

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS COM MATRIZ EPOXI⁽¹⁾

Gustavo Wagner de Menezes⁽²⁾
Sérgio Neves Monteiro⁽³⁾
José Roberto Moraes d'Almeida⁽⁴⁾

Resumo

Compósitos poliméricos reforçados por diamantes estão sendo utilizados como ferramentas abrasivas. O desempenho para abrasão destas ferramentas depende diretamente da capacidade da matriz polimérica de reter as partículas de diamantes. Sendo assim, um fator determinante para assegurar uma eficiente interface diamante/matriz é a propriedade mecânica da matriz polimérica. Neste trabalho foram fabricados compósitos com partículas de diamantes dispersas em matriz epoxi. O sistema epoxi utilizado foi do tipo DGEBA/TETA. Para este sistema a relação estequiométrica é phr 13. O procedimento experimental foi baseado nas composições de diamantes de 10, 20 e 30 % em peso incorporadas em uma matriz polimérica com phr 15. O comportamento mecânico destes compósitos foi obtido por ensaios de tração uniaxial. Foi verificado um decréscimo no valor da tensão de ruptura dos compósitos com o aumento da percentagem de diamantes. Este resultado é discutido em termos da participação das partículas de diamante na estrutura do compósito.

Palavras-chave: Epoxi; Compósitos diamantados; Propriedades mecânicas.

¹ Submetido ao 60º Congresso Anual ABM – 25 a 28 de Julho de 2005, Belo Horizonte - BH.

² Eng. Mecânico, D.Sc. Engenharia de Materiais, LAMAV - Centro de Ciência e Tecnologia, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, 28015-620, Campos, RJ – Brasil. (gwagner@uenf.br)

³ Eng. Metalúrgico, PhD., Professor do Laboratório de Materiais Avançados, LAMAV – CCT - UENF. (sergio.neves@ig.com.br)

⁴ Engenheiro Metalúrgico, D.Sc, Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (dalmeida@rdc.puc-rio.br)

INTRODUÇÃO

Como materiais avançados de engenharia, os compósitos são usados em muitas aplicações tecnológicas, inclusive onde alta resistência à abrasão é requerida, como em escovas de contatos elétricos, juntas artificiais e hélices de helicópteros, bem como ferramentas para perfuração de poços de petróleo (KHRUSCHOV, P. 69, 1974). De fato, comparado com materiais monolíticos, a resistência à abrasão de um compósito pode, geralmente, ser aumentada introduzindo-se uma fase secundária na matriz do material. Desta forma, as propriedades abrasivas do compósito podem ser variadas substancialmente através de mudanças na microestrutura, na morfologia, fração de volume, propriedades mecânicas da fase e do reforçador, bem como na natureza da interface entre matriz e reforçador (LUO, 1999, LEE et alii, 2002).

Em relação à matriz, resinas poliméricas podem ser vantajosas na fabricação de compósitos resistentes à abrasão. Uma aplicação prática da resina epoxi DGEBA-TETA foi recentemente investigada em compósitos diamantados, onde a matriz, parte dúctil, foi a resina e os diamantes sintéticos entraram como partículas dispersas reforçando a estrutura (MONTEIRO et alii, p.108, 2004). A resina epoxi DGEBA, é um polímero termofixo muito utilizado comercialmente devido as suas propriedades, tais como a sua boa fluidez, baixa contração durante a cura e fácil processamento. O produto curado possui boas propriedades físicas, químicas e mecânicas, porém, um problema encontrado é a baixa estabilidade térmica e baixa resistência à chama, os quais limitam suas aplicações nas diversificadas áreas, como na indústria eletrônica e aeroespacial (LEE et alii, 2002). Esse tipo de resina pode ser curada, ou seja, solidificada, através de um agente de cura, também chamado de endurecedor. A versatilidade na aplicação das resinas epoxi é devida, basicamente, à grande reatividade do anel epoxi. Para a reticulação da resina um grande número de compostos químicos pode ser empregado, tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e poliamidas. Deste modo, diversos sistemas epoxi podem ser produzidos, obtendo-se diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas em função do tipo do composto, ou seja, do endurecedor empregado para abrir o anel (LUO, 1999).

Durante o processo de cura de um polímero termofixo a temperatura de transição vítrea (T_g) do material aumenta com o aumento da densidade de ligações cruzadas. Este processo de reticulação é relevante nas aplicações industriais e no campo dos materiais compósitos (CHAWLA, 1993).

Tendo em vista que os compósitos poliméricos diamantados são muito utilizados como agentes abrasivos com aplicação na indústria, principalmente na área petrolífera (LEE et alii, 2002), o objetivo do presente trabalho foi realizar uma análise da resistência mecânica a tração para os compósitos formados com razão endurecedor/resina, phr, diferente da estequiométrica e com três quantidades distintas de diamantes dispersas na matriz. O motivo da escolha de outro valor de phr baseou-se em resultados obtidos em trabalho anterior (MONTEIRO et alii, p. 262, 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema epoxi utilizado como matriz polimérica foi obtido pela mistura de uma resina epoxi bifuncional comercial, com estrutura básica do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e com o endurecedor trietileno tetramina (TETA) mostrados na Figura 1. A resina epoxi comercial que foi utilizada é conhecida como DER331 e o endurecedor como DEH24, ambos do fabricante Dow Química S.A (1989). O endurecedor TETA contém 6 átomos reativos de hidrogênio e o monômero DGEBA usado têm um peso equivalente em epoxi de aproximadamente 187. Estes materiais são líquidos à temperatura ambiente e o endurecedor é, teoricamente, uma amina alifática hexafuncional.

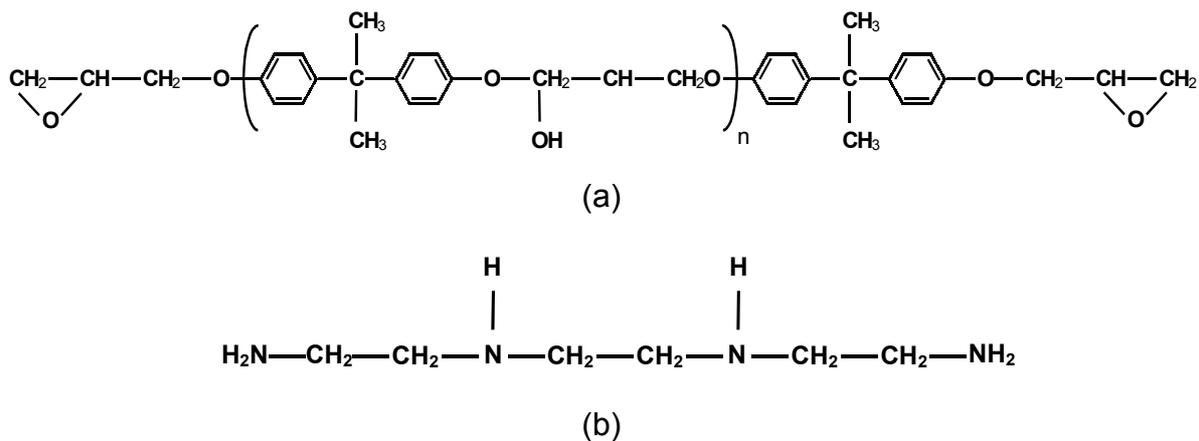


Figura 1. Representação esquemática (a) da resina epoxi (DGEBA) e (b) do endurecedor (TETA)

Para o sistema DGEBA/TETA, a razão estequiométrica é de 13 partes, em peso, de endurecedor por 100 partes de monômero epoxi, i.e., phr 13 (D'ALMEIDA et alli, p.415, 2003). No presente trabalho, entretanto, utilizou-se o mesmo sistema DGEBA/TETA mas com phr 15, ou seja, mais rico em endurecedor. Isto se baseou no fato de que a temperatura de transição vítrea, T_g , do sistema passa por um máximo entorno de phr 15 a 17, como mostra a Figura 2 extraída de recente artigo (MONTEIRO et alii, p. 262, 2004). A formulação de phr 15 foi obtida pesando-se previamente resina e endurecedor em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001g$.

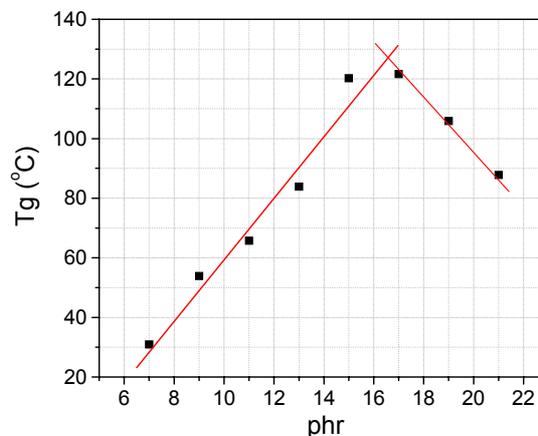


Figura 2. Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) com phr.

As partículas de diamantes foram obtidas da mistura de pó de grafite e liga Ni-Mn processada a 4,7 GPa de pressão e 1250 °C com procedimento e técnica descritos anteriormente (SKURY et alli, 2004). A fração de diamante no sistema utilizado foi de 10, 20 e 30 % em peso, respectivamente, para cada uma das três amostras. O tamanho máximo das partículas de diamantes foi de 170 μ m.

A mistura resina/endurecedor com as quantidades de diamantes foi misturada e vazada na temperatura ambiente, 25 ± 3 °C, em moldes de silicone previamente fabricados no qual havia cavidades retangulares de tamanho 55 x 12 x 4 mm. As formulações foram fabricadas misturando-se, em um recipiente, as quantidades adequadas de resina e endurecedor, pré-pesadas em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g. Esta mistura foi homogeneizada por 5 minutos antes de ser vazada na forma dos corpos de prova de tração.

Os ensaios de tração uniaxial foram conduzidos em máquina de ensaio universal Instron, modelo 5582. Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente e velocidade da máquina (v_m) de 0,5mm/min, correspondente a uma taxa de deformação de $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Esta análise foi realizada nos corpos de prova fabricados exatamente após sete dias de cura em temperatura ambiente.

Pode-se considerar estes ensaios como ocorrendo sob condição isotérmica (CHAWLA, 1993). A temperatura será aquela estabelecida no sistema de condicionamento de ar da sala do equipamento. Dos testes de tração foram obtidas as curvas características de carga (F) x deslocamento (Δl) para cada corpo de prova, que foram então transformadas em curvas do tipo tensão (σ) x deformação (ϵ) para o levantamento da tensão de ruptura (σ_r).

A superfície rompida dos corpos de prova de tração foi observada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, utilizando-se amostras metalizadas com ouro em um microscópio Zeiss 962 mod. DSM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra uma curva típica de tração obtida para o compósito de matriz epoxi, phr 15, incorporado com 10% de partículas de diamante. Nesta curva, similar a todas as dos outros compósitos, tem-se um pequeno trecho inicial de ajuste da garra com menos de 200N.

Após o ajuste inicial na curva da Figura 3, tem-se um regime elástico praticamente linear seguido de um regime plástico até a ruptura. Na curva está marcado com um **X** o limite de escoamento correspondente a um deslocamento de 0,2% de deformação plástica a partir da reta elástica. No presente trabalho, somente a tensão de ruptura σ_r , coincidente com a resistência do material, σ_m , foi investigada. Vale mencionar, entretanto, que todas as curvas apresentaram uma deformação plástica total, ϵ_{pt} , confirmando um certo nível de plasticidade do compósito. Isto significa que, dependendo da pressão de trabalho, uma ferramenta fabricada com este tipo de compósito poderia sofrer deformação plástica além do desgaste por abrasão.

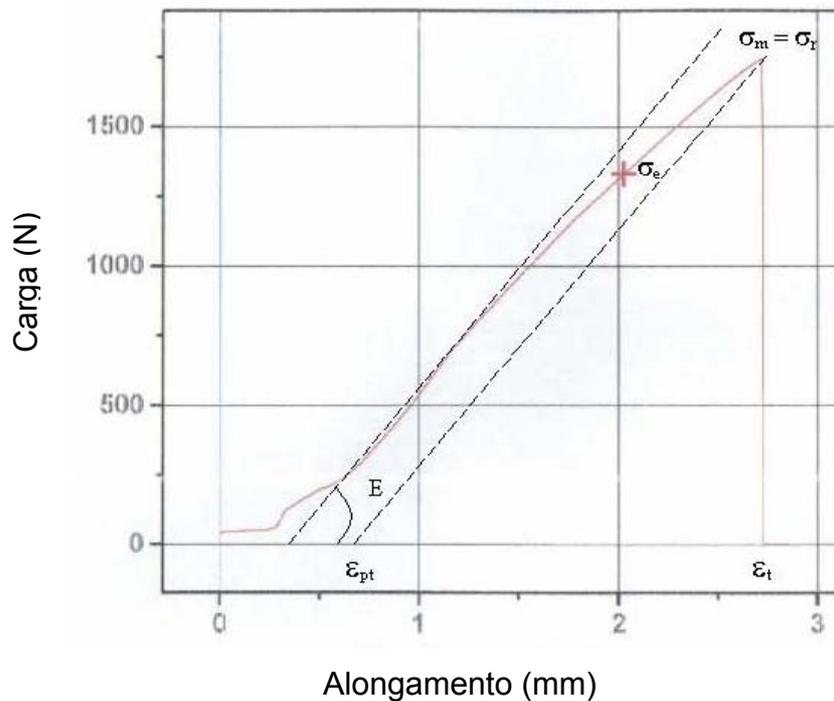


Figura 3. Curva de tração do compósito com 10% de diamante e phr 15 para sua matriz epóxi, indicando propriedades características do ensaio.

A Tabela 1 apresenta os resultados da média e desvio padrão da tensão de ruptura σ_r , para os diferentes percentuais de diamante utilizados nos compósitos.

Tabela 1. Tensão de ruptura dos compósitos investigados.

Porcentagem de Diamantes %	σ_r (MPa)
0	$46,9 \pm 2,3$
10	$42,3 \pm 2,1$
20	$30,4 \pm 1,5$
30	$19,8 \pm 2,5$

A partir dos resultados da Tabela 1 foi construído o gráfico da Figura 4. Nesta figura, verifica-se que, até 10% de diamantes a resistência do compósito sofre, considerando os desvios padrão, um pequeno decréscimo.

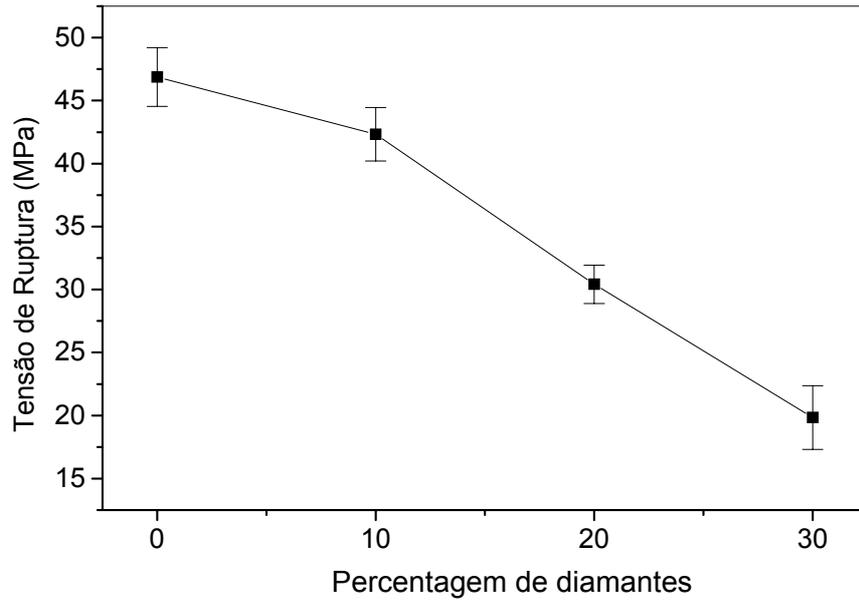


Figura 4. Tensão de ruptura em função da percentagem de diamantes incorporada.

Acima de 10% na Figura 4, o valor de σ_r sofre uma queda acentuada indicando que a quantidade de diamantes incorporada é significativamente prejudicial à resistência do compósito. A razão para este fato está associada à participação das partículas de diamante na matriz epóxi do compósito.

A Figura 5 mostra a fractografia por MEV do compósito com 10% de diamante rompido em tração.

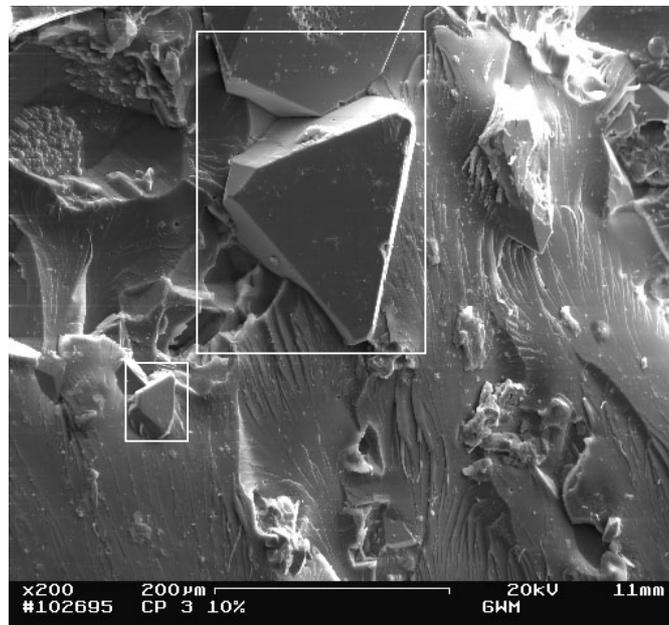


Figura 5. Fractografia do compósito com 10% de diamante. Aumento de 200X.

Na Figura 5 podem ser observadas diversas partículas de diamante com tamanho e formatos distintos, incrustadas na matriz epóxi. Duas partículas maiores, com tamanho da ordem 170 μm , estão destacadas na moldura superior. O fato das duas partículas estarem encostadas indica que sua distribuição não é homogênea. Na moldura inferior encontra-se uma partícula menor de diamante com aproximadamente 50 μm . Outras partículas ainda menores, podem ser também observadas na Figura 5. Isto contribui para a heterogeneidade do compósito (GIBSON, 1994), o que se torna um fator negativo do reforço pelo qual essas partículas atuam na matriz. Além disto, como revela a estrutura rugosa fraturada da resina entre as duas molduras, as partículas de diamante estão diretamente ligadas a trincas formadas no compósito. Certamente, a morfologia poliédrica e angular das partículas de diamante, acentua a concentração de tensões, servindo como locais preferenciais para a nucleação de trincas. Ou seja, estas partículas, de diversas maneiras, agem como fatores deletérios à resistência do compósito, corroborando o resultado da Figura 4.

Finalmente, vale comentar que, independente da heterogeneidade na distribuição, tamanho e morfologia das partículas de diamante, estas aparentemente, Figura 5, permanecem aderidas à matriz. Apesar da diminuição na resistência, este resultado é positivo para a utilização do compósito como material abrasivo, sobretudo até percentuais incorporados da ordem de 10 % de partículas de diamante.

CONCLUSÕES

Uma investigação sobre a resistência mecânica de compósitos incorporados com diferentes percentuais de partículas de diamante em matriz epóxi do sistema DGEBA/TETA e não estequiométrico, phr 15, mostrou que:

- A incorporação diminui sensivelmente a resistência do compósito, sobretudo acima de 10% de partículas de diamante incorporadas.
- A razão para este decréscimo pode estar associada à heterogeneidade revelada no tamanho, morfologia e distribuição das partículas de diamante na matriz. Em particular, o formato angular agudo das partículas tende a concentrar tensões e servir como pontos de nucleação de trincas.
- Apesar deste efeito deletério das partículas de diamante na resistência mecânica, elas estão bem aderidas à matriz epóxi e contribuem para o efeito abrasivo em ferramentas apropriadas para tal.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da TECNORTE/FENORTE, FAPERJ, FINEP, CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHAWLA, K.K. **Composite Materials**, Springer-Verlag, New York, 1993.
- 2 D'ALMEIDA, J.R.M., MENEZES, G.W., MONTEIRO, S.N. **Materials Research**, vol. 6, n.3, pp.415-420, 2003.
- 3 DOW EPOXY RESINS. Formulating with Dow Epoxy Resins, The Dow Chemical Company. Midland, MI. 1989.
- 4 GIBSON, R.F. Principles of Composites Materials Mechanics, Mc Graw-Hill, New York, 1994.
- 5 KHRUSCHOV, M.M. **Wear**, vol. 28, pp.69-88, 1974.
- 6 LEE, G.Y., DHARAN, C.K.H., RITCHIE, R.O. **Wear**, vol.252, pp.322-331, 2002.
- 7 LUO, S.Y. **Wear**, vol.236, pp.339-349, 1999.
- 8 MONTEIRO, S.N., MENEZES, G.W., RODRIGUEZ, R.J.S., SKURRY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S., Processing and Mechanical Behavior of Diamond Reinforced DGEBA-TETA Epoxy Matrix Composites, PROCEEDINGS OF THE PPS 2004 - AMERICAS REGIONAL MEETING, p. 108-109, Florianopolis, novembro 2004.
- 9 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, PROCEEDINGS OF THE PPS 2004 - AMERICAS REGIONAL MEETING, p. 262-263, Florianopolis, novembro 2004.
- 10 SKURY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S., MONTEIRO, S.N. **Diamond and Related Materials**, vol.13, n.9, pp.1725, 2004.

MECHANICAL BEHAVIOR OF DIAMOND REINFORCED EPOXY MATRIX COMPOSITES ⁽¹⁾

Gustavo Wagner de Menezes⁽²⁾
Sergio Neves Monteiro⁽³⁾
José Roberto Moraes d'Almeida⁽⁴⁾

Abstract

Diamond reinforced polymeric composites are being used as wear resistant tools. The wear performance of these tools depends directly on the capacity of the diamond particles to adhere to the matrix. Therefore, an important factor to determine an efficient diamond/matrix interface is the mechanical property of the polymeric matrix. In the present work, epoxy matrix composites were fabricated with dispersed diamond particles. The epoxy system used was the DGEBA/TETA type. For this system the stoichiometric relation was phr 13. The experimental procedure was based on diamond contents of 10, 20, and 30 wt.% incorporated in a epoxy polymeric matrix with phr 15. The mechanical behavior of these composites was obtained by uniaxial tensile tests. A decrease was found in the value of rupture stress with increasing percentage of diamonds. This result is discussed in terms of the participation of diamond particles in the composite structure.

Key-words: Epoxy resin; Diamond; Mechanical properties.

- (1) Submitted for the 60th Congress of the Brazilian Association for Metallurgy and Materials – ABM, Belo Horizonte, MG, July 25-28 2005.
- (2) Mechanical Eng., D.Sc., LAMAV – Center for Science and Technology, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, 28015-620, Campos, RJ – Brasil. (gwagner@uenf.br)
- (3) Metallurgical Eng., PhD., Professor of the Laboratory for Advanced Materials, LAMAV – CCT - UENF. (sergio.neves@ig.com.br)
- (4) Metallurgical Eng., D.Sc, Professor of the Department of Materials Science and Metallurgy, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (dalmeida@rdc.puc-rio.br)