

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MICROESTRUTURAIS DE COMPÓSITOS A BASE DE RESINA EPÓXI E CARGAS DE ALUMÍNIO E COBRE PARA APLICAÇÃO EM MOLDES HÍBRIDOS

Pâmela Tomazelli, pamela_tomazelli@yahoo.com.br¹
Janaina Lisi Leite, janaina.leite@sociesc.com.br¹

¹ Mestrado Profissional em Engenharia Mecânica, Centro Universitário UNISOCIESC, Rua Albano Schmidt, 3333, Joinville – SC, 89203-001

Resumo: Os estudos e desenvolvimento de moldes híbridos vêm contribuindo para o desenvolvimento e inovação de novos ferramentais, utilizando materiais alternativos, como compósitos a base de polímeros termofixos e cargas metálicas. Tal desenvolvimento, possibilita a área de transformação de produtos plásticos por processo de moldagem por injeção, produzir pequenas e médias séries de produtos, com maior rapidez e com preços competitivos. Dentro deste contexto este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades térmicas e microestruturais de um compósito a base de resina epóxi com cargas de alumínio e cobre em pó, para a aplicação em moldes híbridos. Os compósitos foram desenvolvidos com percentuais de carga em 15% em volume, tendo esta fração volumétrica variações nos em percentuais de Cu em 5%, 7,5% e 10% (v/v), e curados dinamicamente para evitar sedimentação das cargas. Os compósitos foram analisados quanto ao seu comportamento térmico por meio dos ensaios de Termogravimetria (T_g) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), e sua microestrutura através de Microscopia Óptica e Esteroscópica. As imagens obtidas em microscópio óptico apresentaram boa dispersão das cargas metálicas na matriz polimérica devido ao processo de cura dinâmica, o qual evitou a sedimentação das cargas. Após as análises dos resultados, foi possível verificar que com a adição das cargas metálicas na resina epóxi houve um aumento da T_g , principalmente quando se aumentou o percentual de Cu, o que pode vir a proporcionar em aplicações futuras como maior resistência termomecânica e vida útil ao molde. Em relação a estabilidade térmica os compósitos não apresentaram aumentos significativos em relação a resina epóxi pura. Os resultados apresentados apontam a viabilidade de aplicação de compósitos Al/Cu em Moldes híbridos, principalmente para elevados teores de Cu.

Palavras-chave: molde híbrido, resina epóxi, análise microestrutural, propriedades térmicas.

1. INTRODUÇÃO

A área de desenvolvimento de produtos se depara com as novas realidades, na qual exigem que os ciclos de desenvolvimento de produtos sejam cada vez menores, aumentando a competitividade nos mercados (Jesus, 2005; Martinho et al., 2005). As empresas fabricantes de moldes de injeção têm dificuldade para reduzir o tempo e os custos de desenvolvimento, sem influenciar de forma negativa a qualidade do produto (Oliveira 2001; Westrupp 2008). Devido a este fato, a procura por processos de fabricação rápida de ferramentais tem sido crescente nos últimos anos. Sendo assim, o uso de materiais e processos alternativos na fabricação do ferramental para o processo de moldagem por injeção, torna possível a produção de peças similares às peças produzidas pelos métodos convencionais, sendo viável a produção de pequenos lotes de uma forma comercialmente competitiva (Wholers, 2002; Jesus, 2005; Martinho, 2010). Dentro deste contexto, para processo de moldagem por injeção, surgem os chamados moldes híbridos.

O conceito do molde híbrido é baseado no desenvolvimento de um molde que utiliza técnicas e materiais não convencionais usados na manufatura dos mesmos. Para a produção dos moldes híbridos, utilizam-se técnicas de ferramental rápido, tais como processo de vazamento, manufatura aditiva ou usinagem, que tem a finalidade de produzir o ferramental com um custo e tempo de produção mais reduzido. Os materiais utilizados para o desenvolvimento de moldes híbridos são de fácil manufatura, como por exemplo, o alumínio e resinas poliméricas carregadas, obtendo um ganho na sua produção (Bareta et al., 2008, Fernandes et al., 2016). Entre os materiais, a resina epóxi carregada com partículas metálicas, com destaque para o alumínio, o cobre e o grafite, têm sido utilizados com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do molde (Pouzada, 2009).

