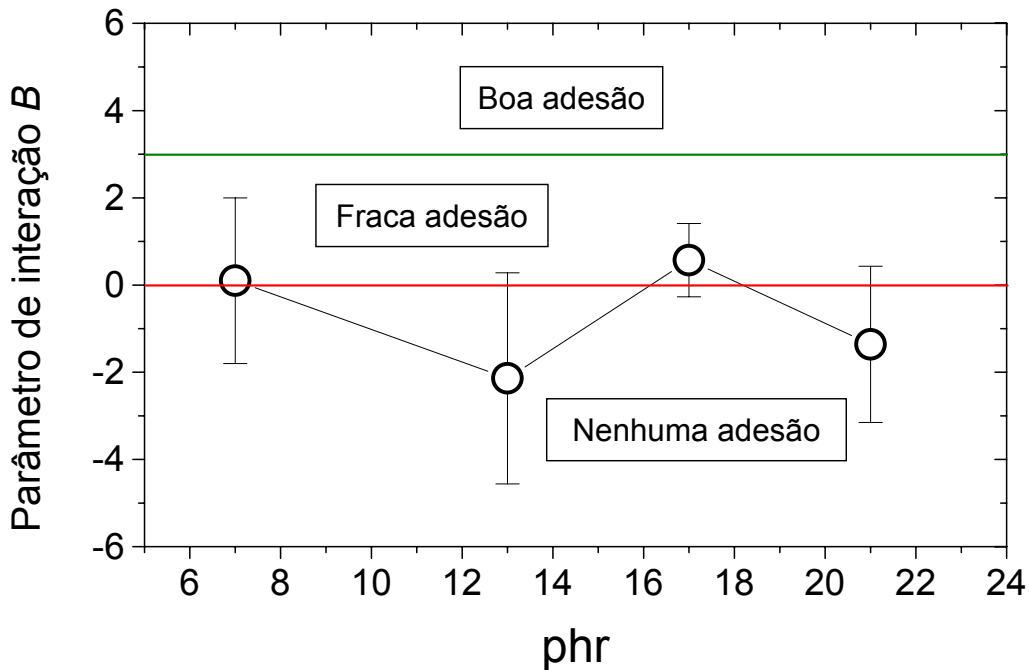


Figura 3. Variação do parâmetro de interação matriz/partícula, B , em função do phr.

Nesta figura observa-se um grande desvio padrão para todos os pontos. Isto se deve à dispersão dos valores de B para as condições investigadas de 10, 20 e 30 % em peso de partículas de diamante em cada phr. Mesmo com estes elevados desvios padrão, nenhum dos pontos, dentro dos limites do erro estatístico alcançou um nível razoável de interação epóxi/diamante que corresponderia a $B = 3$. Na realidade, a melhor situação correspondeu a phr 17 com média de $B = 0,57$. Entretanto, considerando o erro estatístico, esta condição poderia ter, como as demais, um B negativo, indicando ausência de adesão das partículas de diamante à matriz.

A análise micrográfica por MEV tende a corroborar os resultados apresentados na Figura 3. Assim, a Fig 4 mostra partículas de diamante com evidências de descolamento da matriz epóxi com phr 13. Esta seria, de acordo com a Figura 3, a pior condição de interação epóxi/diamante com $B = -2,14$.

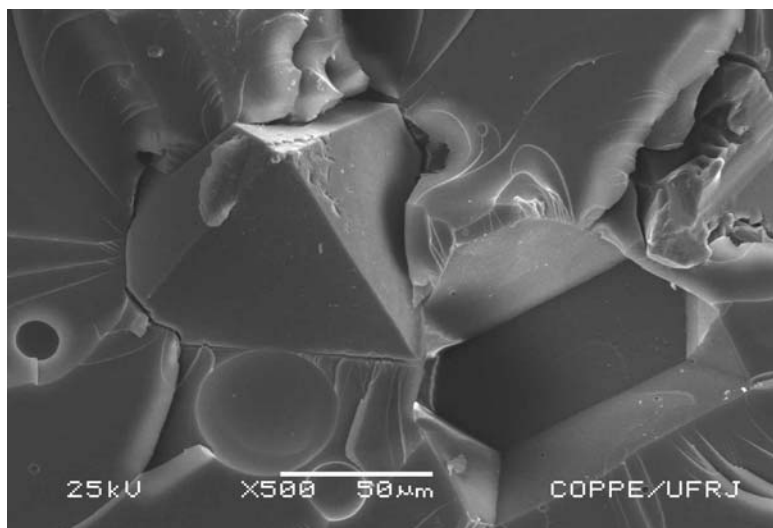


Figura 4. Partículas de diamante parcialmente aderidas em matriz com phr 13.

Por outro lado, a Figura 5 mostra que, no caso de phr 17, existe alguma interação entre a matriz e as partículas de diamante, o que está de acordo com o valor relativamente maior de B .

