

Influência do ferro sobre a grafitação de diamantes durante a prensagem a quente.

Stênio Cavalier Cabral¹, stenio@uenf.br,
Hellen Cristine Prata de Oliveira¹, hellen@uenf.br,
Luis Carlos Caetano², luis.caetano@e6.com,
Altair Sória Pereira³,
Marcello Filgueira¹, marcello@uenf.br,

¹ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PPGECEM, Grupo de Compósitos e Ferramentas de Materiais de Alta Dureza - GFer, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-620, Campos dos Goytacazes/RJ, Brazil,

² Element Six Ltda, Al. La, 1.304, 13º andar – conj.1.301, Jd. Paulista, 01424-001, São paulo/SP, Brazil,

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Resumo: O ferro é um forte catalisador da grafitação de diamantes. Esta grafitação ocorre principalmente durante o processamento de compósitos - sinterização convencional ou prensagem a quente, e durante as operações de corte. Com o objetivo de evitar ou minimizar este efeito deletério, há uma crescente utilização de diamantes revestidos processados pela metalurgia do pó para ferramentas diamantadas.

Este trabalho estuda a influência do Fe na grafitação do diamante. Após a mistura, a prensagem a quente foi realizada a 35MPa/900°C / 3 minutos – estas são as condições limite de prensagem a quente utilizada na indústria de processamento de ferramentas diamantadas.

Aspectos microestruturais foram observados por MEV e a difusão de Fe no diamante foi estudado por EDS. Grafitação foi analisada por DRX e espectroscopia Raman. Verificou-se que o Fe não ativou a grafitação sobre diamantes, nas condições de prensagem a quente.

Palavras-chave: *Grafitação, Prensagem quente, Diamantes.*

1. INTRODUÇÃO

As ferramentas diamantadas empregadas para o corte de rochas ornamentais são compósitos constituídos de partículas de diamante embebidos numa matriz metálica ligante.

As ferramentas diamantadas são produzidas por metalurgia do pó (MP), técnica de processamento que oferece facilidade na mistura de diferentes pós e, conseqüentemente, possibilita criar novos materiais compósitos com propriedades físicas e mecânicas especiais. Essa técnica compreende duas rotas:

1-Metalurgia do pó convencional

2- Prensagem a quente

A eficiência de diamantes em ferramentas cortantes depende da capacidade da matriz segurar os mesmos, pois a união entre matriz e diamante determina as características microestruturais e o rendimento da ferramenta de corte.

O ligante mais utilizado para a adesão de diamantes em ferramentas impregnadas é o cobalto (Co). Face às flutuações do preço deste metal no mercado mundial (instabilidade), alto custo, problemas ambientais no beneficiamento, e ao fato de que poucos países são detentores de reservas e produção deste metal, pesquisadores, vem desenvolvendo alguns novos ligantes metálicos, com substancial redução do teor de Co, onde tais produtos se baseiam no sistema ferro (Fe) - cobre (Cu), com adição mínima de (Co)-Cobalto.

O grande problema é que o Fe é um forte agente catalítico da transformação reversa do diamante em grafite – grafitação, e durante a sinterização (convencional, ou, por prensagem a quente) este fenômeno pode ocorrer, de forma que a ferramenta sofre redução em desempenho e tempo de vida útil. Filgueira, M. et al (2002).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: pó de Ferro puro, com tamanho médio de partícula 40 μ m (dados do fabricante Metalpó LTDA), e os diamantes da element six (E6), com tamanho médio de cristal cubo-octaedral 425 μ m. Foram utilizados diamantes tipo MBS 960 sem revestimento.

2.1 SINTERIZAÇÃO (PRENSAGEM A QUENTE).

Estas sinterizações foram realizadas na prensa a quente industrial Pyramid, e foi utilizada a condição: 35MPa/900°C/3 minutos, uma vez que estes são os parâmetros designados para a produção industrial. Foram obtidas amostras cilíndricas de diâmetro x altura de 10 x 10 mm, à base de compósito Fe – 10% peso diamante.

2.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL .

As amostras à base de ferro com os cristais de diamante foram analisados via MEV, para a observação da distribuição dos cristais de diamantes na matriz ligante, após ensaios de compressão – superfície de fratura. Foi observada a adesão dos cristais de diamantes na matriz, mediante análise topológica de suas interfaces.

