

# RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS COM MATRIX EPOXÍDICA MODIFICADA <sup>1</sup>

Gustavo Wagner de Menezes<sup>2</sup>  
Felipe Perissé Lopes Duarte<sup>3</sup>  
Sergio Neves Monteiro<sup>4</sup>  
Guerold Sergeivitchi Bobrovnitchii<sup>5</sup>  
Ana Lúcia Diegues Skury<sup>5</sup>

## Resumo

Compósitos formados por partículas superduras dispersas em matriz polimérica estão sendo considerados para polimento de rochas ornamentais. Neste artigo determinou-se a resistência à abrasão de compósitos com partículas de diamante embutidas em matriz de resina epoxídica modificada relativamente à percentagem de endurecedor. Corpos de prova dos compósitos foram fabricados à temperatura ambiente com incorporação de até 30% de cristais sintetizados de diamante em resina epóxi do tipo DGEBA curada com diferentes quantidades, 7 a 21%, de endurecedor TETA. Ensaio foram realizados em abrasímetro padrão para distintos tempos e carregamentos. Resultados mostraram que a resistência à abrasão aumentou sensivelmente com a incorporação de partículas de diamante. Além disso, verificou-se que para a mesma quantidade de diamante os compósitos tornam-se mais resistentes à abrasão quando fabricados com percentagem de endurecedor correspondente à estequiométrica 13%.

**Palavras-chave:** Compósitos diamantados; Matriz epoxídica; Resistência à abrasão; Percentagem de endurecedor.

## WEAR RESISTANCE OF COMPOSITES WITH DIAMOND INCORPORATED INTO MODIFIED EPOXY MATRIX

### Abstract

Composites made of superhard particles dispersed into polymeric matrix are being considered for polishing ornamental stones. In this article, the wear resistance of composites with epoxy matrix, modified with respect to the percentage of hardener (phr), embedded with diamond particles was determined. Room temperature cured composite specimens were manufactured by incorporating up to 30% of synthesized diamond crystals into type DGEBA epoxy resin with addition of different percentage of TETA hardener, from 7 to 21 phr. Tests were conducted in a standard abrasimeter for distinct times and loading operational values. The results have shown that wear resistance increased significantly with the amount of incorporated diamond. Moreover, it was found that, for the same amount diamond, the composite wear resistance is higher for the phr corresponding to stoichiometric 13.

**Key words:** Diamond composites; Epoxy matrix; Wear resistance; Phr modification.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

<sup>2</sup> *D.Sc., Professor, LCMAT - CCT-UENF*

<sup>3</sup> *Estudante de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LAMAV – CCT-UENF*

<sup>4</sup> *PhD, Professor Titular, 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](mailto:sergio.neves@ig.com.br).*

<sup>5</sup> *D.Sc., Professor, LAMAV – CCT/UENF.*

## INTRODUÇÃO

Ferramentas de corte, perfuração e polimento apresentam como característica comum, o fato de empregarem materiais compósitos para atender sua principal função relacionada com o desgaste abrasivo.<sup>[1,2]</sup> No caso de operações de corte e perfuração, exige-se que, além das partículas abrasivas, o compósito possua matriz com elevada resistência para suportar as cargas mecânicas impostas ao material como um todo. Exemplos deste caso são os compósitos constituídos de matriz metálica incorporada com partículas de carbeto de tungstênio ou diamante.<sup>[3]</sup> Estes compósitos são hoje essenciais para perfuração de poços de petróleo

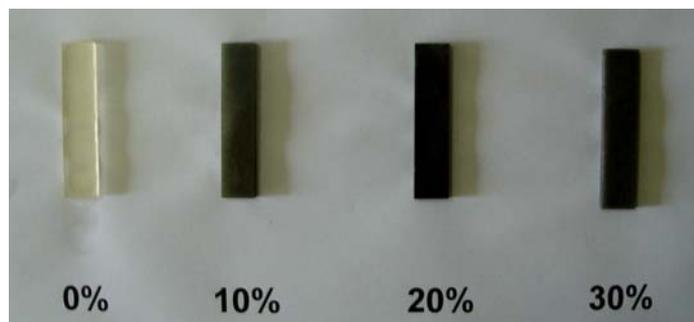
Por outro lado, operações de polimento, embora também necessitem de partículas duras, podem ser realizadas com compósitos de matrizes menos rígidas, como as poliméricas.<sup>[4,5]</sup> Em particular, a matriz de resina epóxi oferece as vantagens características de um polímero termorrígido associadas à rigidez mecânica e à relativa estabilidade térmica.<sup>[6-8]</sup> Por estas razões, compósitos com matriz epóxi incorporados com partículas de diamante foram recentemente investigados tendo sido concluído que podem ser efetivos materiais abrasivos para polimento.<sup>[9-11]</sup>

A despeito destas pesquisas científicas sobre o comportamento de compósitos diamantados com matriz epóxi, até o momento não haviam sido realizadas investigações tecnológicas a respeito da resistência à abrasão dos mesmos. Assim, o objetivo do presente artigo foi realizar um trabalho preliminar sobre a resistência à abrasão de compósitos endurecidos com partículas de diamante em matriz epóxi modificada em relação a percentagens de endurecedor.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Diferentes resinas epoxídicas foram utilizadas como matriz, variando-se a quantidade do monômero comercial do tipo éter diglicidílico do bisfenol A, conhecido como DGEBA, relativamente à percentagem, phr, do endurecedor trietileno tetramina, conhecido como TETA. Esta percentagem variou de 7 a 21 %.

Os cristais de diamante incorporados à matriz epóxi foram produzidos por técnica de alta pressão e alta temperatura, conforme descrito em outra publicação.<sup>[12]</sup> Corpos de prova dos compósitos confeccionados somente com a resina epóxi pura, nas diversas modificações de percentagem de endurecedor, bem como com todas essas matrizes epoxídicas incorporadas com 10, 20 e 30 % em peso de partículas de diamante foram submetidos a ensaios de abrasão. A Figura 1 ilustra o aspecto de alguns destes corpos de prova.



**Figura 1** – Corpos de prova de compósitos diamantados com matriz epoxídica.

Os ensaios de abrasão foram conduzidos em um equipamento abrasímetro tipo AMSLER modificado, como mostrado na Figura 2. Nesta figura observa-se que o sistema utilizado para desgaste dos corpos de prova foi um disco de granito com diâmetro externo de 700 mm e altura de 50 mm. O granito do disco é do tipo monzogranito cinza que possui estrutura orientada e granulometria variando de 4 a 20 mm, o que corresponde ao tipo de pedra ornamental extraída na região Norte Fluminense. As principais características deste granito são: densidade de 2,67 g/cm<sup>3</sup> e dureza estimada de 6,5 Mohs.



**Figura 2** – Abrasímetro utilizado no presente trabalho.

Cada corpo de prova foi acoplado verticalmente à superfície de polimento do disco como mostrado na Figura 2. Enquanto o disco girava a 20 rotações por minuto, o corpo de prova era colocado em contato com a superfície, sob a ação de uma carga de 3 kg. Os corpos de prova foram pesados antes e após o ensaio de abrasão em uma balança digital SCALTEC com 0,1 mg de precisão. A resistência ao desgaste  $R_a$  foi medida pelo inverso da perda relativa de massa (PRM) de cada amostra após 20 segundos através das equações

$$PRM = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

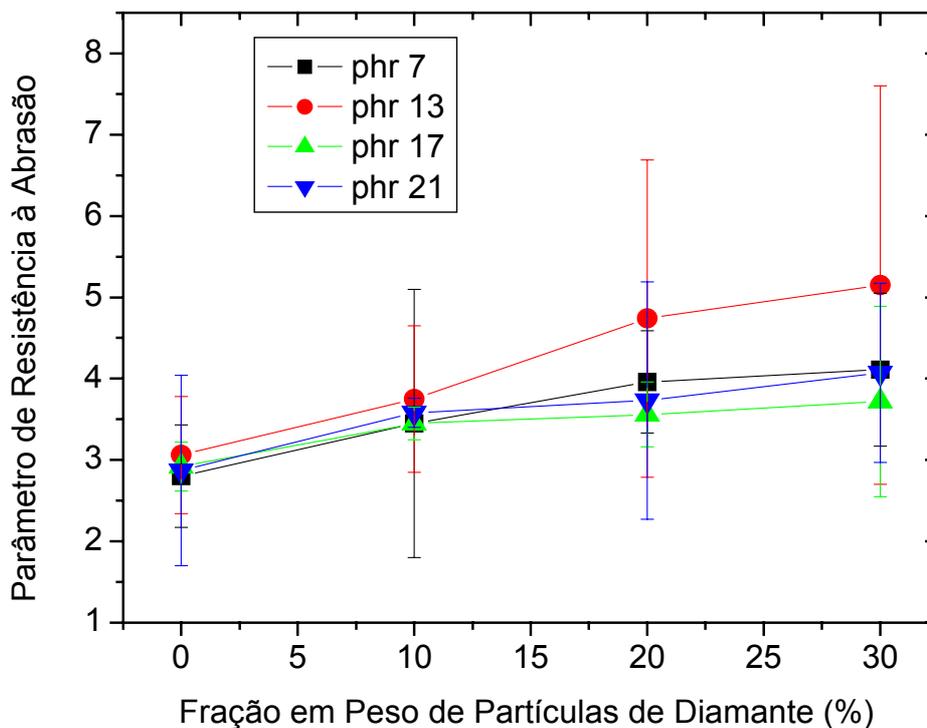
$$R_a = \frac{1}{PRM} \quad (2)$$

onde  $m_i$  e  $m_f$  são, respectivamente, as massas inicial e final do corpo de prova.

A superfície do corpo de prova que sofreu abrasão foi analisada após o ensaio por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em um equipamento Jeol, modelo JSM-460 LV do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ. A superfície analisada foi previamente metalizada com ouro e observada por elétrons secundários a 15 kV.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta as curvas da resistência ao desgaste, para um tempo de 20 segundos, medidas pelo inverso da perda relativa de massa, como indicado na da Eq. (2), em função da quantidade incorporada de diamante para diferentes percentagens de endurecedor da matriz epóxi.



**Figura 3** – Curvas de resistência ao desgaste em 20 seg. dos compósitos com diferentes frações em peso de diamante para diversos phr da matriz.

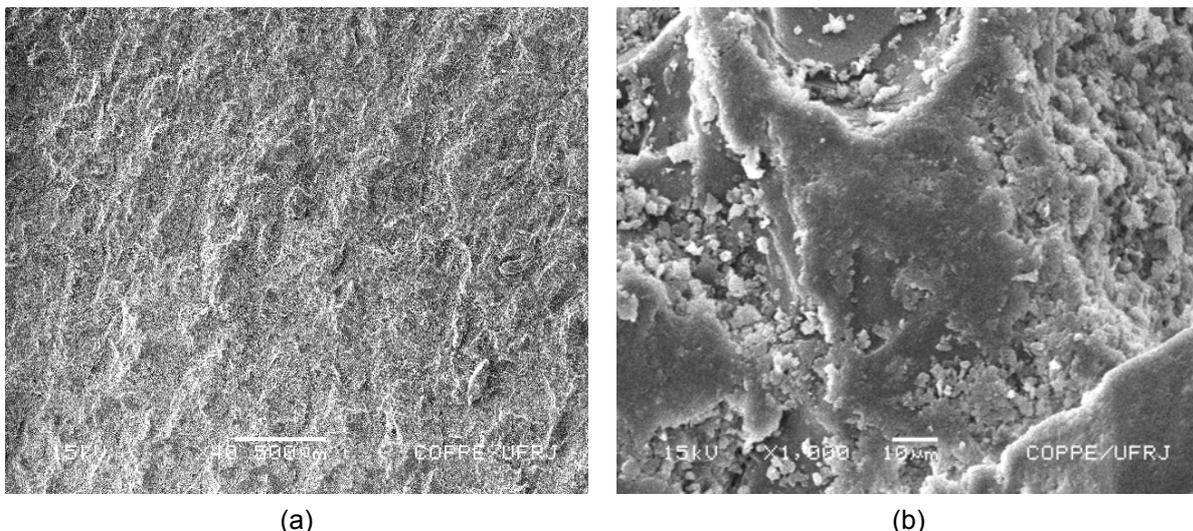
Vale a pena ressaltar alguns pontos relativos aos resultados mostrados na Figura 3. Inicialmente, nota-se que a incorporação de partículas de diamante aumenta a resistência à abrasão. Este fato é mais significativo para a matriz com percentagem de endurecedor, 13%, correspondente à estequiométrica. Neste caso, dentro dos limites de erro estatístico indicados pelas barras do intervalo do desvio padrão, tem-se um aumento praticamente linear na resistência à abrasão com a fração incorporada de diamante. Uma justificativa, em princípio, seria a maior estabilidade do sistema epóxi estequiométrico, no qual todos os anéis moleculares seriam abertos pelo endurecedor, permitindo o máximo de ligações cruzadas e, conseqüentemente, produzindo a matriz mais rígida.<sup>[13,14]</sup>

Por outro lado, sistemas epoxídicos nos quais a percentagem de endurecedor é pouco maior que a estequiométrica tendem a ser mais resistentes e tenazes.<sup>[15,16]</sup> Além disto, verificou-se que a matriz epóxi estequiométrica, 13% de endurecedor, apresenta a pior condição de adesão com as partículas de diamante.<sup>[16]</sup> Esta aparente contradição indica que os mecanismos de resistência à abrasão podem ser distintos daqueles responsáveis tanto pela resistência mecânica e tenacidade quanto pela adesão das partículas de diamante. Na verdade, durante o processo dinâmico de abrasão, como o que ocorre por desgaste em um disco do abrasímetro, Figura 2,

a temperatura pode elevar-se algumas dezenas de graus Celsius. Polímeros termorrígidos, como a resina epóxi, tendem a completar suas reações de cura com o aumento da temperatura.<sup>[14]</sup> Assim, a temperatura poderia ter um efeito semelhante a um relativo aumento da percentagem de endurecedor, por exemplo, 15 a 17%, o que acarretaria maiores resistência e tenacidade,<sup>[11,16]</sup> comparativamente à percentagem 13% estequiométrica.

Propõe-se então que a maior resistência à abrasão dos compósitos com matriz epóxi estequiométrica, Figura 3, seja decorrente da súbita elevação de temperatura do sistema causada pela fricção entre o corpo de prova e o disco de granito do abrasímetro, Figura 2. Isto parece favorecer maior rompimento dos anéis epóxi e o estabelecimento de mais ligações cruzadas na matriz. Este efeito de aumento da energia térmica seria similar à introdução, a frio, de alguma quantidade percentual de endurecedor, por exemplo, passando de 13 para 17%. Isto também contribuiria para reforçar a fraca aderência das partículas de diamante à matriz epóxi.

A análise por MEV da superfície desgastada dos corpos de prova após o ensaio de abrasão revela alguns pontos relevantes relativos ao papel da matriz epóxi e das partículas incorporadas de diamante. A Figura 4 apresenta a microestrutura por MEV da resina epóxi pura com 7% de endurecedor. Esta figura é representativa das demais resinas epóxi modificadas que apresentam resistências à abrasão similares, como indica a Figura 3.

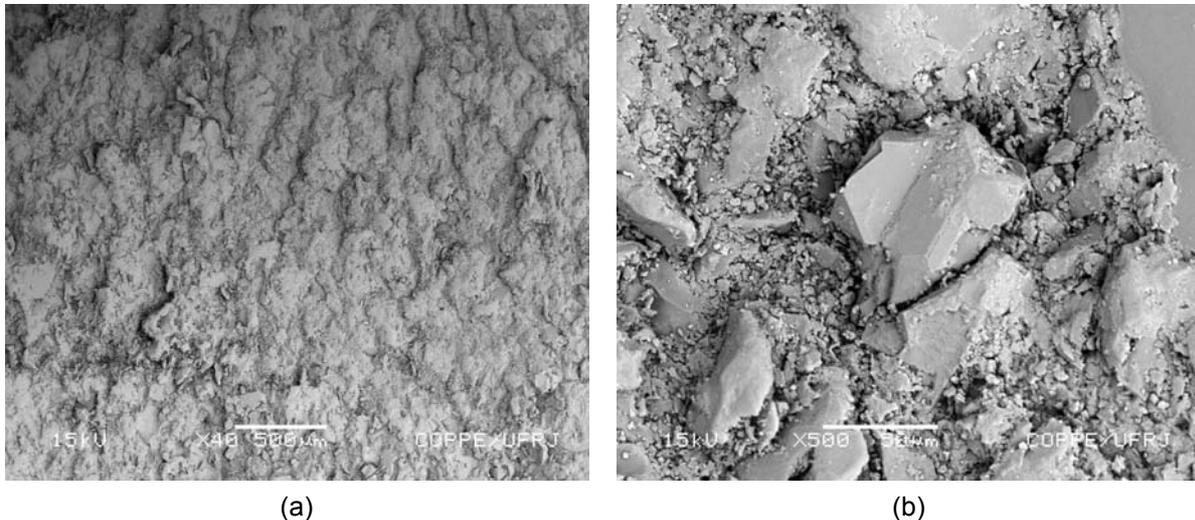


**Figura 4** – Superfície desgastada do corpo de prova de resina epóxi pura modificada com 7% de endurecedor: (a) aumento de 40x e (b) aumento de 1000x.

Na Figura 4(a) com menor aumento nota-se que a abrasão contra o disco de granito produziu uma superfície rugosa com leve tendência de formação de faixas alongadas na direção do desgaste. Com maior aumento, Figura 4(b), a superfície da epóxi que sofreu abrasão mostra áreas relativamente lisas circundadas por regiões com aspecto granulado, formadas por partículas aparentemente soltas. Uma possível interpretação para este fato seria a natureza heterogênea do processo de abrasão resultante das distintas fases do granito e seus desníveis em relação à superfície do corpo de prova

No caso do compósito com 30% de diamante e matriz estequiométrica, 13% de endurecedor, a Figura 5 mostra a significativa participação das partículas de diamante no processo de abrasão. Com o mesmo baixo aumento de 40x da Figura

4(a) anterior, a Figura 5(a) revela uma superfície mais rugosa ainda com nódulos protuberantes separados por estrias reentrantes. Com maior aumento, Figura 5(b), estes nódulos mostram a participação de partículas poliédricas de diamante com evidência de desgaste nos planos coincidentes com a superfície do corpo de prova.



**Figura 5** – Superfície desgastada do corpo de prova do compósito com 30% de diamante incorporado à resina epóxi estequiométrica: (a) aumento de 40x e (b) aumento de 500x.

A análise da Figura 5, em confronto com a Figura 4, indica que os compósitos diamantados apresentam um comportamento bem distinto da resina epóxi pura. Isto é esperado já que as partículas muito mais duras de diamante são as principais responsáveis pelo mecanismo de desgaste ocorrido em contato com o disco de granito.<sup>[3,4]</sup> Este mecanismo será tanto mais efetivo quanto maior for a quantidade de partícula de diamante incorporada ao compósito, o que justifica os resultados mostrados na Figura 3.

## CONCLUSÕES

A resistência à abrasão de compósitos diamantados com matriz epóxi modificada em relação à quantidade de endurecedor, aumenta com a fração de partículas de diamante incorporada na matriz.

Os compósitos com a razão estequiométrica, correspondente a 13% de endurecedor em relação à resina epóxi, apresentaram a maior resistência à abrasão para qualquer quantidade, até 30% em peso de diamante incorporada à matriz.

Sugere-se que a maior resistência à abrasão para 13% de endurecedor seja acentuada pelo efeito térmico que completa as ligações cruzadas da resina epóxi e a torna mais dura que as modificadas com maior percentagem de endurecedor como 15 e 17%, em princípio, com maiores resistência mecânica e tenacidade.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRRJ.

## REFERÊNCIAS

- 1 COES, L. **Abrasives**, Nova York: Springer-Verlag, 1971.
- 2 CACERES, P.G. Effect of microstructure on the abrasive wear properties of infiltrated tungsten alloys. **Mater. Characterization**, v. 49, p. 1-9, 2002.
- 3 KHRUSHOV, M.M. Principles of abrasive wear, **Wear**, v. 28, p. 69-88, 1974.
- 4 LEE, G.Y.; DHARAN, C.K.H.; RITCHIE, R.O. A physically-based abrasive wear model for composite materials. **Wear**, v. 252, p. 322-331, 2002.
- 5 MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M.; MENEZES, G.W. Ageing of the DGEBA/TETA Epoxy System with Off-Stoichiometric Compositions. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p. 415-420, 2003.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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, 2005, Mar de Plata, pp. 1-7.
- 11 MONTEIRO, S.N. ; MENEZES, G.W.; SANCHÉZ, R.J.R.; BOBROVNITCHII, G. S.; SKURY, A.L.D. Technical Characteristics of Diamond Reinforced Epoxy Composites. **Revista Matéria**, v. 10, n. 4, p. 564-570, 2005.
- 12 SKURY, A.L.; BOBROVNITCHII, G.S.; MONTEIRO, S.N. Experimental design methodology applied to study a diamond purification process. **Diamond and Related Mater.**, v. 13, p. 1638-1644, 2004.
- 13 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.
- 14 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Analysis of the fracture morphology of an epoxy system as a function of the resin/hardener ratio, **J. Mater. Sci. Letters**, v. 15, p. 955-958, 1996.
- 15 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.
- 16 MONTEIRO, S.N.; MENEZES, G.W.; SKURY, A.L.D.; LOPES, F.P.D.; RODRIGUEZ, R.J.S.; BOBROVNITCHII, G.S. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas de Compósitos com Partículas de Diamante Dispersas em Matriz Epoxídica Modificada na Razão Resina/Endurecedor. **Revista Matéria**, v. 11, p. 385-394, 2006.