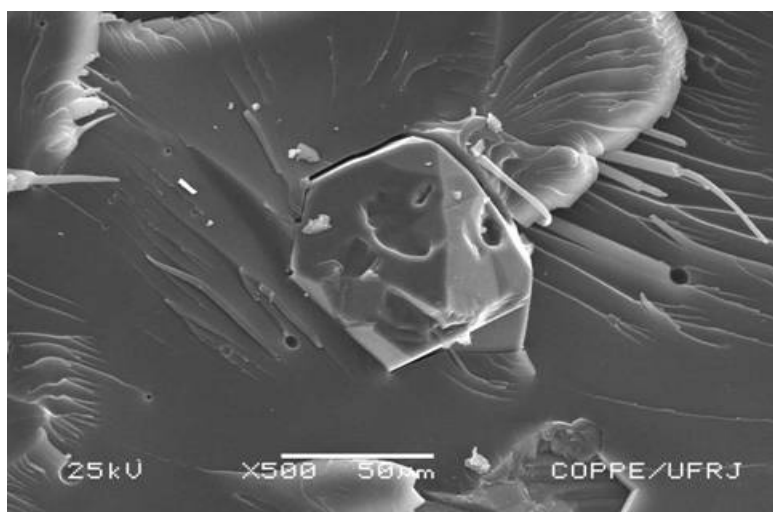


Figura 5. Partícula de diamante aderida em matriz com phr 17.

CONCLUSÕES

- Resultados da resistência à tração de compósitos incorporados com partículas de diamante em matrizes epoxídicas modificadas relativamente à razão endurecedor/ resina, ou seja, o valor de phr, confirmam o efeito deletério destas partículas.
- Este efeito pode ser interpretado através dos valores do parâmetro B de uma equação que mede a possibilidade de adesão entre partícula e matriz.
- Através dessa análise quantitativa associada a observações por MEV foi mostrado que o phr 13 estequiométrico apresenta a pior condição de adesão.
- Para os resultados de phr 17, onde se obtiveram as maiores resistências dos compósitos, constatou-se também o maior valor do parâmetro de adesão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio a esta pesquisa na forma de auxílios e bolsas concedidas pelo CNPq, CAPES e FAPERJ. É também motivo de agradecimento a colaboração prestada pelo Prof. Guerold Sergeivitch Bobrovnitchii, bem como a permissão do PEMM/COPPE/UFRJ de utilizar o MEV e a colaboração de Márcia Soares Sader e Felipe Sabatino Gonçalves Vieira.

REFERÊNCIAS

- 1 MONTEIRO, S.N.; MENEZES, G.W.; RODRIGUEZ, R.J. S.; SKURY, A.L. D.; BOBROVNITCHII, G. S.. Processing and Mechanical behavior of Diamond Reinforced DGEBA/TETA epoxy matrix composites. In: PPS – 2004 Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis, Brasil, p. 108-109.
- 2 MENEZES, G.W.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J. R.M.. Comportamento mecânico de compósitos diamantados com matriz epóxi, In: 60º Congresso Anual da ABM, 2005, Belo Horizonte, Brasil 1CD, p. 1-9.
- 3 MONTEIRO, S. N.; MENEZES, G. W.; RODRIGUEZ, R. J. S.; SKURY, A. L. D., BOBROVNITCHII, G. S.. Effect of diamond particles in the fracture of an epoxy composite. In: Jornadas SAM/CONAMET 2005, Mar de Plata, Argentina, 2005, 1CD, p 1-6.
- 4 DE NOGRARO, F. F.; GUERRERO, P.; COCUERA, M. A.; MONDRAGÓN, I.. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 56, p. 177-192, 1995.
- 5 MEYER, F.; SANZ, G.; ECEIZA, A.; MONDRAGÓN, I.; MIJOVIC, J.. The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks, **Polymer**, v. 36, p. 1407 – 1414, 1995.
- 6 D'ALMEIDA, J. R. M., MONTEIRO, S. N.. The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system. **Polym. Adv. Technol.**, v. 9, p. 216-221, 1998.
- 7 SHIMBO, M; NISHITANI, N.; TAKAHAMA, T.. Mechanical properties of acid-cured epoxide resins with different network structures. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 29, p. 1709-1721, 1984.
- 8 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N.. The influence of the hardener/resin ratio on the impact behavior of an epoxy system. **J. Polym. Eng.**, v. 18, p. 235-248, 1998.
- 9 D'ALMEIDA, J. R. M. e MONTEIRO, S. N.. Analysis of the fracture morphology of an epoxy system as a function of the resin/hardener ratio. **J. Mat. Sci. Letter**, v. 15, p. 955-958, 1996.
- 10 MONTEIRO, S. N.; MENEZES, G. W.; D'ALMEIDA, J. R. M.; RODRIGUEZ, R. J. S.. Processing and thermal analysis of DGEBA/TETA epoxy systems with different hardener/resin ratios. In: PPS – 2004 Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis, Brasil, p. 262-263.
- 11 TURCSÁNYI, B.; PUKÁNSKY, B.; TÚDOS, F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. **J. Mat. Sci. Letters**, v. 7, p. 160-162, 1988.