A análise da microestrutura das amostras foram realizadas no microscópio eletrônico shimadzu. Também foi utilizado o espectrômetro de fluorescência por energia dispersiva de raio-X (EDS), visando a determinação qualitativa dos elementos em vários pontos de interesse das amostras, para que se tenha uma indicação das possíveis formações de fases, carbetos.

2.3 AVALIAÇÃO ESTRUTURAL.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca shimadzu, utilizando a radiação Cu-K α . Passo de 0,02°/seg., com varredura $2\theta=20-60^\circ$.

A determinação das características dos espectros de difração e a identificação das fases presentes nas amostras foram, realizadas com o auxílio das fichas JCPDS.

2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para identificação de diferentes fases carbonáceas associadas a diferentes estados de hibridização do carbono, e eventualmente a graus de cristalização distintos para saber se houve a grafitação do diamante após sinterização. O espectrômetro utilizado foi de confecção própria, do instituto de física de Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no laboratório de altas pressões – IF/UFRGS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 FOTOMICROGRAFIAS GERADAS POR MEV.

As figuras 1 e 2 mostram a microestrutura do compósito obtido com diamantes sem recobrimento. Várias informações podem ser extraídas das imagens. Pode-se observar que as superfícies da fratura (ensaios de compressão) exibem diamantes fracamente aderidos a matriz de ferro. Isto pode ser explicado em duas frentes: (1) baixa adesão nos diamantes com a matriz, (2) baixa adesão dos diamantes ao ferro sem a presença dos elementos notadamente consagrados na adesão de diamantes, tais como cobalto e níquel. Estas explicações estão em pleno acordo com as referências Oliveira L.J. et al (2007, 2008). Pode ser visualizado na figura 3, 4 e 5 na análise dos gráficos de EDS que não houve nenhum tipo de reação na interface e nem no diamante, onde pode se verificar que as arestas e vértices bem definidos além das superfícies bem regulares são indícios de que não houve consumo do carbono do diamante pela grafitação ou reação com o ferro, para formar cementita. As partículas de diamante são bem molhadas pela matriz de ferro, o que era de se esperar, pois como já foi mencionado, o ferro puro não é um bom ligante para os diamantes. Várias fendas entre a matriz e os cristais de diamante são observadas. A presença destas fendas é atribuída a dois fatores: a primeira é a retração diferencial do diamante e do ferro. Durante o resfriamento do compósito, os diferentes coeficientes de expansão podem descolar em parte os cristais da matriz. Um outro fator é atribuído à maneira como a superfície para análise foi obtida, ou seja, a deformação por ensaio de compressão. As tensões compressivas deformam

primeiro a matriz de ferro e pouco raramente os cristais de diamante. Tais tensões também podem provocar a soltura mecânica dos cristais da matriz.

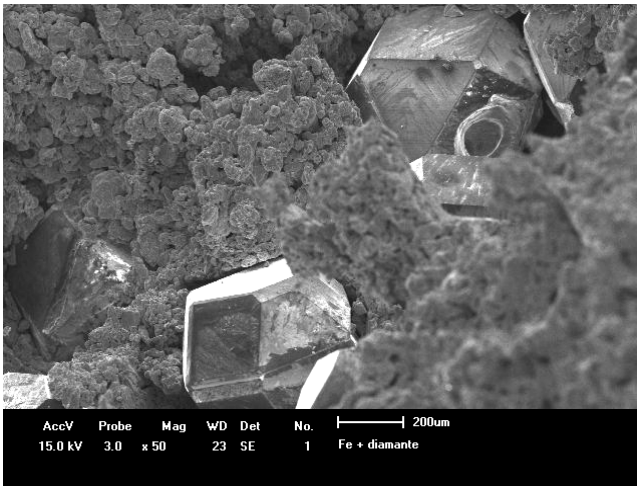


Figura 1 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 50 x.

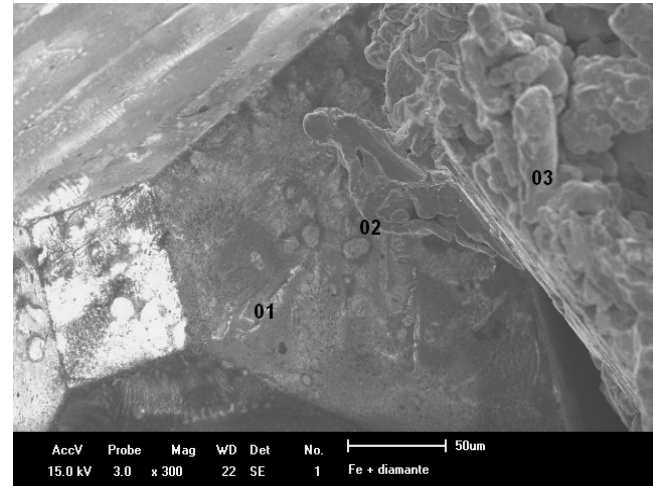
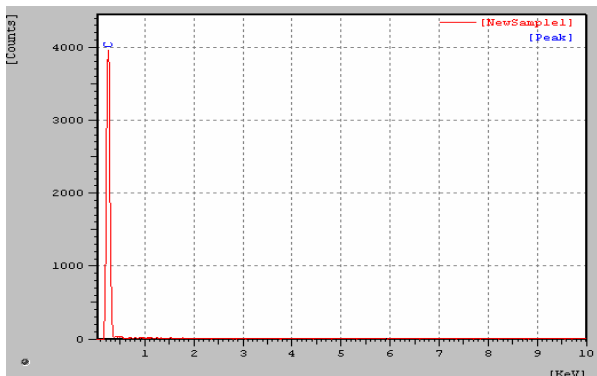
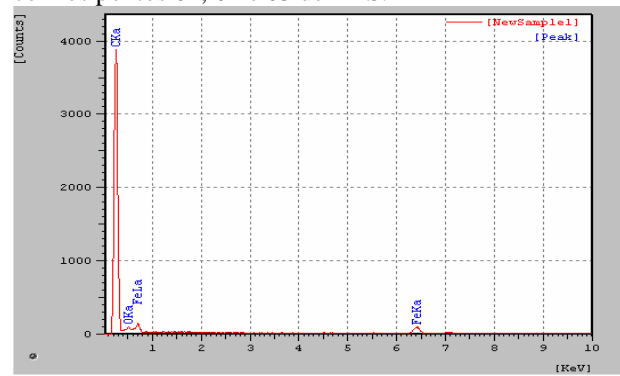


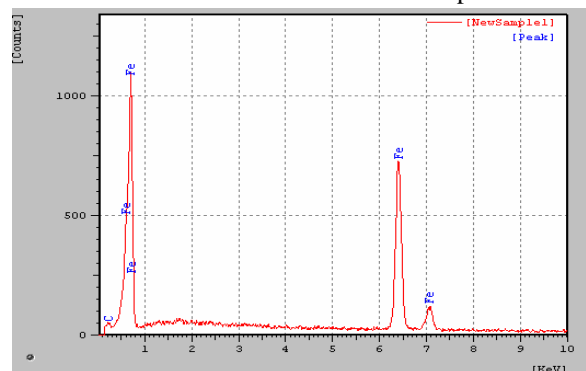
Figura 2 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 300 x com os pontos 01, 02 e 03 de EDS.



Ponto 3 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 01.



Ponto 4 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 02.



Ponto 5 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 03.

3.2 ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.

As figuras 6 e 7 apresentam os difratogramas dos diamantes sob duas diferentes condições: como fornecido antes da prensagem a quente (sem nenhum ataque químico), e a outra atacada quimicamente para liberação do diamante da matriz para detectar se houve ou não algum tipo de grafitização.

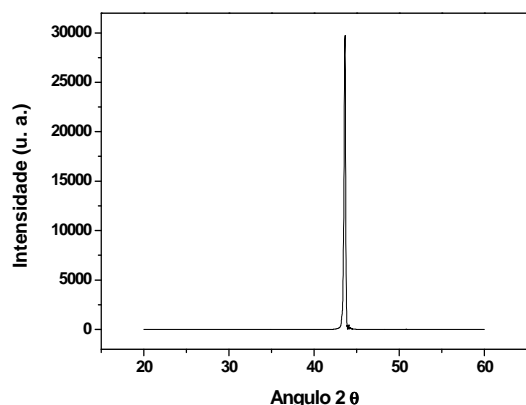


Figura 6 - Difratograma dos cristais de diamantes como recebidos do fabricante.

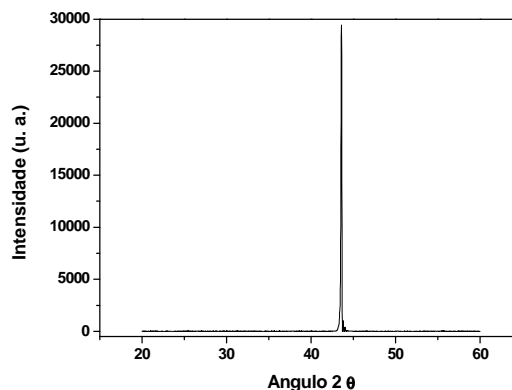


Figura 7 - Difratograma dos cristais de diamantes sem cobertura, após sinterização por prensagem a quente.

Os diamantes sem cobertura como recebido e aqueles prensados a quente e atacados quimicamente apresentaram difratogramas com o pico de carbono no mesmo ponto, tal como ilustrados nas figuras 6 e 7, como também podemos comparar com os trabalhos de Donneta J.D. et al (2000) e Li H.S. et al (2009). Não existem, portanto, indícios de fases residuais presentes, somente sendo observado o pico referente ao carbono, na fase diamante.

Assim a DRX não verificou nenhum indicio de grafitização, onde a margem de erro da DRX é de aproximadamente 3%, portanto se faz necessário a realização de caracterização mais aprofundada para a observação e análise de grafitização – Espectroscopia Raman.

3.3 ANÁLISE DA GRAFITIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.

O estudo do espectrograma Raman tem como objetivo identificar a presença de grafite transformado pela grafitização do diamante. Por esta razão foram selecionadas duas diferentes amostras de diamante: uma amostra de diamante como recebida sem sofrer prensagem a quente; e diamante sem cobertura sinterizado com ferro por prensagem a quente e atacado quimicamente para liberação da matriz. Nas figuras 10 e 13 os espectrogramas revelam, para as amostras, picos referentes ao diamante bem definidos e nada difusos com um número de onda equivalente a 1338 cm^{-1} que pode ser comparado com os trabalhos de Li H.S. et al (2009) onde apresenta que os cristais de diamantes em condições normais tem picos equivalentes a este trabalho. Em comparação com a amostra controle de diamante como recebida, a amostra de diamante retirada da matriz revelou distorções no restante do espectrograma na forma de uma elevação do patamar ao redor do pico do diamante. Este comportamento se deve à presença de materiais metálicos que são resquícios dos tratamentos sofridos. Apesar de tais resquícios, não foi identificado nenhum vestígio de grafitização, a qual manifestaria pelo seu pico característico com número de onda equivalente a aproximadamente 1580 cm^{-1} . Uma única alteração pode ser observada por volta do número de onda equivalente a 650 cm^{-1} , mas este não é identificado, e seguramente não se trata de grafite Zhao J.G. et al (2008).

Nas figuras de 8 e 9 foi analisado por espectroscopia Raman um diamante como recebido, neste pode se notar um único pico distinto de diamante no ponto 1338 cm^{-1} , bem definido e nada difuso. Este pico pode ser utilizado para análises dos pontos distintos da outra amostra, sendo de diamantes sem cobertura.

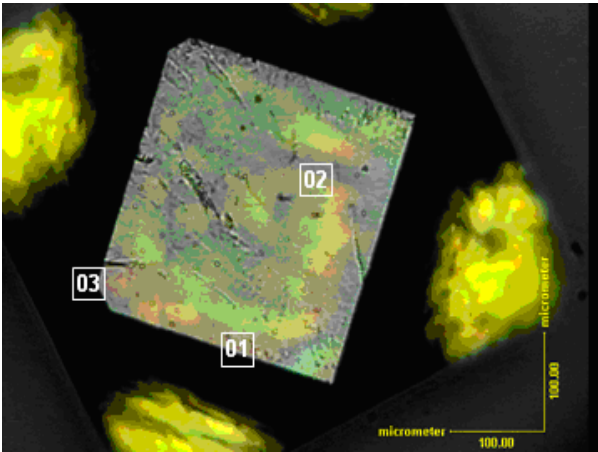


Figura 8 - Pontos 01, 02 e 03 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foram realizadas Espectroscopia Raman.

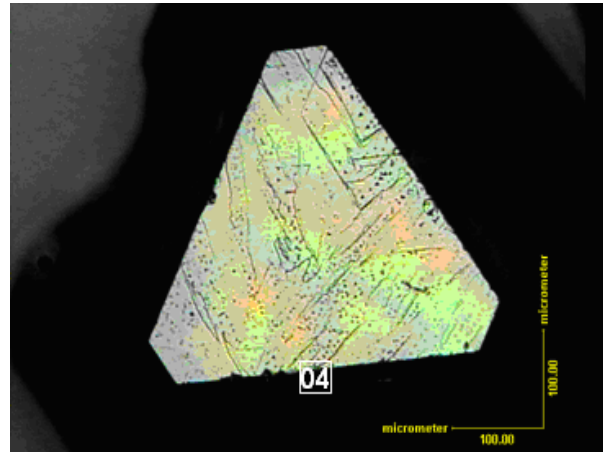


Figura 9 - Ponto 04 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foi realizada Espectroscopia Raman.

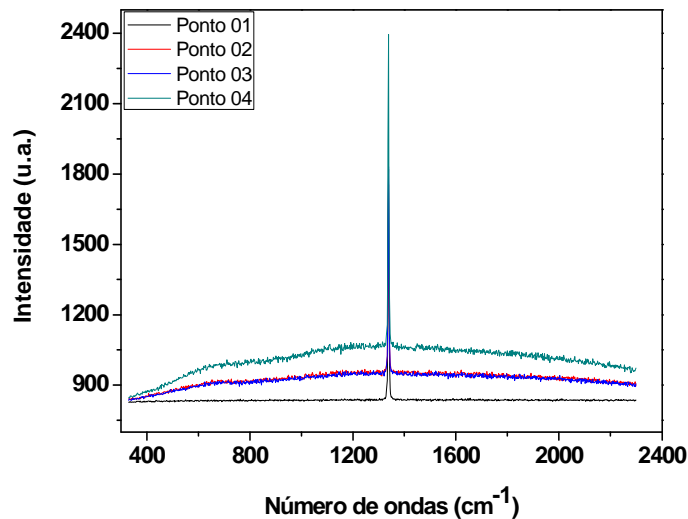


Figura 10 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos na amostra de diamante como fornecido pelo fabricante.

Nas figuras de 11 e 12 pode se notar que não ocorreu nenhum tipo de grafitização nos cristais de diamante sem cobertura e prensados a quente, mas nos gráficos observa-se provavelmente que as irregularidades na superfície dos diamantes, podem ter sido promovidas pelo ataque químico, para a remoção de ferro. Isto pode ser confirmado na figura 13 onde todos os picos estão superpostos.

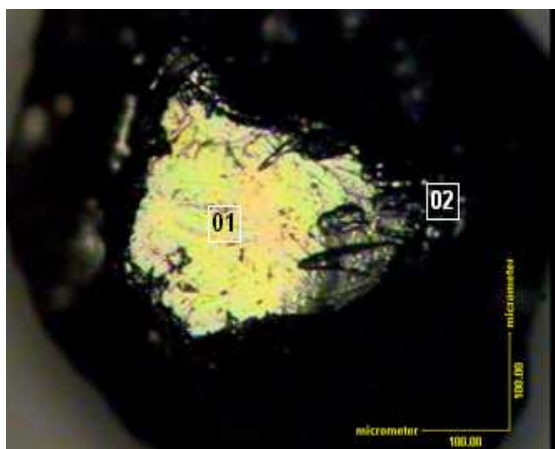


Figura 11 - Pontos 01 e 02 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

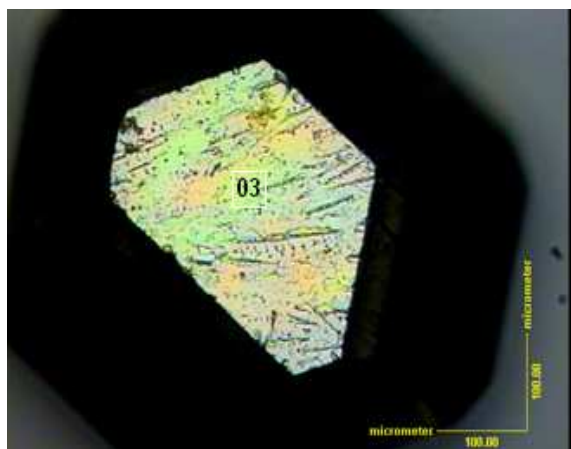


Figura 12 - Ponto 03 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

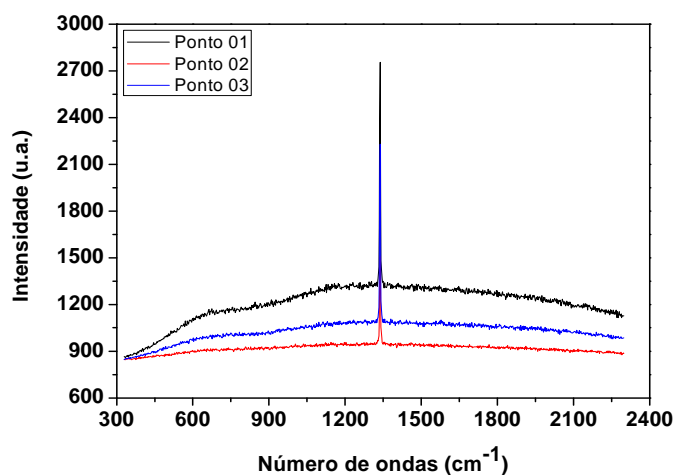


Figura 13 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

4. CONCLUSÕES

As conclusões dos estudos experimentais e da análise dos possíveis processos de grafitação do diamante durante a sinterização de compósitos diamantados em matriz de ferro são listadas a seguir:

- Nas análises dos difratogramas de raios-X, pode-se notar que não ocorreu nenhum tipo de grafitação onde os pontos distintos do difratograma são de formação de diamante;

- Nas análises da superfície dos diamantes por espectroscopia Raman foi possível visualizar que nenhum dos diamantes analisados teve qualquer tipo de grafitação na sinterização apenas um cristal de diamante apresentou uma pequena quantidade de grafitação defeito na fabricação do diamante;

- Nas fotomicrografias geradas por MEV e nos resultados de EDS também foi possível notar que não ocorreu nenhuma forma de interação do carbono do diamante com as ligas de ferro, mostrando assim que não ocorreu nenhum tipo de grafitação devido ao tempo de sinterização das amostras e sua temperatura;

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a bolsa do CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro concedido

6. REFERÊNCIAS

Donneta, J.B., Foussona,E., Delmottec, L., Samirantb, M., Barasb, C., (2000) *13C NMR characterization of nanodiamonds* Acad. Sci. Paris, Serie II, Chimie : Chemistry 3 831–838

Filgueira, M., Pinatti, D.G. (2002). *Processing of Diamond composites by powder metallurgy and rotaly forging*. Master Science Forum 2003; 416-418:228-34.

Li, H.S., Qi, Y.X., Gong, J.H., Wang, M., Li, M.S., (2009) *High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals*Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 564–570

Oliveira L. J. et al (2007). *Processing and Characterization of Impregnated Diamond Cutting Tools Using a Ferrous Metal Matrix*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, v. 25, p. 328-335, 2007.

Oliveira L. J. et al (2008) *Pérolas diamantadas obtidas por metalurgia do pó: Nacionalização da tecnologia* Revista Matéria, v. 13, n. 1, pp. 23 – 32, 2008

Zhao J.G., Li F.Y., Yu R.C., Jin C.Q., (2008) *Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering*. Solid State Communications pp. 1_5 (col. fig: nil)

Influence of iron on the graphitization of diamond during hot pressing.

Stênio Cavalier Cabral¹, stenio@uenf.br,
Hellen Cristine Prata de Oliveira¹, hellen@uenf.br,
Luis Carlos Caetano², luis.caetano@e6.com,
Altair Sória Pereira³,
Marcello Filgueira¹, marcello@uenf.br,

¹ Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PPGECEM, Grupo de Compósitos e Ferramentas de Materiais de Alta Dureza - GFer, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-620, Campos dos Goytacazes/RJ, Brazil,

² Element Six Ltda, Al. La, 1.304, 13º andar – conj.1.301, Jd. Paulista, 01424-001, São paulo/SP, Brazil,

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Abstract: Iron is a strong catalyst for the graphitization of diamonds. This graphitization occurs mainly during the processing of composite materials - conventional sintering or hot pressing, and during cutting operations. In order to avoid or minimize this deleterious effect, there is an increasing use of coated diamonds processed by powder metallurgy for diamond tools.

This work studies the influence of Fe on the graphitization of diamond. After mixing, the hot pressing was performed 35MPa/900 °C / 3 minutes - these are the conditions limit the hot pressing used in the processing industry of diamond tools.

Microstructural features were observed by SEM and the diffusion of Fe in diamond was studied by EDS. Graphitization was analyzed by XRD and Raman spectroscopy. It was found that Fe not activate the graphitization of diamond under the conditions of hot pressing.

Keywords: graphitization, hot pressing, Diamonds.