

# VARIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA DE COMPÓSITOS EPOXI-MICROESFERAS OCAS DE VIDRO DECORRENTE DO PROCESSAMENTO DA MATRIZ<sup>(1)</sup>

José Roberto Moraes d'Almeida<sup>(2)</sup>

Sérgio Neves Monteiro<sup>(3)</sup>

## RESUMO

Compósitos de matriz polimérica carregados com microesferas ocas de vidro tem, atualmente, inúmeras aplicações na exploração de recursos naturais em alto mar. Nestes compósitos, diferentemente dos compósitos tradicionais, as propriedades da matriz tem um papel preponderante sobre as propriedades finais apresentadas pelo material. Assim, este trabalho analisa o efeito que a variação no processamento de uma dada matriz epoxi causa sobre o valor do fator de intensidade de tensões,  $K_I$ , dos compósitos. O parâmetro de processamento avaliado foi a razão resina/endurecedor, que, sabidamente, causa mudanças na estrutura macromolecular do polímero-matriz. Os resultados obtidos mostram uma forte dependência de  $K_I$  dos compósitos em função do processamento da matriz. Aos compósitos que apresentaram valores de  $K_I$  mais elevados pode-se associar um mecanismo extra de absorção de energia, introduzido pela matriz, e identificado como sendo devido ao aumento da capacidade de deformação desta.

Palavras-Chaves : compósitos - tenacidade à fratura - processamento da matriz polimérica.

---

(1) I Seminário de Mecânica da Fratura, Ouro Preto-MG, Junho 1995.

(2) Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., D.Sc., Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

(3) Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc., Ph.D., Professor Titular do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

## INTRODUÇÃO

Durante a última década houve crescente interesse em compósitos de matriz polimérica carregados com microesferas ocas de vidro, devido à baixa densidade,  $\rho = 0,50 - 0,62 \text{ g/cm}^3$ , destes materiais[1]. Inicialmente, estes compósitos foram empregados em estruturas navais secundárias, tais como boias e flutuadores[2]. Atualmente, porém, vêm sendo empregados em estruturas off-shore sofisticadas, como dutos e módulos de mineração submarina. Deste modo, o emprego destes compósitos tem ajudado no contínuo avanço das pesquisas para exploração dos recursos naturais em alto mar, não só em relação ao petróleo e ao gás natural, extraídos em profundidades cada vez maiores nas plataformas continentais, mas também no caso dos promissores nódulos minerais extraídos em regiões abissais.

As propriedades mecânicas destes compósitos são dependentes não só da fração volumétrica e da distribuição espacial das microesferas, mas também do tamanho médio destas[3]. Este último fator é devido ao fato que a espessura da parede das microesferas é aproximadamente constante[1,4]. Porém, como para as microesferas comercialmente disponíveis, o diâmetro varia dentro de limites razoavelmente grandes,  $63 < d < 250 \text{ }\mu\text{m}$ , a razão espessura/diâmetro varia para cada faixa de distribuição granulométrica e a resistência média das microesferas é função desta razão[5]. Deste modo, pode-se alterar as propriedades destes compósitos, para uma mesma fração volumétrica de microesferas, variando-se o diâmetro médio das microesferas empregadas. Além destes parâmetros, ditos geométricos, as propriedades mecânicas dos compósitos em geral, e particularmente daqueles carregados com microesferas ocas de vidro, são dependentes das propriedades dos materiais que os formam[4]. Assim sendo, pode-se esperar que variações relativamente grandes provocadas nas propriedades mecânicas da matriz polimérica possam implicar na obtenção de compósitos com propriedades mecânicas significativamente diferentes.

Este trabalho tem por objetivo analisar a variação do comportamento à fratura de compósitos de matriz epoxi carregada com microesferas ocas de vidro, em função da variação das condições de processamento da matriz. Especificamente será analisado

o efeito que a variação da razão resina/endurecedor tem sobre as propriedades à fratura do compósito.

## MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As microesferas ocas de vidro são fabricadas a partir de diferentes composições de vidro, tendo em média um teor de sílica superior a 73 % e espessura de parede entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ [4]. As microesferas usadas neste trabalho foram do tipo Q-Cel 200, fabricadas pela PQ Corporation. Para minimizar o efeito da variabilidade das propriedades das microesferas sobre o comportamento final do compósito e maximizar o efeito da variação da formulação da matriz, apenas microesferas com mesh 200-270, i.e.,  $53 < d < 74 \mu\text{m}$ , foram empregadas.

Os compósitos foram fabricados usando-se um sistema epoxi de cura a frio formado pela mistura do monômero epoxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) com uma amina alifática hexafuncional, trietileno tetramina (TETA). Três diferentes formulações de resina foram usadas como matriz nos compósitos fabricados, a saber : phr 7, 13 e 21. A denominação phr significa partes em peso de endurecedor por 100 partes de resina e é usualmente empregada para especificar a razão resina/endurecedor usada. Estas formulações cobrem o espectro de um sistema com excesso de epoxi, phr 7, um sistema estequiométrico, phr 13, e um com excesso de amina, phr 21. No presente trabalho o valor de phr pode ser entendido como um parâmetro de processamento do material.

Os compósitos foram fabricados com fração volumétrica nominal de microesferas de 20%,  $V_f$ , misturando-se as quantidades pré-pesadas de resina, endurecedor e microesferas em um becker. Esta mistura foi homogeneizada manualmente por 5 minutos e vazada, à temperatura ambiente, em moldes de borracha de silicone. A partir das barras obtidas foram usinados corpos de prova para o ensaio de dobramento em três pontos com a geometria e dimensões mostradas na Fig.1. Esta configuração de ensaio foi adotada porque, mesmo empregando-se amostras pequenas, o requisito de deformação plana é mantido[6]. O entalhe inicial foi feito com uma ferramenta com 0,4 mm de espessura. As trincas foram crescidas passando-se uma lâmina na raiz do entalhe, conforme o procedimento descrito pelo Grupo Europeu de

**Fratura em documento de pré-normalização dos ensaios de tenacidade para polímeros[6].**

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e com velocidade de 1mm/mim, em um máquina de ensaios Instron, modelo 1125. Foram ensaiados no mínimo 04 corpos de prova por condição de phr.

A determinação da fração volumétrica dos compósitos foi feita pelo método de contagem de pontos. Para minimizar o erro e o tempo de análise , empregou-se um método automatizado de medida onde o número de áreas analisadas é maximizado[7]. Este método consiste na transferência das imagens do material, através de um sistema composto por microscópio ótico, câmera e placa digitalizadora para um computador equipado com um processador de imagens. As imagens captadas são binarizadas de modo a conferir um tom claro para a matriz e um tom escuro para as microesferas[7]. A fração volumétrica é obtida pela relação entre os pixels escuros e o número total de pixels que formam a imagem.

Como a resina matriz e as microesferas ocas de vidro são materiais translúcidos, o contraste obtido por meio das técnicas usuais de preparação de amostras, ou seja, lixamento e polimento, nem sempre é satisfatório para que a imagem possa ser processada. Assim sendo, um método específico de preparação foi desenvolvido para estes materiais[8]. Este método consiste em cortar uma amostra fina do compósito, com aproximadamente 0,5 mm de espessura. Esta amostra é, então, polida em ambas as faces utilizando-se desde lixas até pasta de alumina, ou de diamante, com granulometria de 0,3  $\mu\text{m}$ , lavada copiosamente em água corrente, seca e recoberta com pó de grafite. A microestrutura obtida por este processo consiste de uma matriz cinza com microesferas pretas, preenchidas pelo grafite, conforme mostrado na Fig.2[8].

