

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“DANO TÉRMICO EM DIAMANTES: EFEITO PROTETOR DA  
COBERTURA DE TITÂNIO”

**Marcio Carneiro Garcia Rosa**

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Centro de Ciência e Tecnologia – CCT  
Campos dos Goytacazes – RJ  
Julho - 2011

“DANO TÉRMICO EM DIAMANTES: EFEITO PROTETOR DA  
COBERTURA DE TITÂNIO”

MARCIO CARNEIRO GARCIA ROSA

“Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Julho - 2011

“DANO TÉRMICO EM DIAMANTES: EFEITO PROTETOR DA  
COBERTURA DE TITÂNIO”

**MARCIO CARNEIRO GARCIA ROSA**

“Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovado em 25 de julho de 2011

Comissão Examinadora:

---

Prof. Uílame Umbelino Gomes (DSc, Física – UFRN).

---

DSc. Luciano José de Oliveira (DSc., Engenharia de Materiais – UENF)

---

Prof. José Nilson França de Holanda (DSc, Engenharia de Materiais – UENF)

---

Prof. Marcello Filgueira (DSc., Engenharia de Materiais – UENF)

Orientador

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por tantas graças e pela força mental, minha família pelo apoio, aos colegas Cristiane Marinho e Victor Chagas pelo constante auxílio, ao meu orientador Professor Marcello Filgueira pela oportunidade.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	X
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: ASPECTOS GERAIS	3
2.1 Objetivos	3
2.2 Justificativas	4
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 O Diamante	5
3.2 – Oxidação do diamante	6
3.2.1 – Introdução a oxidação dos diamantes	6
3.2.2 – Parâmetros que influenciam na oxidação dos diamantes.	6
3.2.3 – Considerações finais a respeito da oxidação dos diamantes	11
3.3 – Grafitização dos Diamantes	12
3.3.1 – Introdução a grafitização dos diamantes.	12
3.3.2 – Grafitização dos diamantes – Aspecto qualitativo	12
3.3.3 – Grafitização dos diamantes – Aspecto quantitativo	14
3.3.4 – Fatores que influenciam a taxa de grafitização	16
3.4 - Propriedades e características dos cristais de diamantes revestidos	20
3.4.1 Propriedades dos Grãos Revestidos	20
3.4.2 - Características do Revestimento de Diamante	20
3.4.3 Tipos de Revestimento	21
3.4.4 Diamantes Revestidos com Titânio ou Cromo	23
CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais Utilizados	25
4.2 Métodos	25
4.2.1 – Caracterização das amostras antes do tratamento térmico	26
4.2.1.1 – Análise térmica	26

4.2.1.2 – DRX	27
4.2.1.3 – MEV	27
4.2.1.4 – Microanálise	28
4.2.2 – Tratamento térmico	29
4.2.3 – Caracterização das amostras tratadas termicamente.	29
4.2.3.1 – DRX	29
4.2.3.2 – MEV	29
4.2.531 – Microanálise	29
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 – Caracterização das amostras antes da realização do tratamento térmico	31
5.1.1 – Caracterização do diamante sem revestimento antes da realização do tratamento térmico	33
5.1.1.1 – Difração de raios X para amostra sem revestimento não tratada termicamente.	33
5.1.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente	36
5.1.1.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente	37
5.1.2 – Caracterização do diamante com revestimento antes da realização do tratamento térmico	38
5.1.2.1 – Difração de raios X para amostra de diamante com cobertura de titânio não tratada termicamente	39
5.1.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para o diamante com revestimento a base de Ti e não tratado termicamente	43
5.1.2.3 – Mapeamento de superfície por EDS para o diamante com revestimento a base de Ti e não tratado termicamente	44
5.2 – Caracterização das amostras após a realização do tratamento térmico	46

5.2.1 – Caracterização do diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos	46
5.2.1.1 – Difração de raios X para o diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos	46
5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para o diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos	48
5.2.1.3 – Mapeamento de superfície por EDS para o diamante sem cobertura tratado termicamente por 60 minutos a 1200 °C	52
5.2.2 – Caracterização do diamante com revestimento de titânio tratado termicamente por 60 minutos a 1200°C	54
5.2.2.1 – Difração de raios X para amostra com revestimento de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C	54
5.2.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV amostra com revestimento de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C	57
5.2.2.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra com revestimento de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C	58
5.2.3 – Caracterização do diamante sem revestimento e tratado termicamente por 180 minutos a 1200°C	60
5.2.3.1 – Difração de raios X para o diamante sem revestimento e tratado termicamente por 180 minutos a 1200°C	60
5.2.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C	63
5.2.3.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C	65
5.2.4 – Caracterização da amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C	66
5.2.4.1 – Difração de raios X para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C	67
5.2.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra revestida por titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C	69
5.2.4.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra	

revestida com titânio e tratado termicamente por 180 minutos a 1200°C	72
5.2.5 – Caracterização da amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	74
5.2.5.1 – Difração de raios X para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	74
5.2.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	75
5.2.5.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	78
5.2.6 – Caracterização da amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	79
5.2.6.1 – Difração de raios X para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	80
5.2.6.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra revestida com titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	82
5.2.6.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra revestida com titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C	83
5.3 – Considerações finais acerca dos resultados apresentados	85
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS	88



**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 3.1. Variação da taxa de oxidação em função da pressão de oxigênio para três diferentes faces do diamante.	8
Figura 3.2. Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme HFCVD	9
Figura 3.3. Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme MPCVD	9
Figura 3.4. Taxas de perda de peso para grafite, diamante natural e diamante CVD	11
Figura 3.5. Micrografia óptica de superfície {111} grafitizada após o grafite ser removido, mostrando a forma dos sítios onde inicia-se a grafitização.	13
Figura 3.6. Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {110}	15
Figura 3.7. Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {111}	16
Figura 3.8. Grafitização em função da temperatura em pressão de 2 Gpa em amostras de tamanhos de partícula diferentes.	18
Figura 3.9. diamantes aquecidos a 1473K em 2Gpa	19
Figura 3.10 – Revestimento à base de liga de Titânio.	23
Figura 4.1 – Fluxograma do percurso experimental.	24
Figura 5.1. Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivada (DrTGA) para diamante sem cobertura.	31

Figura 5.2. Curva de análise térmica diferencial (DTA) para diamante sem cobertura.	31
Figura 5.3. Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivada (DrTGA) para diamante com cobertura de titânio.	32
Figura 5.4. Curva de análise térmica diferencial (DTA) para diamante cobertura de titânio.	32
Figura 5.5. Difratoograma da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.	33
Figura 5.6. Ficha cristalográfica PDF 79-1467 de carbono forma de diamante cúbico.	35
Figura 5.7. Cristais de diamante sem revestimento, não tratados termicamente.	37
Figura 5.8. Mapeamento de superfície por EDS para diamante sem cobertura não tratado termicamente.	38
Figura 5.9. Difratoograma da amostra de diamante com cobertura a base de Ti não tratada termicamente.	39
Figura 5.10. Ficha cristalográfica PDF 44-1294 de Titânio hexagonal.	41
Figura 5.11. Ficha cristalográfica PDF 29-1361 de (TiO) cúbico.	42
Figura 5.12. Cristais de diamante com revestimento a base de titânio não tratados termicamente.	44
Figura 5.13. Mapeamento se superfície por EDS para diamante com cobertura de titânio não tratado termicamente.	45

Figura 5.14. Difratoograma da amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.	47
Figura 5.15. Morfologia dos diamantes sem revestimento tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	49
Figura 5.16. Morfologia dos diamantes sem revestimento tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	49
Figura 5.17. Sítios de grafitação encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	50
Figura 5.18. Sítios de grafitação em detalhe encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	51
Figura 5.19. Sítios de grafitação em planos preferenciais encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	52
Figura 5.20. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	53
Figura 5.21. Difratoograma da amostra de diamante com cobertura de titânio e tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.	54
Figura 5.22. Ficha cristalográfica PDF 78-1508 para o dióxido de titânio.	56
Figura 5.23. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	58
Figura 5.24. Mapeamento por EDS para amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	59
Figura 5.25. Difratoograma da amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.	61

Figura 5.26. Ficha cristalográfica PDF 50-0927 para o carbono em formato romboédrico.	62
Figura 5.27. Cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos apresentando as marcas em forma de triângulo.	64
Figura 5.28. Detalhe de cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos.	64
Figura 5.29. Cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos.	65
Figura 5.30. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.	66
Figura 5.31. Difratoograma de diamante com cobertura de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.	68
Figura 5.32. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C	69
Figura 5.33. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C	70
Figura 5.34. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C	70
Figura 5.35. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C	71
Figura 5.36. Detalhes de cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C	71

Figura 5.37. Detalhe de cristal de diamante com cobertura a base de titânio tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.	72
Figura 5.38. Mapeamento se superfície por EDS para diamante com cobertura de titânio tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.	73
Figura 5.39. Difratoograma de amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.	75
Figura 5.40. Cristais de diamante sem revestimento tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	76
Figura 5.41. Cristal de diamante sem revestimento tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	77
Figura 5.42. Cristal de diamante sem revestimento tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	77
Figura 5.43. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	79
Figura 5.44. Difratoograma para amostra de diamante com cobertura de Ti tratada termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	80
Figura 5.45. Cristais de diamante com cobertura de titânio tratados Termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	82
Figura 5.46. Cristais de diamante com cobertura de titânio tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C	83
Figura 5.47. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	84

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 3.1 Taxas de oxidação em ( $\times 10^3$ mg/cm <sup>2</sup> -s) de diferentes tipos de diamantes a uma temperatura de 973K e uma pressão de oxigênio de 150 torr.	10
Tabela 3.2 Temperatura e tamanhos de partículas das amostras testadas.	17
Tabela 3.3 – Revestimento de diamantes e suas aplicações típicas.	22
Tabela 4.1. Dados referentes às amostras utilizadas.	25
Tabela 5.1. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.	36
Tabela 5.2. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratados termicamente.	43
Tabela 5.3. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.	48
Tabela 5.4. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.	57
Tabela 5.5. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C.	63
Tabela 5.6. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C.	68
Tabela 5.7. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 360 minutos a 1200 °C.	81

## Resumo

As ferramentas utilizadas em operações de corte e desbaste desempenham um importante papel em diversos ramos industriais, bem como na medicina e odontologia. O uso de serras, brocas e rebolos recobertos com diamante reduziu as despesas com ferramental e o tempo dessas operações. Isso porque as ferramentas tornaram-se mais resistentes ao desgaste e mais eficientes no corte, como consequência de um maior compromisso entre as propriedades de interesse do diamante, como: elevada dureza e tenacidade. Tanto o diamante natural quanto o sintético têm usos industriais, no entanto, o diamante industrial sintético apresenta vantagens em relação ao diamante natural, por ser produzido em grandes quantidades. Além disso, as propriedades do diamante sintético podem ser projetadas para usos específicos. Neste contexto, o diamante sintético representa mais de 90% do uso industrial. Existe um grande interesse na oxidação do diamante por causa do desenvolvimento e da aplicação em dispositivos eletrônicos. A oxidação do diamante e a transição de fase são fenômenos conectados, contudo essa conexão não é bem compreendida. A utilização do diamante na indústria é de grande importância, principalmente em corte e desbaste de materiais rochosos, atividades que podem levar as ferramentas a grandes temperaturas. Devido à grande importância do diamante para a indústria, o estudo da grafitização e oxidação dos mesmos demonstram-se de grande importância para o desenvolvimento tecnológico e científico, uma vez que a grafitização e a oxidação podem tornar-se fatores limitantes para utilização de diamantes em determinadas condições ou para determinadas atividades. Com objetivo de atenuar os danos térmicos citados, pesquisa-se a utilização de diamantes revestidos.

No presente trabalho, tratou-se termicamente diamantes sem revestimento e com revestimento a base de titânio a uma temperatura de 1200 °C e chegou-se a resultados interessantes, pois os estudos culminaram com a descoberta de que os diamantes com revestimento a base de titânio apresentam menores degradações em relação ao diamante sem revestimento, uma vez que constatou-se a formação de uma camada passiva a base de óxidos de titânio na superfície do diamante, estudo este

realizado com auxílio das técnicas de difração de raios – X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

### **Abstract**

The tools used in cutting and thinning operations play an important role in various industries, as well as in medicine and dentistry. The use of saws, drills and grinding wheels coated with diamond cut tooling costs and time of these operations. That's because the tools have become more resistant to wear and more efficient cutting, as a consequence of a greater commitment of interest between the properties of diamond as high hardness and toughness. Both the synthetic and natural diamond have industrial uses, however, the synthetic industrial diamond has advantages compared to natural diamond, being produced in large quantities. In addition, the properties of synthetic diamond can be designed for specific uses. In this context, the synthetic diamond accounts for more than 90% of industrial use. There is great interest in the oxidation of the diamond because of the development and application in electronic devices. The oxidation of the diamond and phase transition phenomena are connected, that connection is not yet well understood. The use of the diamond industry is of great importance, especially in cutting and grinding of rock materials, activities that can take the tools to high temperatures. Due to the great importance of the diamond in the industry, the study of graphitization and oxidation of the same show is of great importance to scientific and technological development, since the graphitization and oxidation can become limiting factors for the use of diamonds in certain conditions or for certain activities. In order to reduce the thermal damage mentioned, search is the use of coated diamonds. In this study, it was thermally uncoated and diamond-coated titanium base at a temperature of 1200° C and came to some interesting results, because the studies led to the discovery that diamond-coated with titanium feature minor degradations compared to the uncoated diamond, since it was found that the formation of a passive layer on the basis of titanium oxides on the surface of the diamond, this



study performed using the techniques of X-ray diffraction - X (XRD), microscopy scanning electron (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS).

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO:**

Tanto a oxidação quanto a grafitização são conseqüências diretas do dano térmico aos diamantes. São mecanismos competitivos que podem acontecer: durante a síntese dos diamantes, durante o processamento da ferramenta diamantada, bem como durante o uso desta.

Existe um grande interesse no estudo da oxidação dos diamantes para o desenvolvimento da aplicação dos mesmos em dispositivos eletrônicos. (Howe, 2002). Devido à grande variedade de condições de trabalho na indústria, inclusive a possibilidade de trabalho em altas temperaturas, a oxidação dos diamantes a altas temperaturas em ambientes normais é prejudicial para suas aplicações (Lee, 2006).

Segundo Sun et al (2000), a grafitização é um problema crítico para utilização de diamantes sintéticos na indústria, uma vez que as propriedades do seu produto de formação se difere muito das do diamante, comprometendo sua utilização na indústria.

Segundo Evans et al (1962), para estudar a grafitização, deve-se tomar muito cuidado para não estar ocorrendo oxidação, uma vez que seus estudos demonstraram que também através da oxidação pode-se formar camadas de carbono na superfície do diamante.

O advento do diamante sintético possibilitou a obtenção de grãos de diamante com diferentes propriedades mecânicas e físicas, modificando-se apenas o processo de síntese. Atualmente, é possível a produção de diamantes sintéticos na escala que abrange desde grãos menores que 3µm a grãos maiores que 3mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica.

Essa diversidade de característica permite que o diamante sintético seja utilizado em uma larga variedade de aplicações abrasivas, como o polimento de cerâmica ou o corte das pedras de granito de alta dureza (Davis *et al.*, 1996).

Sabe-se que utilizações de coberturas em cristais de diamantes contribuem positivamente quando estes cristais são utilizados em ferramentas diamantadas, porém o entendimento dos mecanismos de oxidação e grafitização atuando em diamantes com coberturas não foi encontrado na literatura e certamente podem contribuir para o melhor entendimento de como ferramentas diamantadas podem ser melhoradas com utilização de cristais de diamantes recobertos. Neste trabalho, em específico, propomos o estudo do efeito da cobertura de titânio (Ti) em diamantes, como barreira protetora deste, contra oxidação e / ou grafitização – danos térmicos.

## CAPÍTULO 2: ASPECTOS GERAIS

### 2.1 – Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é estudar a oxidação e grafitação dos diamantes com revestimento de titânio e diamantes sem revestimento, considerando as mesmas condições de temperatura e de tempo e explicar o porquê das diferenças de comportamento de diamantes revestidos em relação aos diamantes comuns, uma vez que tanto durante a síntese dos diamantes, como na fabricação das ferramentas diamantadas e principalmente ao longo do uso das ferramentas, uma temperatura de 1200 °C pode ser facilmente obtida. Este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização microestrutural e estrutural das amostras antes do tratamento térmico através de análise térmica TGA e DTA, DRX, MEV, EDS.
  
- Avaliar o efeito da exposição de diamantes cobertos com titânio a uma temperatura de 1200 °C em diferentes períodos de tempo (60, 180 e 360 minutos) e comparar os efeitos da exposição em relação a diamantes sem cobertura, que serão expostos as mesmas condições de temperatura e tempo;
  
- Realizar a caracterização microestrutural e estrutural das amostras após tratamento térmico através de DRX, MEV, EDS.

## **2.2 – Justificativas:**

Sabe-se pela literatura, que os fenômenos de oxidação e grafitização de diamantes são fatores bastante prejudiciais para ferramentas diamantadas de corte, causando prejuízos financeiros.

Foram encontrados na bibliografia, relatos sobre conexão entre esses fenômenos ainda não totalmente entendidos, e conseqüentemente, possibilidade de haver grafitização com a oxidação.

## CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 – Diamante.

Os diamantes naturais foram supostamente descobertos na Índia vários séculos antes de Cristo, conforme registros de 1714, num garimpo de ouro denominado de São Pedro, córrego do Machado ou Pinheiro, próximo a Diamantina-MG. A partir das descobertas de Diamantina, o Brasil passou a ocupar o primeiro lugar como produtor mundial de diamantes, desbancando a Índia, posição que manteve por cerca de 150 anos. Estima-se, que neste período tenham sido produzidos cerca de 13 milhões de quilates de diamantes de qualidade, isto é equivalente a duas toneladas de gemas (Cassedanne, 1989).

Em 1954, a empresa General Electric conseguiu produzir, comercialmente, diamantes artificiais, sob a forma de pequenos cristais para uso industrial, chegando mesmo, em 1970, a produzir gemas de até 2 quilates. A produção de diamantes destinados ao mercado joalheiro, pela rota tecnológica desenvolvida pela GE, mostrou-se, contudo, economicamente inviável e foi abandonada (Davis, 2003).

O diamante é um dos materiais mais duros conhecidos na natureza, apresentando um dos maiores módulos de Young ( $10.000 \text{ kg/mm}^2$ ) entre todos os materiais. O coeficiente de atrito do diamante é somente 0,05, mais baixo que do teflon e mais baixo entre outros materiais de interesse. Possui uma das mais elevadas condutividade térmica conhecida ( $20 \text{ W/cm.K}$ ), valor cinco vezes superior ao do cobre (Davis, 1992). Mesmo assim, sua condutividade térmica aumentaria cinco vezes mais se o diamante for crescido com carbono isotopicamente puro, diminuindo o espalhamento dos fônons pelos isótopos diferentes (Seitz, 1989).

Este material possui também afinidade eletrônica negativa (NEA), isto é, nenhuma ou baixa energia é necessária para extrair elétrons da superfície do diamante em um ambiente de vácuo. As propriedades óticas mais importantes são: índice apropriado de refração (2,47) e um pequeno coeficiente de absorção da luz, desde o infravermelho até a região do ultravioleta (Davis, 1992).

O diamante não reage com ácidos comuns mesmo em temperaturas elevadas (Field, 1979). Tratado por uma mistura de limpeza de ácido crômico quente ou por uma mistura de ácidos sulfúricos e nítricos, a grafite oxida lentamente, enquanto o diamante permanece quimicamente inerte. Entretanto, o diamante oxida prontamente em altas temperaturas em uma atmosfera de oxigênio e de ar. Também, os hidróxidos derretidos, os sais dos oxiácidos, e alguns metais (Fe, Ni, Co etc.) têm um efeito corrosivo no diamante. Em temperaturas acima de 870 K, o diamante reage com vapor de água e  $\text{CO}_2$  (Field, 1979).

### **3.2 – Oxidação do diamante.**

#### **3.2.1 – Introdução a oxidação dos diamantes.**

Existe um grande interesse no estudo da oxidação dos diamantes para o desenvolvimento da aplicação dos mesmos em dispositivos eletrônicos. (Howe, 2002). Devido à grande variedade de condições de trabalho na indústria, inclusive a possibilidade de trabalho em altas temperaturas, a oxidação dos diamantes a altas temperaturas em ambientes normais é prejudicial para suas aplicações (Lee, 2006).

Como já bem conhecido e bastante divulgado na literatura, a reação do carbono hibridizado em  $\text{sp}^3$  com o oxigênio, forma os produtos gasosos CO e  $\text{CO}_2$  (Howe, 2002).

A oxidação do diamante promove mudanças em diversas propriedades, tais como: reatividade química, condutividade elétrica, condutividade térmica, resistência a compressão (John, 2002).

#### **3.2.2 – Parâmetros que influenciam na oxidação dos diamantes.**

##### **a) Influência da temperatura e teor de oxigênio.**

Howe (2001) cita a temperatura e quantidade de oxigênio que cobre a superfície do diamante, como os fatores mais influentes para oxidação dos mesmos. Através de experimentos e modelo computacional, variando o teor de

oxigênio e temperatura de exposição dos diamantes, chegou-se as seguintes conclusões:

- Temperatura entre 973 K e 1773 K e 0% de oxigênio.

O principal efeito foi mudança da natureza do estado híbrido de sp<sup>3</sup> para sp<sup>2</sup>, caracterizadas pela mudança de fase (grafitização).

- Temperaturas próximas a 973 K e baixa concentração de oxigênio – abaixo de 20%.

O diamante se converte para carbono amorfo hibridizado em sp<sup>2</sup> primeiramente, entretanto, a oxidação do carbono ocorre, resultando nos produtos gasosos CO e CO<sub>2</sub>.

- Temperaturas próximas a 773 K e alta concentração de oxigênio – acima de 50%.

O diamante se converte para carbono amorfo hibridizado em sp<sup>3</sup> primeiramente, entretanto, a oxidação do carbono ocorre, resultando nos produtos gasosos CO e CO<sub>2</sub>. (Howe, 2001).

#### **b) Influência da direção cristalográfica do diamante.**

Evans et al(1962) mostrou os efeitos da oxidação na produção de camadas de grafite na superfície de diamantes. Avaliou-se a taxa de oxidação de diamantes aquecidos entre 970 a 1270 K em atmosferas contendo oxigênio a uma pressão entre 0,06 e 0,5 torr. Segundo os resultados, o plano {111} foi o que apresentou maior taxa de oxidação, seguido pelo plano {110}, com o plano {100} sendo o que apresentou menor taxa de oxidação, conforme indicado na figura 3.1.



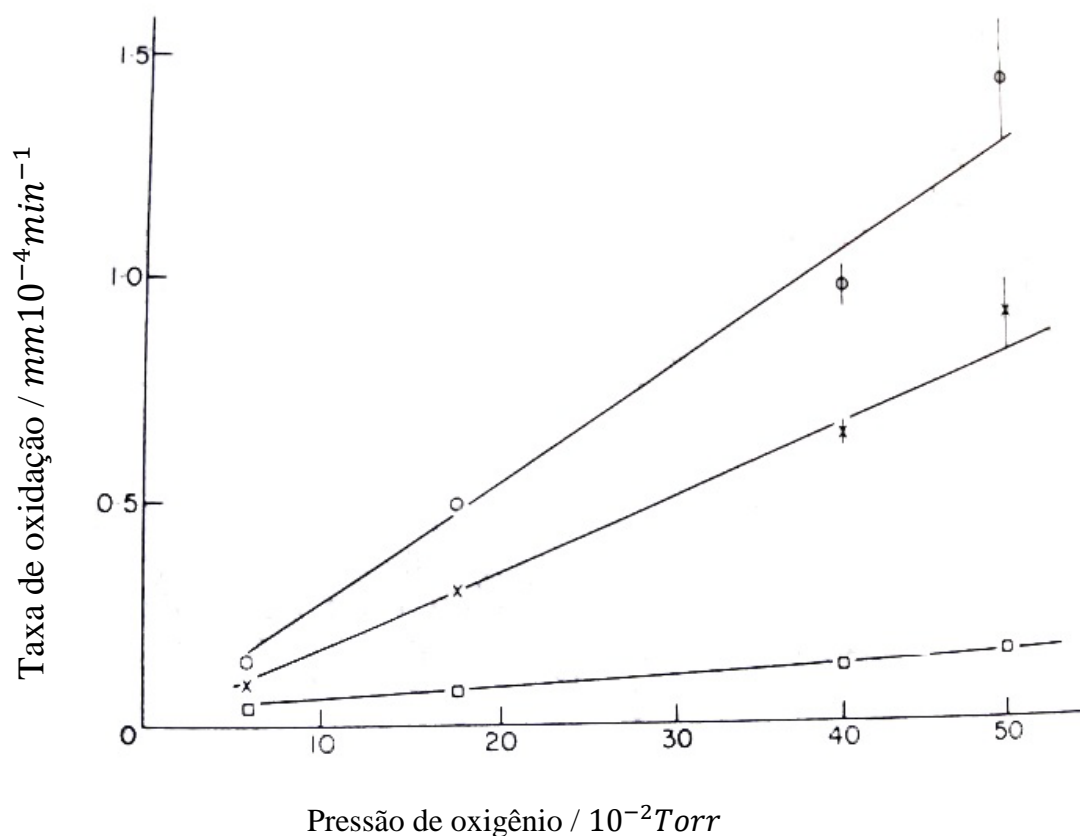


Figura 3.1. Variação da taxa de oxidação em função da pressão de oxigênio para três diferentes faces do diamante. 0-0 {111}, x-x {110}, □-□ {100} (Evans et al, 1962)

Em adição, relata-se que a aparência das superfícies após a oxidação foi bem interessante. A 970 K as faces {111} e {110} foram cobertas com uma cinzenta camada de carbono enquanto a face {100} estava limpa. Em temperaturas acima de 1120 K todas as três faces foram cobertas com camada de carbono.

### c) Influência quanto ao tipo de diamante (natural / industrial).

Tankala (1990) avaliou o comportamento da oxidação de filmes de diamantes obtidos via deposição química a vapor assistido por filamento a quente (HFCVD), diamantes naturais e filmes de diamante obtidos por deposição química a vapor assistida por microondas de plasma (MPCVD). Foi utilizada análise termogravimétrica para avaliar a perda de peso e,

conseqüentemente a taxa de oxidação dos filmes em temperaturas de até 1073K no ar.

As figuras 3.2 e 3.3 mostram as perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para os filmes HFCVD e MPCVD. A inclinação das retas indica a taxa de oxidação da respectiva amostra. Comparativamente os filmes MPCVD apresentam maiores perdas de peso com o tempo.

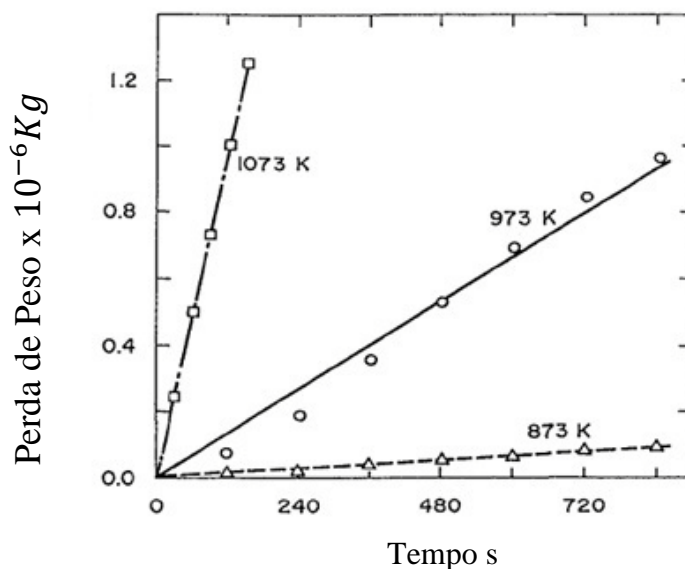


Figura 3.2. Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme HFCVD (Tankala, 1990).

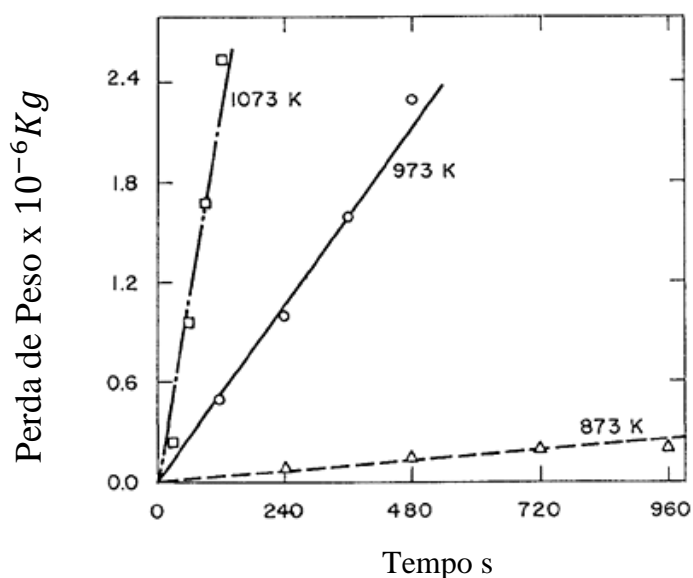


Figura 3.3. Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme MPCVD (Tankala, 1990).

A tabela 3.1 apresenta as taxas de oxidação ( $\times 10^3$  mg/cm<sup>2</sup>-s) de diferentes tipos de diamantes a uma temperatura de 973K, para uma pressão de oxigênio de 150 torr.

Tabela 3.1 Taxas de oxidação em ( $\times 10^{-3}$  mg/cm<sup>2</sup>-s) de diferentes tipos de diamantes a uma temperatura de 973K e uma pressão de oxigênio de 150 torr (Tankala, 1990).

Tipo de diamante	Taxa de oxidação ( $\times 10^{-3}$ mg/cm <sup>2</sup> -s)
Filme HFCVD	0,356
Filme MPCVD	0,879
Diamante natural {111}	2,38
Diamante natural {100}	0,167

Através de curvas de Arrhenius calculou as respectivas energias de ativação dos filmes HFCVD e MPCVD, obtendo os valores 35.6 e 37.8 kcal / mol. A similaridade entre os valores pode indicar similaridade no tipo de oxidação dos filmes (Tankala, 1990).

#### **d) Influência dos defeitos, impurezas e regiões de maior energia (contornos de grão).**

Joshi (1989) estudou a oxidação de diamantes fabricados pela técnica CVD em ar a pressão atmosférica, e a natureza da extensão da oxidação foi determinada por microscopia eletrônica de varredura MEV. Subseqüentemente, as taxas de oxidação foram determinadas usando um equipamento Perkin-Elmer TGA 7 em oxigênio de alta pureza, pressão atmosférica com uma vazão de 30 centímetros cúbicos por minuto. A perda de peso em função da oxidação foi avaliada para o diamante CVD, diamante natural e grafite.

A figura 3.4 mostra a perda de peso do grafite, diamante natural e diamante CVD em função da temperatura de tratamento. Mais uma vez, explica-se, que os estágios iniciais de oxidação ocorrem em regiões de maior energia, o que é coerente com a maior perda de peso do grafite em relação ao diamante.

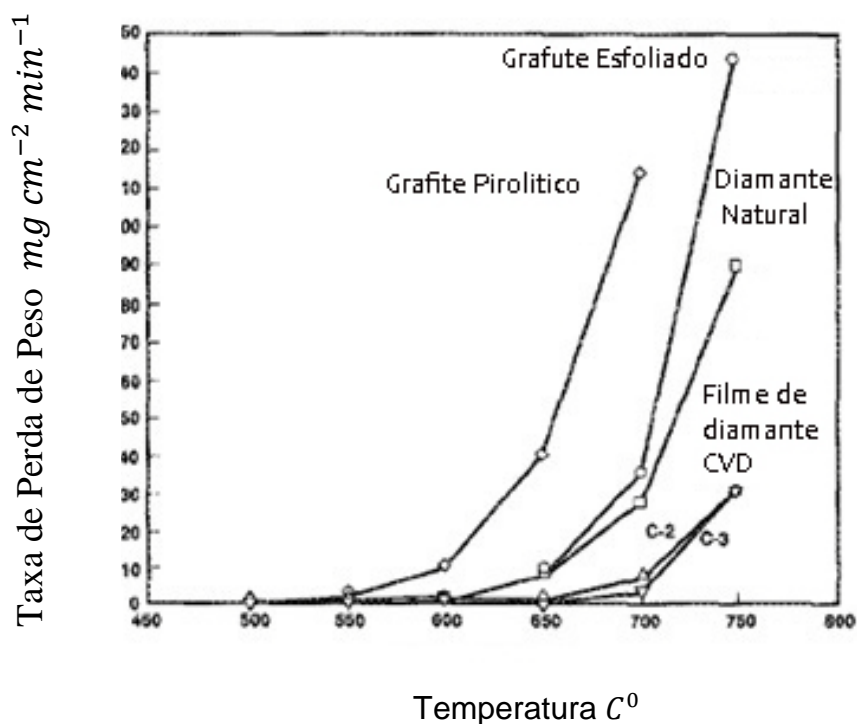


Figura 3.4. Taxas de perda de peso para grafite, diamante natural e diamante CVD em função da Temperatura (Joshi, 1989).

### 3.2.3 – Considerações finais a respeito da oxidação dos diamantes.

Segundo Evans et al (1962), para estudar a grafitação, deve-se tomar muito cuidado para não estar ocorrendo oxidação, uma vez que seus estudos demonstraram que também através da oxidação, pode-se formar camadas de carbono na superfície do diamante.

Oxidação dos diamantes e mudanças de fase são fenômenos conectados e ainda não totalmente compreendidos (Howe, 2001).

Devido à grande conexão entre os fenômenos, faz-se necessária uma explanação a respeito da grafitação dos diamantes.

### **3.3 – Grafitização dos Diamantes.**

#### **3.3.1 – Introdução a grafitização dos diamantes.**

Segundo Sun et al (2000), a grafitização é um problema crítico para utilização de diamantes sintéticos na indústria, uma vez as propriedades do seu produto de formação se difere muito das do diamante, comprometendo sua utilização na indústria.

É de total conhecimento que o diamante é uma forma alotrópica metaestável do carbono em temperaturas ambiente. A estrutura do carbono permanece na forma de diamante a baixas temperaturas devido a dificuldade cinética em se reorganizar na estrutura do carbono (estável). Com o incremento da temperatura, tal dificuldade gradualmente tende a desaparecer (Shao, 2003).

#### **3.3.2 – Grafitização dos diamantes – