

# RESISTÊNCIA MECÂNICA E ASPECTOS DA MICROESTRUTURA DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS COM MATRIZ EPÓXI MODIFICADA

Sergio Neves Monteiro <sup>1</sup>

Gustavo Wagner de Menezes <sup>2</sup>

José Roberto Moraes d'Almeida <sup>3</sup>

## Resumo

Compósitos poliméricos reforçados por diamantes estão sendo utilizados como ferramentas abrasivas. O desempenho ao desgaste destas ferramentas depende diretamente da capacidade da matriz polimérica de reter as partículas de diamante. 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 diamante dispersas em matriz epoxi. O sistema epóxi utilizado foi do tipo DGEBA/TETA. Para este sistema, a relação estequiométrica é phr 13. O procedimento experimental foi baseado nas composições de diamante 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. É verificado um decréscimo no valor da tensão de ruptura dos compósitos com o aumento da percentagem de diamante. Este resultado é discutido em termos da participação das partículas de diamante na estrutura do compósito.

**Palavras-chave:** Epóxi; Compósito diamantado; Propriedade mecânica.

## MECHANICAL STRENGTH AND MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF DIAMOND REINFORCED EPOXY MODIFIED MATRIX COMPOSITES

### 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 an epoxy polymeric matrix with phr 15. The mechanical behavior of these composites was obtained by uniaxial tensile tests. A decrease in the value of rupture stress with increasing percentage of diamond is found. This result is discussed in terms of the participation of diamond particles in the composite structure.

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

## I 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.<sup>(1)</sup> 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

<sup>1</sup> Eng. Metalúrgico, PhD., Professor Titular do Laboratório de Materiais Avançados, LAMAV – CCT – UENF, Campos dos Goytacazes, RJ. (sergio.neves@ig.com.br)

<sup>2</sup> Eng. Mecânico, D.C. Engenharia de Materiais, LAMAV/ CCT/ UENF

<sup>3</sup> Eng. Metalúrgico, D.C., Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

mecânicas da fase e do reforçador, bem como na natureza da interface entre matriz e reforçador.<sup>(2,3)</sup>

Em relação à matriz, resinas poliméricas apresentam condições 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, constitui-se da resina e os diamantes sintéticos entraram como partículas dispersas reforçando a estrutura.<sup>(4)</sup> A resina epóxi DGEBA é um polímero termofixo muito utilizado comercialmente devido as suas propriedades, tais como boa fluidez, baixa contração durante a cura e fácil processamento. O produto curado possui boas propriedades físicas, químicas e mecânicas; porém, problemas encontrados referem-se à baixa estabilidade térmica e à baixa resistência à chama, os quais limitam suas aplicações nas diversificadas áreas, como nas indústrias eletrônica e aeroespacial.<sup>(2)</sup> 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 pode ser empregado um grande número de compostos químicos, 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.<sup>(3)</sup>

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.<sup>(5)</sup>

Tendo em vista que os compósitos poliméricos diamantados são muito utilizados como agentes abrasivos com aplicação na indústria, principalmente na área petrolífera,<sup>(2)</sup> o objetivo do presente trabalho é realizar uma análise da resistência mecânica a tração para os compósitos formados com razão endurecedor/resina phr 15, diferente da estequiométrica, e com três quantidades distintas de diamante dispersas na matriz. O motivo da escolha de outro valor de phr baseia-se em resultados obtidos em trabalho anterior.<sup>(6)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema epóxi 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), apresentados 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.<sup>(7)</sup> 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.

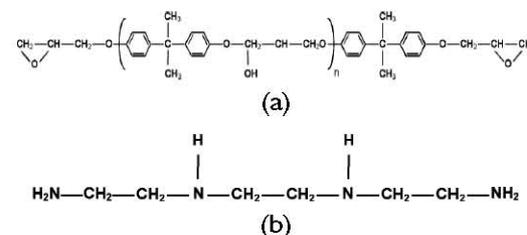


Figura 1. Representação esquemática (a) da resina epóxi (DGEBA) e (b) do endurecedor (TETA)

Para o sistema DGEBA/TETA, a razão estequiométrica é de 13 partes, em peso, de endurecedor por 100 partes de monômero epóxi, i.e., phr 13.<sup>(8)</sup> No presente trabalho, entretanto, utiliza-se o mesmo sistema DGEBA/TETA, mas com phr 15, ou seja, mais rico em endurecedor. Isto se baseia no fato de que a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do sistema passa por um máximo em torno de phr 15 a 17, como apresenta a Figura 2, extraída de recente artigo.<sup>(6)</sup> A formulação de phr 15 foi obtida pesando-se previamente resina e endurecedor em balança analítica com precisão de  $\pm 0,0001$ g.

As partículas de diamante 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<sup>(9)</sup>. 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 diamante foi de 170 $\mu$ m.

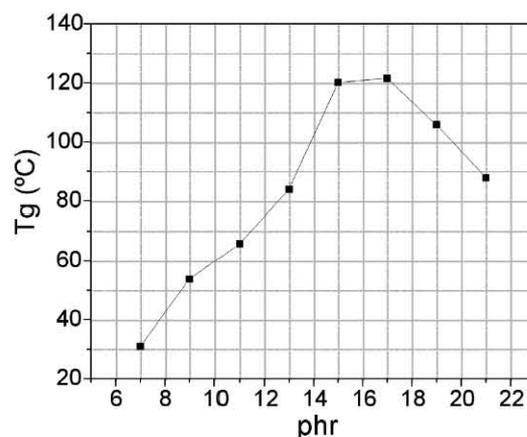


Figura 2. Variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) com a razão phr.

A mistura resina/endurecedor, com as quantidades de diamante, foi misturada e vazada na temperatura ambiente,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , em molde de silicone, previamente fabricado, no qual havia cavidades retangulares de tamanho  $55 \times 12 \times 4$  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 corpos-de-prova fabricados exatamente após sete dias de cura em temperatura ambiente, utilizando-se uma máquina de ensaio universal Instron, modelo 5582. Estes ensaios foram realizados na temperatura ambiente e velocidade da máquina ( $v_m$ ) de  $0,5\text{mm/min}$ , correspondente a uma taxa de deformação de  $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Pode-se considerar os ensaios de tração como ocorrendo sob condição isotérmica.<sup>(5)</sup> A temperatura foi aquela estabelecida no sistema de condicionamento de ar da sala do equipamento, ou seja, da ordem de  $25^\circ\text{C}$ . Dos testes de tração foram obtidas as curvas características de carga (F) x deslocamento ( $\Delta l$ ) para cada corpos-de-prova, que foram então transformadas em curvas do tipo tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) para o levantamento da tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ).

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.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra uma curva típica de tração obtida para o compósito de matriz epóxi, phr 15, incorporada 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, observa-se um regime elástico praticamente linear seguido de um regime plástico até a ruptura. Na curva está marcado o limite de escoamento,  $\sigma_e$ , correspondente a um deslocamento de 0,2%

de deformação plástica a partir da reta elástica. No presente trabalho, somente é investigada a tensão de ruptura  $\sigma_r$ , coincidente com a resistência do material,  $\sigma_m$ . Vale mencionar, entretanto, que todas as curvas apresentam uma deformação plástica total,  $\epsilon_{pt}$ , confirmando um certo nível de plasticidade do compósito. Isto significa que, dependendo da pressão exercida, uma ferramenta fabricada com este tipo de compósito poderia sofrer deformação plástica além do desgaste por abrasão.

A Tabela 1 apresenta os resultados da média e do desvio-padrão da tensão de ruptura  $\sigma_r$ , para os diferentes percentuais de diamante utilizados nos compósitos.

A partir dos resultados da Tabela 1 é construído o gráfico da Figura 4. Nesta figura, verifica-se que, até 10% de diamante, a resistência do compósito sofre, considerando os desvios-padrão, somente um pequeno decréscimo de 4,6 MPa.

Porém, acima de 10% na Figura 4, o valor de  $\sigma_r$  sofre uma queda acentuada indicando que a quantidade de diamantes

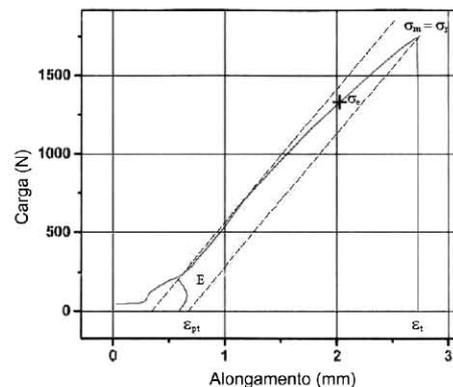


Figura 3. Curva de tração do compósito com 10% de diamante e phr 15 para sua matriz epóxi, indicando propriedades características do ensaio.

Tabela 1. Tensão de ruptura dos compósitos investigados.

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

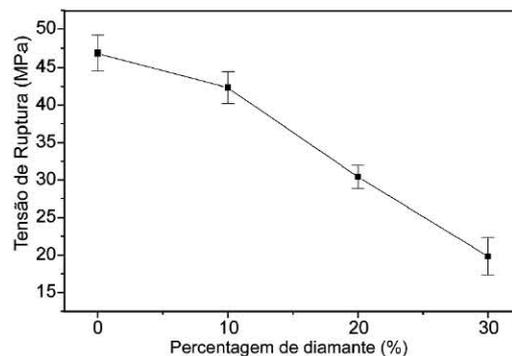


Figura 4. Tensão de ruptura em função da percentagem de diamante incorporada.

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 apresenta a fractografia por MEV do compósito com 10% de diamante rompido em tração.

Na Figura 5 podem ser observadas diversas partículas de diamante com tamanhos e formatos distintos, incrustadas na matriz epóxi. Duas partículas maiores, com tamanho da ordem 170  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ . Outras partículas ainda menores podem ser também observadas na Figura 5. Isto contribui para a heterogeneidade do compósito, o que se torna um fator negativo do reforço pelo qual essas partículas atuam na matriz<sup>(10)</sup>. Além disto, como revela a estrutura rugosa fraturada da resina entre as duas molduras, as partículas de diamante estão diretamente ligadas às 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.

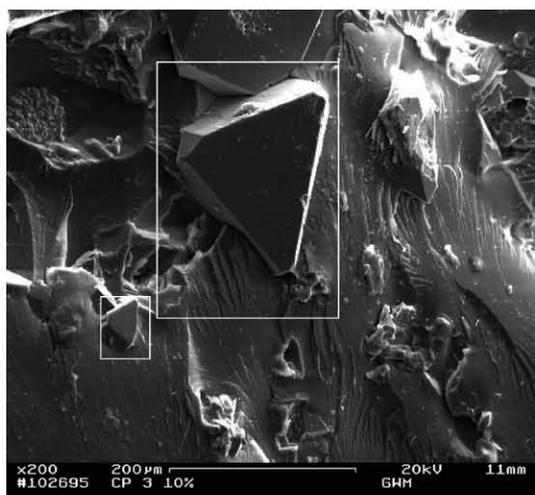


Figura 5. Fractografia do compósito com 10% de diamante. Aumento de 200X.

## REFERÊNCIAS

- 1 KHRUSCHOV, M.M. Principles of abrasive wear. **Wear**, v. 28, n. 1, p.69-88, Abr. 1974.
- 2 LEE, G.Y.; DHARAN, C.K.H.; RITCHIE, R.O. A physically-based abrasive wear model for composite materials. **Wear**, v.252, n.3-4, p.322-331, Feb. 2002.
- 3 LUO, S.Y. Effect of fillers of resin-bonded composites on diamond retention and wear behavior. **Wear**, v. 236, n. 1-2, p.339-349, Dec. 1999.
- 4 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. In: PPS 2004 - AMERICAS REGIONAL MEETING, 2004. Florianopolis. [S.n.t.] 1 CD, p. 108-109.

Finalmente, vale comentar que, independente da heterogeneidade na distribuição, tamanho e morfologia das partículas de diamante, estas aparentemente, permanecem aderidas à matriz (Figura 5). 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.

## 4 CONCLUSÕES

Esta 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, evidencia 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; e

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.

- 5 CHAWLA, K.K. **Composite materials**. New York : Springer-Verlag, 1993.
- 6 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., Florianopolis. [S.n.t.] 1 CD, p. 262-263.
- 7 DOW EPOXY RESINS. **Formulating with Dow Epoxy Resins**. Midland, MI : The Dow Chemical Compan., 1989.
- 8 D'ALMEIDA, J.R.M.; MENEZES, G.W.; MONTEIRO, S.N. Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions. **Materials Research**, v. 6, n.3, p.415-420, 2003.
- 9 SKURY, A.L.D.; BOBROVNITCHII, G.S.; MONTEIRO, S.N. Effect of the graphite perfection on the HP-HT diamond synthesis in a Ni-Mn-C system. **Diamond and Related Materials**, v.13, n.9, p.1725-1730, 2004.
- 10 GIBSON, R.F. **Principles of composites materials mechanics**. New York : Mc Graw-Hill, 1994.

Recebido em: 09/02/06

Aceito em: 04/04/06

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. São Paulo : ABM, 2005.