As superfícies de fratura obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, com elétrons secundários e com aceleração do feixe entre 10-20 kV. Como os materiais analisados não são condutores, a superfície das amostras foi previamente recoberta com uma fina camada de material condutor, carbono ou ouro-paládio, para evitar acúmulo de carga.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos para o fator de intensidade de tensão,  $K_I$ , dos compósitos carregados com microesferas ocas de vidro estão mostrados na Tabela I. Estes valores foram calculados pela equação[9]

$$K_I = \frac{3PL}{2bW^2} \times a^{1/2} \times Y \quad (1)$$

onde P é a carga de ruptura, b é a espessura do corpo de prova, W é a largura, a é comprimento da trinca e  $Y = f(a/W)$  é um parâmetro geométrico. Para a configuração de ensaio usada, onde  $L/W = 4$ , tem-se[9]:

$$Y = 1,93 - 3,07(a/W) + 14,53(a/W)^2 - 25,11(a/W)^3 + 25,80(a/W)^4. \quad (2)$$

Conforme pode ser visto na Tabela I, a variação da formulação da resina matriz, i.e., da razão resina/endurecedor, afetou de modo significativo o comportamento à fratura destes compósitos. Particularmente importante é o fato que a formulação com phr 21 apresenta um valor superior ao da formulação estequiométrica, que é a normalmente usada na fabricação de compósitos por recomendação dos próprios fabricantes da resina.

A análise das superfícies de fratura no MEV permitiu identificar a interação trinca-microesferas como sendo o mecanismo de absorção de energia comum aos três sistemas analisados. De fato, o prequeamento ou parada de trinca é considerado como sendo o mecanismo básico de absorção de energia em compósitos carregados com partículas ou microesferas[10]. O aspecto geral deste mecanismo é caracterizado pela existência de caudas, equatoriais ou polares, associadas às microesferas situadas no plano de fratura[10]. O aspecto geral da topografia de fratura observada nos compósitos está mostrado na Fig.3. Pode-se notar na Fig.3 que as caudas formadas são predominantemente do tipo polar. Este fato indica que a interface matriz-microesferas destes compósitos é fraca[10]. Na Fig.4 está mostrado, com maior clareza, a diferença de morfologia entre as caudas equatorial e polar.

As superfícies de fratura dos compósitos com phr 13 e 21 apresentam, também, marcas de deformação, conforme mostrado em detalhe na Fig.5. A presença destas marcas topográficas é indicativa da existência de processos de deformação plástica localizada no polímero[11]. Para o compósito com phr 21 houve mesmo a formação de

estrias, formadas pela junção de dois segmentos adjacentes de trinca[12]. A formação de estrias requer maior capacidade de deformação plástica no material[12], de modo que a sua presença na superfície de fratura é uma indicação indireta da habilidade do material aliviar energia por processos localizados de deformação plástica. Conforme mostrado na Fig.5, as marcas de deformação observadas no compósito com phr 7 são incipientes, indicando que esta formulação da matriz não apresenta boa capacidade de deformação.

## DISCUSSÃO

Tanto a análise fratógráfica quanto os resultados experimentais listados na Tabela I mostram que a variação da razão resina/endurecedor produziu uma mudança significativa no comportamento à fratura dos compósitos. A análise das fratógrafias mostradas nas Figs. 3 e 5 indica que o aumento do valor de  $K_I$  com o aumento do phr é devido a introdução, via matriz, de um novo mecanismo de absorção de energia que se superpõe ao mecanismo de parada de trinca. As marcas topográficas observadas mostram que este novo mecanismo está associado a ocorrência de deformação plástica localizada, a qual é crescente com o aumento do phr.

A mudança da capacidade de deformação da matriz epoxi em função do aumento da razão resina/endurecedor está associada à variação da cinética da reação entre as moléculas do monômero epoxi e as moléculas do endurecedor amina, devido à alteração da proporção relativa entre estas moléculas para cada formulação analisada. Assim sendo, a estrutura macromolecular formada é substancialmente diferente para cada razão resina/endurecedor, porque, durante a cura, as reações ocorrem em diferentes taxas em função da quantidade relativa dos componentes na mistura. Para o sistema com excesso de epoxi, ou seja phr 7, todos os sítios reativos na molécula do endurecedor são ativados, conforme mostram os produtos de reação de um sistema modelo analisado por cromatografia[13]. A estrutura formada é, assim, extremamente rígida e apresenta apenas a ligação diéter do bisfenol-A, da molécula da DGEBA, com capacidade de acomodar deformações[14,15]. O compósito fabricado com esta formulação da matriz apresentou, de fato, um baixo valor de  $K_I$ . Por outro lado, para o

sistema com excesso de amina, phr 21, nem todos os sítios reativos da molécula do endurecedor são ativados[13], produzindo uma estrutura com vários sítios com capacidade de acomodar deformação localizada[14]. O compósito fabricado com esta formulação apresentou, assim, um valor maior de  $K_1$ .

Na situação ideal de estequiometria, phr 13, todos os sítios da molécula do endurecedor também deveriam ser ativados. Portanto, a estrutura formada não deveria apresentar qualquer indício de capacidade de deformação plástica localizada. Entretanto, a transformação líquido-gel durante a cura é extremamente rápida. Isto impede que a reação seja completada e, na prática, o número médio de sítios epoxi e amina ativados é menor que o ideal, conforme mostram resultados de análise por espectroscopia do infravermelho[16]. Assim sendo, este sistema apresenta um comportamento intermediário entre os outros dois.

Quantitativamente os resultados encontrados se ajustam razoavelmente bem, e dentro dos erros experimentais, ao modelo proposto por Raveendran e colaboradores[17] para determinação da tenacidade à fratura de materiais polifásicos. Os limites superior e inferior de  $K_1$  de um compósito são dados, respectivamente, pelas equações[17]:

$$K_{1,s}/K_1 = (1-\beta)(1-V_f)^{1/2} + \beta \quad (3)$$

e

$$K_{1,i}/K_1 = (\beta-1)V_f^{1/2} + 1 \quad (4)$$

onde  $\beta = K_2/K_1$  e  $K_2$  e  $K_1$  são os valores de tenacidade da fase descontínua e da fase matriz no compósito, respectivamente. Para o caso particular em que uma das fases é um vazio, e.g.  $K_2 = 0$ , as equações 3 e 4 se reduzem a[17]:

$$K_{1,s} = K_1 (1-V_f)^{1/2} \quad (5)$$

e

$$K_{1,i} = K_1 (1-V_f)^{1/2}. \quad (6)$$

As equações 5 e 6 estão mostradas na Fig.5, juntamente com os valores experimentais de  $K_1$ . Os valores apropriados de  $K_1$  para a matriz epoxi com phr 7, 13 e 21 foram retirados da bibliografia[16] e valem, respectivamente, 0,537, 1,471 e 2,706 MPa.m<sup>1/2</sup>.

Pode-se observar na Fig.5 que os resultados experimentais indicam uma boa concordância com a curva descrita pela equação 5, particularmente para os sistemas com phr 7 e 21. Este fato implica que a contribuição das microesferas à tenacidade do compósito é pequena. Ou seja, as microesferas se comportam praticamente como vazios e  $\beta \rightarrow 0$ . Assim sendo, a variação no fator de intensidade de tensões,  $K_I$ , dos compósitos carregados com microesferas ocas de vidro é diretamente dependente da tenacidade da matriz.

Os aspectos topográficos observados na análise fractográfica concordam com a suposição de que  $\beta$  tende a zero. A contribuição das microesferas à tenacidade do compósito é decorrente do mecanismo de parada ou preguamento de trinca[10]. Porém, para todas as três resinas/endurecedor usadas, foram observadas, preferencialmente, caudas polares como resultado da interação da trinca com as microesferas. Estas caudas são associadas a interfaces fracas[10], de modo que o crescimento da trinca não é travado pelas microesferas, e a abertura das interfaces resulta em uma contribuição secundária do mecanismo de parada de trinca à tenacidade destes compósitos. O valor exato da contribuição ao consumo de energia que a abertura das interfaces acarreta não foi avaliado. Porém, como os compósitos analisados tem a mesma fração volumétrica de microesferas e como os aspectos morfológicos, referentes a interação microesferas-matriz, observados nas superfícies de fratura são semelhantes para todas as formulações da matriz, pode-se supor que a contribuição deste mecanismo ao consumo global de energia é semelhante para todos os compósitos e sua contribuição é pequena. Este último fato é corroborado pelo baixo valor de  $K_I$  apresentado pelo compósito com phr 7, no qual praticamente não houve deformação localizada.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a tenacidade à fratura de compósitos carregados com microesferas ocas de vidro pode ser modificada em função do processamento prévio da matriz. Para microesferas sem tratamento superficial, como as usadas neste trabalho, a interface epoxi-microesfera é fraca, de modo que o



pregueamento de trinca não é o mecanismo preponderante de aumento de tenacidade. A variação de  $K_I$  do compósito em função do aumento da razão resina/endurecedor foi associada ao aumento da capacidade de deformação da matriz epoxi. Este aumento na capacidade de deformação decorre da mudança na estrutura macromolecular formada, em função da variação da cinética de reação, e das próprias reações de polimerização, para cada razão resina/endurecedor. Em função desta cinética diferente, a estrutura do sistema epoxi analisado varia de uma rede rígida para uma rede com segmentos moleculares com capacidade de deformação, conforme se passa de um sistema rico em epoxi para um sistema rico em endurecedor.

## AGRADECIMENTOS

Ao MCT e a FENORTE pelo suporte financeiro dos autores.

## REFERÊNCIAS

- [1] Barthelemy, A. e Bunsell, A.R. - Long Term Behavior of Immersed Composites Under High Hydrostatic Pressures, European Conference on Composite Materials I, Bordeaux, pp. 349-355, 1985.
- [2] Jackson, D. e Clay, P. - Syntactic Foam Sphere Improves Oceanographic Mooring Performance, Sea Technology, vol.24, pp. 29-31, 1983.
- [3] Aragão, E.E.A. - Etude de L'Endommagement par Eau de Composites, Par Essais de Choc en Fléxion, Thèse de Docteur-Ingénieur, nº 395, Université de Bordeaux I, 1986.
- [4] Fonblanc, G. - Mousses Syntatiques: Matériaux Composites pour Grandes Profondeurs, Thèse de Docteur-Ingénieur, nº 382, Université de Bordeaux I, 1986.
- [5] da Silva, Jr, H.P.; d'Almeida, J.R.M.; Matos, M.L.G. e Paciornik, S - Comportamento Mecânico de um Compósito Epoxi-Microesferas Ocas de Vidro em Função do Diâmetro Médio das Microesferas, Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, pp.265-269, 1993.
- [6] Williams, J.G. e Cawood, M.J. - European Group on Fracture  $K_{Ic}$  and  $G_c$  Methods for Polymers, Polymer Testing vol.9, pp.15-26, 1990.

- [7] da Silva, Jr, H.P.; Paciornik, S; Galúcio, E.G. e d'Almeida, J.R.M. - Análise Metalográfica de Conjugado Epoxi-Microesferas Ocas de Vidro, Anais do XIII Colóquio da SBME, Caxambu, pp.49-50, 1991.
- [8] da Silva, Jr, H.P e d'Almeida, J.R.M. - Metallographic Preparation of Glass Microspheres-Resin Matrix Composite Materials, Materials Characterization vol.28, pp.253-254, 1992.
- [9] Broek, D. - Elementary Engineering Fracture Mechanics, Noordhoff International Publishing, cap.3, 1974.
- [10] Moloney, A.C.; Kausch, H.H.; Kaiser, T. e Beer, H.R. - Review: Parameters Determining the Strength and Toughness of Particulate Filled Epoxide Resins, Journal of Materials Science, vol.22, pp.381-393, 1987.
- [11] Kinloch, A.J. - Micromechanisms of Crack Extension in Polymers, Metal Science, vol.14, pp.305-318, 1980.
- [12] Atsuta, M. e Turner, D.T. - Fractography of Highly Crosslinked Polymers, Journal of Materials Science Letters, vol.1, pp.167-169, 1982.
- [13] Groß, A., Brockmann, H. e Kollek, H. - Model Studies on the Crosslinking of Epoxy Resins with Amines at Room Temperature, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol.7, pp.33-38, 1987.
- [14] Cuddihy, E. e Moacanin, J. - Dynamic Mechanical Properties of Epoxies'  $\beta$ -Transition Mechanism, Advanced Chemical Series, vol.92, cap.7, 1970.
- [15] Cuddihy, E. e Moacanin, J. - Superposition of Dynamic Mechanical Properties in the Glassy State, Journal of Polymer Science, Part A-2, vol.8, pp.1627-1634, 1970.
- [16] d'Almeida, J.R.M. - Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos Decorrentes da Variação das Características e Processamento da Matriz, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.
- [17] Raveendran, K.V., Verma, A.P. e Rao, C.V.S.K. - Bounds on Effective Fracture Toughness of Multiphase Materials, Composites, vol.22, pp.290-294, 1991.

# **FRACTURE TOUGHNESS VARIATION OF A HOLLOW GLASS MICROSPHERES-EPOXY COMPOSITE AS A FUNCTION OF THE MATRIX PROCESSING.**

## **ABSTRACT**

Polymeric matrix composites reinforced with hollow glass microspheres have, nowadays, found many applications in the field of deep sea exploitation of natural resources. In these composites, distinct from what happened in the traditional ones, the properties of the matrix have a predominant role on the final properties presented by the material. The present work analyses the effect that a variation in the processing of a given epoxy matrix produces in the value of the stress intensity factor,  $K_I$ , of the composites. The processing parameter evaluated was the resin/hardener ratio which is well known to cause changes in the macromolecular structure of the polymeric matrix. The results obtained showed a strong dependence of the  $K_I$  value of the composites with respect to the matrix processing parameter. Composites that present higher values of  $K_I$  could be associated with an extra mechanism for energy absorption. This mechanism occurs within the matrix and was identified as due to an increase in its deformation capacity.

Key-Words: composites, fracture toughness, polymeric matrix processing.

Tabela I - Compósitos com microesferas ocas de vidro. Fração volumétrica = 20%.

	$K_I$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
matriz	
phr 7	0,514 ± 0,123
phr 13	1,495 ± 0,088
phr 21	2,331 ± 0,087

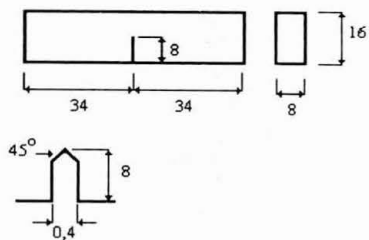


Figura 1. Geometria e dimensões, em milímetros, dos corpos de prova.

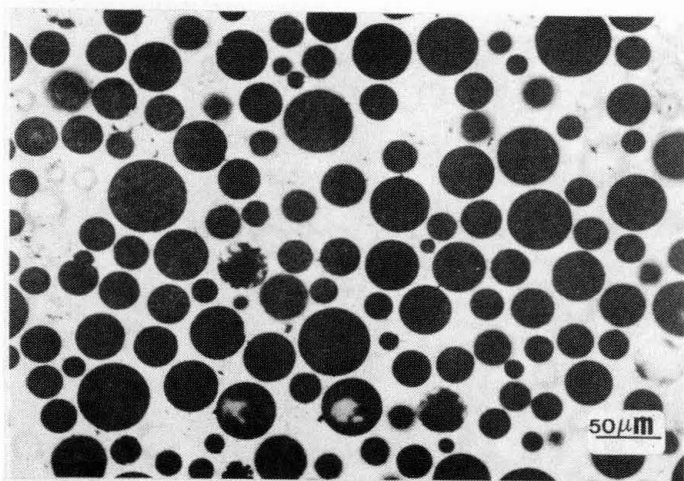


Figura 2. Microestrutura dos compostos após preparação pelo método de preenchimento das microesferas com pó de grafite[8].

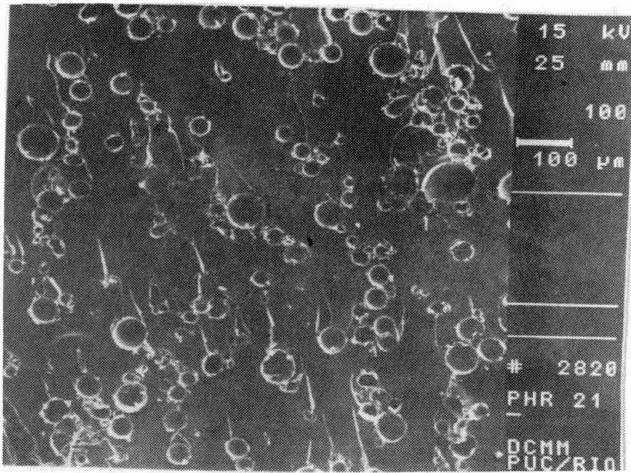


Figura 3. Aspecto geral da superfície de fratura dos compósitos.

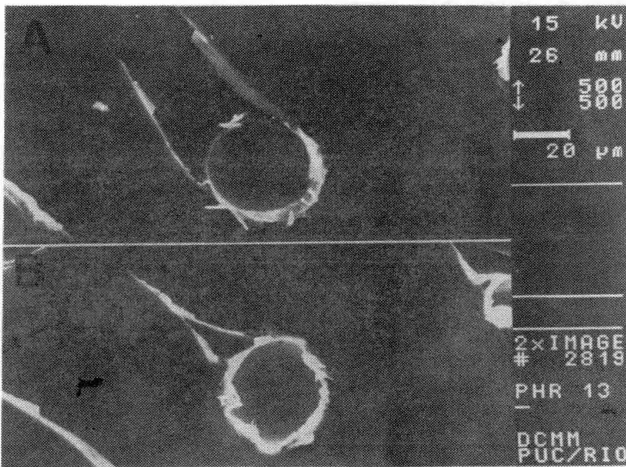


Figura 4. Característica básica da interação trinca-microesferas. a) cauda equatorial e b) cauda polar.

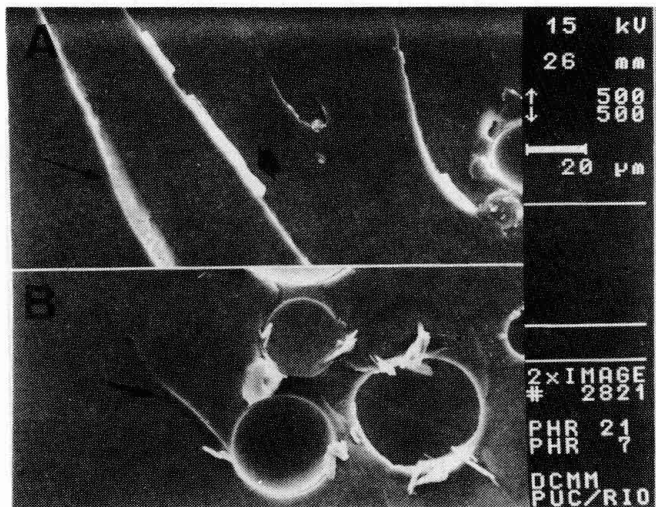


Figura 5. a) Marcas de deformação (→) e estrias (⇨) desenvolvidas na superfície de fratura nos compósitos com phr 13 e 21. b) Para o compósito com phr 7 as marcas de deformação são incipientes (→).

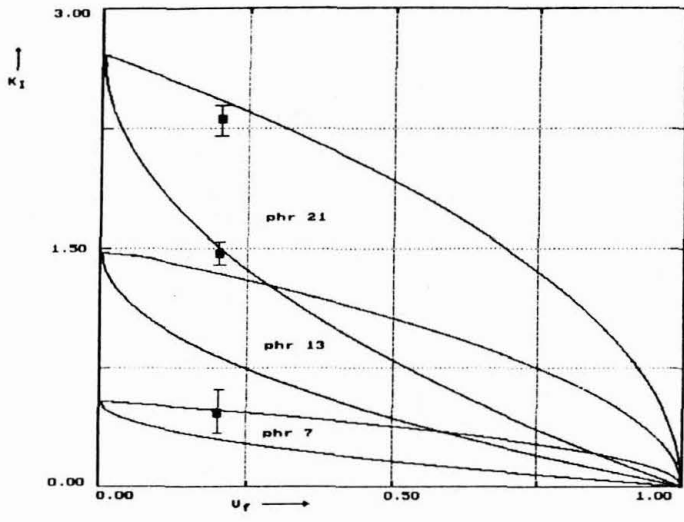


Figura 6. Variação teórica da tenacidade à fratura de compósitos bifásicos segundo o modelo de Raveendram e colaboradores[17]. Os resultados experimentais encontrados indicam que a influência da tenacidade das microesferas sobre a tenacidade dos compósitos é pequena.