Dentro do contexto apresentado, este trabalho tem como objetivo a caracterização das propriedades térmicas e microestrutural de compósitos a base de resina epóxi com cargas de alumínio e cobre para aplicação em moldes híbridos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

Para o desenvolvimento do compósito, como matriz foi utilizado o material polimérico termofixo resina epóxi bi-componente Araldite LY 1316 e endurecedor Ren HY150 (sistema epóxi) ambos fornecidos pela Huntsman. A proporção de resina endurecedor foi de 100:15, e as características da mesma estão na Tab. (1). Esta resina foi selecionada devido a sua aplicabilidade para moldes de injeção e por estar presente em trabalhos relacionados a molde híbridos. Como carga metálica foi utilizado pó de alumínio e cobre. O pó de alumínio foi fornecido pelo fabricante Alcoa e o pó de cobre pelo fabricante Pós Metálicos Especiais.

Tabela 1 – Propriedades da Resina Araldite LY 1316 / Ren HY150

Análise	Valores
Tempo de Cura 25°C (min)	80
Dureza Shore D	80-90
Tg (°C)	130-140
Resistência a Tração (N/mm ²)	44,26
Resistência a Flexão (N/mm ²)	85,26
Resistência a Compressão (N/mm ²)	245,00

2.2. Preparação das amostras

Os compósitos foram desenvolvidos utilizando sistema epóxi e carga de pó de alumínio e cobre, com percentuais de carga em 15% em volume, conforme trabalho de Sabino Netto (2008), o qual trabalhou com compósitos Epoxi/fibras curtas de aço com percentuais de 10%, 15% e 20%, tendo o melhor desempenho mecânico e térmico com 15% de carga. Em relação as cargas de Al e Cu estudadas, as mesmas tiveram variações nas frações volumétricas em 5%, 7,5% e 10%, conforme Tab. (2). Desta forma a fração em massa de alumínio e cobre no compósito, representa em média 54% da massa total do compósito.

Tabela 2 - Composições das amostras

Compósito	Composição (%volume)			Percentual total das cargas m/m
	Resina Epóxi	Alumínio	Cobre	
1	85	10	5	46%
2	85	7,5	7,5	51%
3	85	5	10	66%

A mistura dos compósitos foi realizada manualmente para homogeneizar as fases envolvidas no compósito (resina epóxi + pós metálicos). Após esta etapa foi necessário a retirada de bolhas utilizando a bomba a vácuo, durante 5 minutos, em seguida foi misturado ao compósito o endurecedor e novamente foi colocado na bomba à vácuo para retirada das bolhas por mais 5 minutos.

Após processo de mistura dos compósitos foi realizado o vazamento dos mesmos em moldes de silicone, com cavidades de corpos de prova para os ensaios de tração. O molde foi confeccionado com o silicone RenCast 4644-1 SI e endurecedor Ren 4644-1 SI marca Huntsman.

Após a etapa de vazamento dos compósitos os mesmos foram submetidos a um processo de cura dinâmica em um equipamento anti-sedimentação durante o tempo de 4h a temperatura ambiente, conforme Fig. (1) desenvolvido de acordo com o trabalho de Netto (2008), para evitar a sedimentação das cargas metálicas. O molde de silicone foi retirado do equipamento e deixado a temperatura ambiente até completar a cura por 24h. Após esta etapa foi realizado o processo de pós-cura em estufa à temperatura de 70°C por 2 horas + 90°C por 2 horas + 120°C por 2 horas + 150°C por 15 horas, conforme sugerido pelo fornecedor da resina.

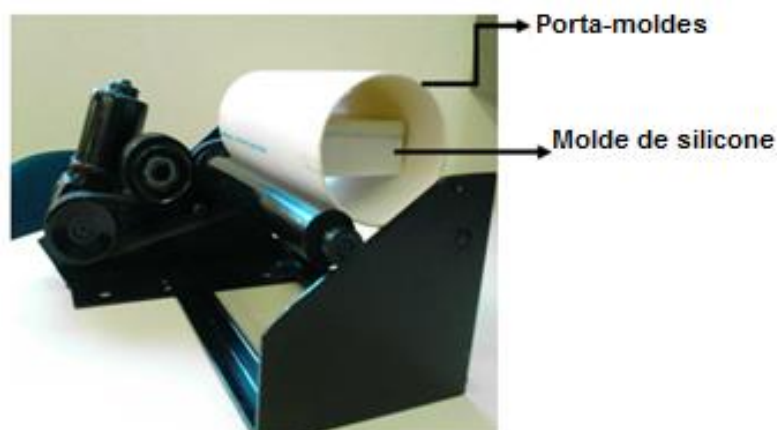


Figura 1. Equipamento de anti-sedimentação

2.3. Ensaios Realizados

Para a análise forma das partículas foi realizado o ensaio de estereoscopia, utilizando-se o Estereoscópio Olympus SZ61. Com o intuito de avaliar a dispersão das cargas metálicas dentro da matriz de resina epóxi foi realizado o ensaio de Microscopia Óptica, utilizando-se o microscópio óptico OLYMPUS BX51. As amostras foram embutidas em baquelite e realizado o lixamento/polimento para a melhor visualização da superfície a ser analisada. Para análise do tamanho das partículas, foi realizado ensaio de granulometria do equipamento fabricado pela GF.

Referente as propriedades térmicas dos compósitos e da resina epóxi foram realizados os ensaios de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O ensaio de termogravimetria foi realizado afim de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos, utilizando-se o equipamento modelo Q50 fabricado pela TA Instruments, com taxa de aquecimento 10°C/min de 25° até 600°C em atmosfera de N₂. O DSC foi realizado para avaliar a temperatura de transição vítrea a T_g da resina epóxi, ou seja se esta é afetada pela adição das cargas metálicas. Este ensaio foi realizado em um equipamento fabricado pela TA Instruments, modelo Q20. As amostras foram aquecidas duas vezes, com taxa de aquecimento 10°C/min de 25° até 300°C, entre os dois ciclos de aquecimento, realizou-se um arrefecimento de 300° até 25°C com taxa de 10°C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Microestrutural

Através da análise em estereoscópio foram avaliadas a forma das partículas de Al e Cu. Conforme pode-se analisar na Fig. (2a) através das micrografias, as partículas de alumínio tendem a formatos mais irregulares em relação as partículas de Cu (Fig. (2b)). Pode observar que as partículas de Cu apresentam grande quantidade de aglomerados, isso pode ocorrer pelo fato delas serem menores, tendo sua forma mais uniforme.

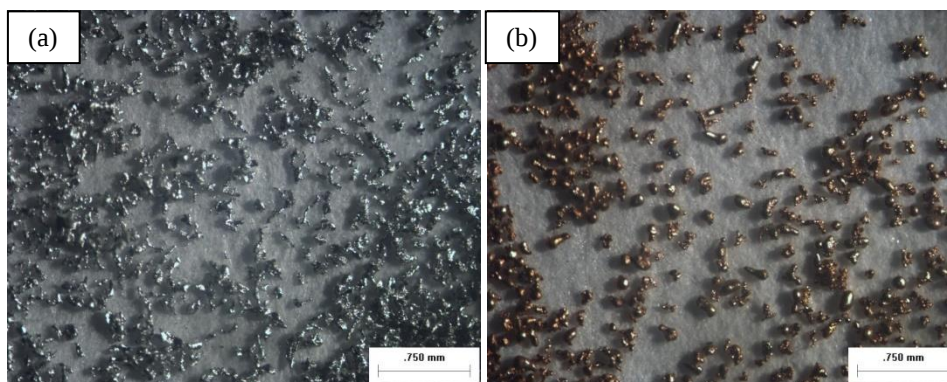


Figura 2. Imagem das partículas do pó de alumínio e cobre – Ampliação de 50x, (a) Partículas de Alumínio; (b) Partículas de Cobre.

O tamanho das partículas foi analisado pelo ensaio de distribuição granulométrica, conforme é apresentado na Tab. (3) e Fig. (3), com percentual do diâmetro médio das partículas. O pó de alumínio apresenta a maior parte das partículas

com tamanho médio em torno 90 μm . Já as partículas de pó de cobre apresentaram partículas em média menores de 45 μm . Tamanho utilizado em trabalhos anteriores como de Jesus (2005), foi em média 100 μm , o qual estudou influência de partículas metálicas em polímeros para moldes híbridos. Para a fabricação de moldes rápidos, não é desejado tamanho de partículas maior que 150 μm , devido causar problemas na qualidade superficial.

Tabela 3. Distribuição granulométrica das cargas de alumínio e cobre.

Peneira μm	Faixa μm	m (g)		m %		d_a μm
		Al	Cu	Al	Cu	
212	212	0,026	--	0,04%	--	212
150	< 212; > 150	0,026	--	0,04%	--	181
106	< 150; > 106	7,618	0,05	11,24%	0,08%	128
75	< 106; > 75	47,702	0,08	70,39%	0,13%	90,5
53	< 75; > 53	3,716	0,29	5,48%	0,47%	64
45	< 53; > 45	6,102	6,32	9,00%	10,32%	49
Prato	< 45	1,848	52,58	2,73%	85,87%	22,5
Total		67,03	59,32			
Perda		0,74	1,91			

d_a =diâmetro médio

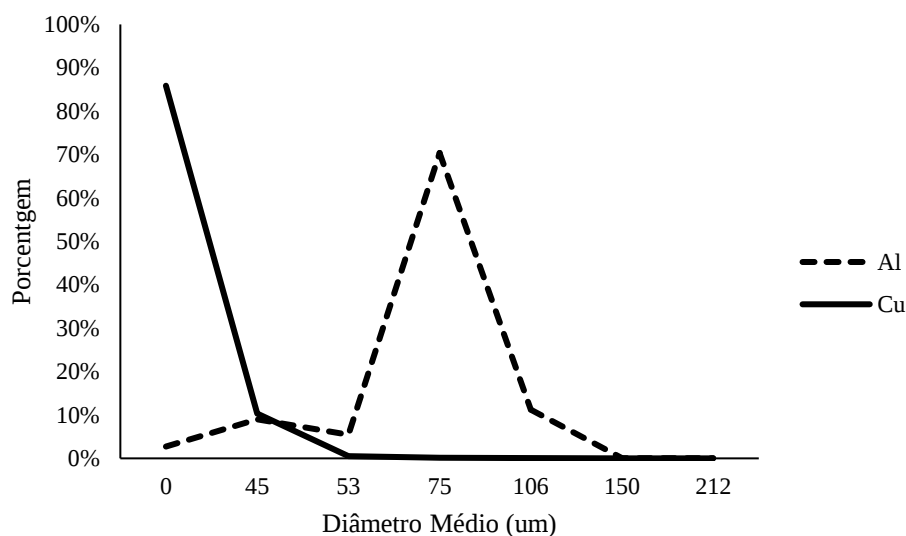


Figura 3. Distribuição em percentual do diâmetro médio das partículas de Al e Cu.

Na Fig. (4) é apresentada as imagens obtidas em microscópio óptico dos compósitos para as três diferentes variações percentuais das cargas, observa-se que o pó de cobre e alumínio estão bem dispersos na matriz polimérica em todas as composições, confirmando que houve uma boa homogeneização das cargas metálicas ao longo da matriz polimérica. A boa homogeneização dos compósitos analisados se deve ao processo de cura dinâmica que evita a sedimentação das partículas com densidades maiores que a resina. Sabino Netto (2008) e Leite et al. (2014), os quais estudaram o comportamento de fibras curtas de aço em resina epóxi, obtiveram melhores desempenho nos compósitos quando estes apresentaram uma boa dispersão das fibras utilizando uma cura dinâmica.

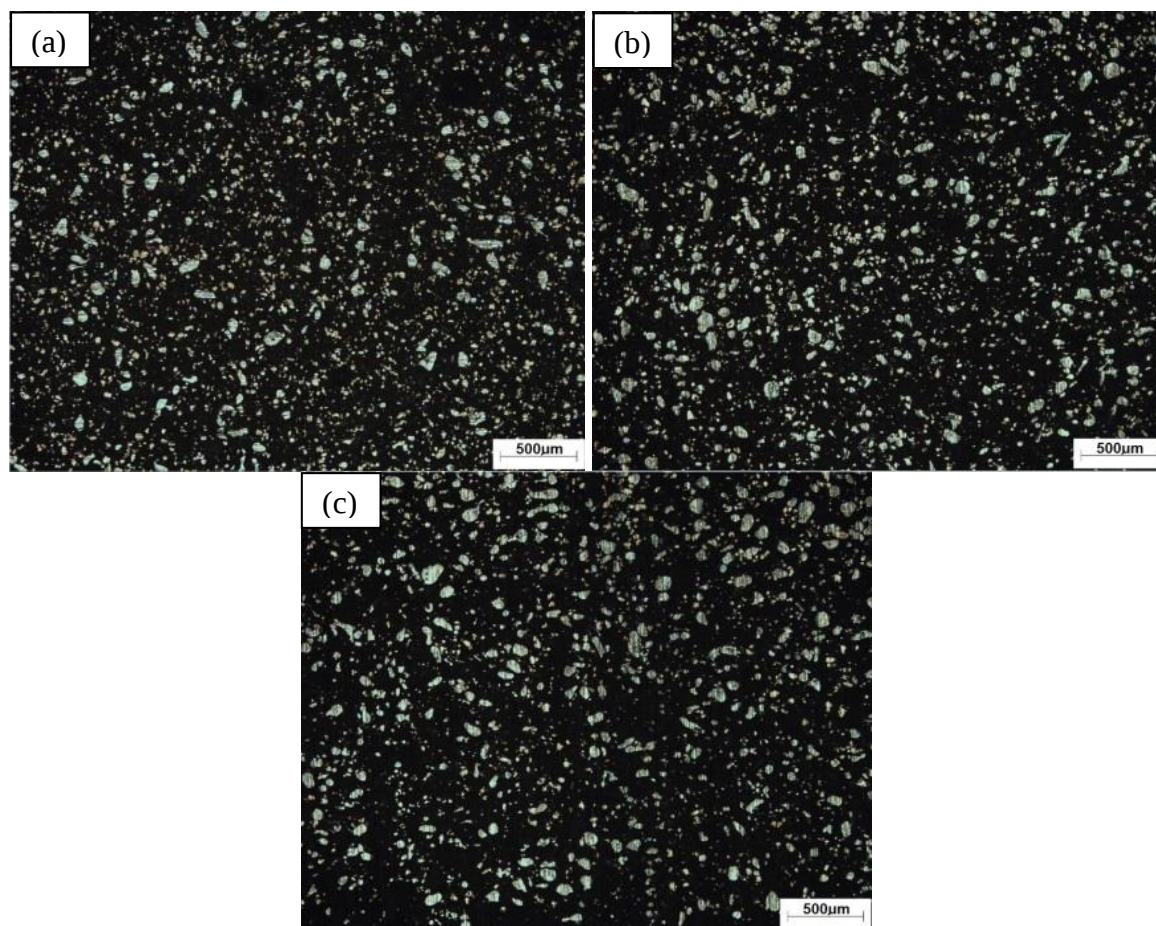


Figura 4. Imagem da dispersão das partículas– Ampliação de 50x, (a) Resina Epóxi 5% Al + 10%Cu; (b) Resina Epóxi 7,5% Al + 7,5%Cu; (c) Resina Epóxi 10% Al + 5%Cu.

3.2. Propriedades térmicas

Na Fig. (5) e Tab. (4) são apresentados os resultados provenientes da análise termogravimétrica e termogravimetria derivada da resina epóxi pura e dos compósitos Epóxi/Al/Cu. Através destes resultados pode-se observar que tanto os compósitos como a resina epóxi pura apresentaram inicialmente uma pequena perda de massa até próxima a 200 °C (não sendo maiores que 2,0%), podendo estar relacionada a volatilização de endurecedor residual. Após a temperatura de aproximadamente 200°C ocorre apenas um estágio de degradação até 600°C, referente a degradação da resina epóxi.

Em relação a estabilidade térmica, a resina epóxi pura em comparação aos compósitos Epóxi/Al/Cu não apresentaram alterações significativas na estabilidade térmica, podendo ser confirmada através da temperatura de início de degradação Tab. (4). A temperatura máxima e final de degradação também ficaram aproximadas. Referente a perda de massa do estágio de degradação mais pronunciado, a resina Epóxi apresentou uma perda de aproximadamente 87,4%, já os compósitos apresentaram menores perdas de massa pelo fato de conterem 15% em volume de cargas metálicas. Esse percentual remanescente no final do ensaio pode também ter relação com alguma carga da própria resina não ter sofrido alteração física, com a temperatura de trabalho máxima de 600°C. Contudo os percentuais de perda de massa e resíduos para os compósitos estão coerentes com os percentuais em massa, Tab. (2) que foram adicionados nos compósitos, levando-se em conta possíveis diferenças na medição do equipamento.

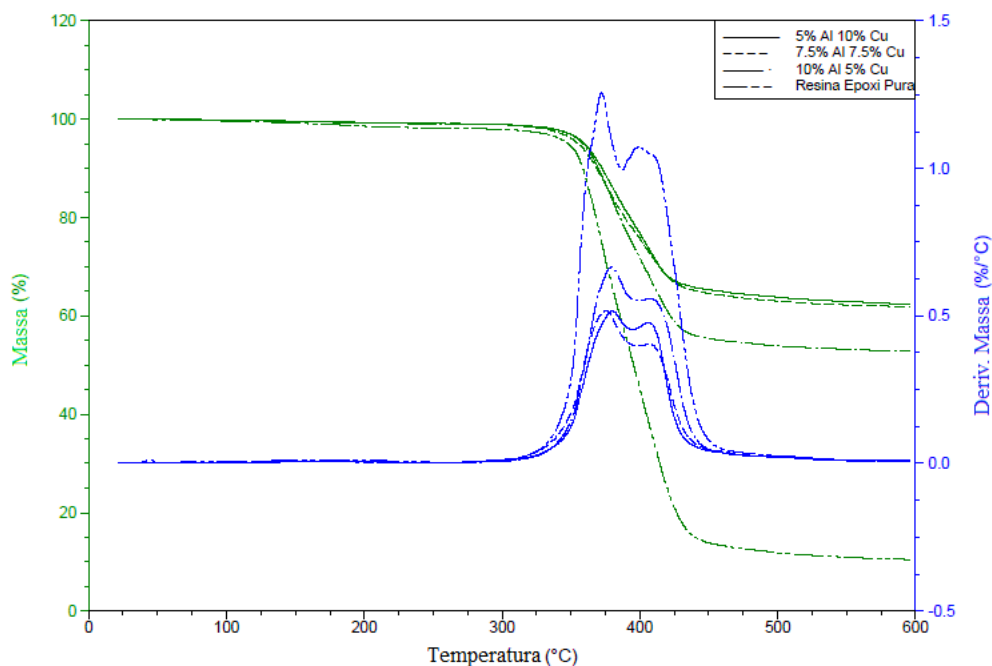


Figura 5. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) da Resina Epóxi Pura e dos Compósitos Epóxi/Al/Cu.

Tabela 4. Temperatura de Degradação e Perda de Massa dos compósitos Epóxi/Al/Cu.

	Temperatura de Início de Degradação Tonset(°C)	Temperatura de Final de Degradação Tendset(°C)	Temperatura Máxima de Degradação (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
10% Al + 5%Cu	357	430	378	46,0	54,0
7,5% Al + 7,5%Cu	351	436	376	37,2	62,8
5% Al + 10%Cu	354	429	379	36,5	63,5
Resina Epóxi Pura	354	429	372	87,4	12,6

Os resultados provenientes do ensaio de DSC mostrados na Fig. (6) e Tab. (5) permitem identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) da resina epóxi pura e dos compósitos Epóxi/Al/Cu. Os resultados mostram que as partículas metálicas adicionadas na matriz polimérica, aumentaram de forma geral a T_g dos compósitos, principalmente quando houve aumento no percentual de partículas de cobre. Este fato pode estar relacionado ao tamanho das partículas de cobre que são menores que as partículas de alumínio, conseguindo se empacotar mais facilmente. De acordo com citações feitas por Jesus (2005) o formato e tamanho da partícula influencia diretamente nas propriedades dos compósitos. Este fato limita a área de adsorção da resina, permitindo uma maior carga de partículas na matriz polimérica fluida quando comparada com partículas de outro formato. Assim neste estudo, as partículas de cobre parecem estar restringindo mais a movimentação das cadeias da resina epóxi em comparação as partículas de alumínio, consequentemente aumentando a T_g . Este resultado para a aplicação futura em moldes híbridos pode vir a proporcionar maior resistência termomecânica e vida útil ao molde.

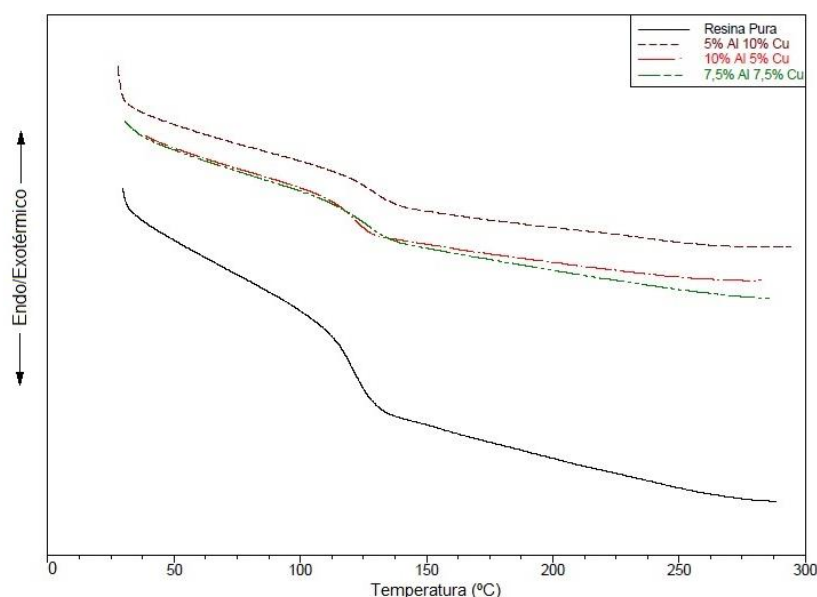


Figura 6. Análise de DSC dos compósitos Epóxi/Al/Cu e da resina epóxi Pura.

Tabela 5. Temperatura de transição vítrea da resina epóxi e dos compósitos Epóxi/Al/Cu.

	Temperatura de transição vítrea (Tg)
Resina Epóxi Pura	120,32 °C
10% Al + 5%Cu	121,26 °C
7,5% Al + 7,5%Cu	126,46 °C
5% Al + 10%Cu	128,23 °C

4. CONCLUSÃO

Através das análises das caracterizações térmicas e microestruturais da resina epóxi e dos compósitos /EpoxiAl/Cu, foi possível observar que os compósitos desenvolvidos, e principalmente aqueles com maiores teores de Cu, que existe indícios de viabilidade de aplicação em moldes híbridos para o processo de injeção de termoplásticos.

A análise estereoscópica, mostrou que as partículas de Cu tendem a ter o formato mais uniforme que as partículas de Al, parecendo estarem aglomeradas por serem menores conforme mostrou na distribuição granulométrica. A análise em microscopia óptica mostrou uma boa dispersão das partículas de Cu e Al ao longo da matriz. Em relação a estabilidade térmica dos compósitos em relação a resina epóxi pura não houveram alterações significativas e a perda de massa foi de acordo com o percentual de massa de cargas particuladas utilizadas. Já a temperatura de transição vítrea (Tg) apresentou um aumento a medida que o percentual de Cu foi aumentado, fato este podendo estar relacionado ao tamanho da partícula de Cu.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Universitário UNISOCIESC pela realização dos ensaios em seus laboratórios.

6. REFERÊNCIAS

- Bareta, D. R.; Costa C. A.; Zattera A. J.; Pouzada, A. S.,2008, “Influência de materiais alternativos nas propriedades de peças tubulares no contexto de moldes protótipos de injeção”, Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Vol. 4, São Paulo, Brazil, v.4, No.3, pp. 37-42.
- Fernandes, C. A.; Souza F. A.; Howarth L. L. J.; 2016, “Mechanical and dimensional characterisation of polypropylene injection moulded parts in epoxy resin/aluminium inserts for rapid tooling” Int. J. Materials and Product Technology, Vol. 52, No. 1/2, pp. 37-51.
- Jesus, M. S., 2005, “Desenvolvimento de um compósito polímero-metal a base de resina epóxi para aplicações em moldes rápidos”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil.

- Leite Howarth, J. L.; Pouzada A.S.; Maia J.M.; Salmoria G.V.; Ahrens C.H.; 2014, A study on fiber sedimentation velocity in epoxy/steel fiber composites used for hybrid injection molds. *Journal of Composite Materials*, Vol. 48, Issue. 27, pp. 3347-3353.
- Martinho, P. M. G.; 2010, Mechanical design of hybrid moulds - Mechanical and thermal performance implications. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Polímeros, Universidade de Minho, Portugal.
- Martinho, P., Bártolo, P.J., Queirós, M.P., Pontes, A.J. e Pouzada, A.S., 2005, “Hybrid moulds: the use of combined techniques for the rapid manufacturing of injection mould. In *Proceedings of VR@P – 2nd International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*”, Leiria, Portugal.
- Pouzada, A. S., 2009, “Hybrid moulds: A case of integration of alternative materials and rapid prototyping for tooling. *Virtual and Physical Prototyping*”, Vol. 4, No. 4, pp. 195-202.
- Oliveira, V.; Pouzada, A.S, 2001, “Desenvolvimento do Produto, O Molde”, pp.6.
- Sabino Netto, A. C.; 2008, Desenvolvimento de compósito de resina epóxi e fibras curtas de aço para fabricação rápida de moldes para injeção de termoplásticos. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.
- Westrupp F. L., 2008, “Análise da viabilidade da usinagem de compósito de matriz de epóxi com cargas de ferro visando a sua utilização em moldes de injeção”, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil.
- Wohlers, T, 2002, “Rapid prototyping & tooling state of the industry annual worldwide progress report” Wohlers Associates Inc., Colorado.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

CHARACTERIZATION OF THERMAL AND MICRO-STRUCTURAL PROPERTIES OF COMPOUNDS BASED ON EPOXY RESIN AND ALUMINUM AND COPPER FILLERS FOR APPLICATION IN HYBRID MOLDS

Pâmela Tomazelli, pamela_tomazelli@yahoo.com.br¹
Janaína Lisi Leite, janaina.leite@sociesc.com.br¹

¹Centro Universitário UNISOCIESC, Rua Albano Schmidt, 3333, Joinville – SC, 89203-001

Abstract: *The studies and development of hybrid molds have contributed to the development and innovation of new tooling, using alternative materials such as thermosetting polymer composites and metal fillers. Such development enables the area of transformation of plastic products by injection molding process, produce small and medium series of products, faster and with competitive prices. In this context, this work aims to analyze the thermal and microstructural properties of an epoxy resin composite with aluminum and copper powder fillers for the application in hybrid molds. The composites were developed with percentages of filler and cured dynamically to avoid sedimentation of the fillers. The composites were analyzed for their thermal behavior through the Thermogravimetry (Tg) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests, and their microstructure through optical and stereoscopic microscopy. The images obtained by optical microscopy showed good dispersion of the metallic fillers in the polymer matrix. After the analysis of the results, it was possible to verify that with the addition of the metallic fillers in the epoxy resin there was an increase of the Tg when the percentage of Cu was increased, which may provide in future applications greater thermomechanical resistance and useful life to the mold. The thermal stability, the composites did not show significant increases in relation to the pure epoxy resin. The results show the feasibility of applying Al / Cu composites in hybrid molds, mainly for high Cu contents.*

Keywords: *hybrid mold, epoxy resin, microstructural analysis, thermal properties.*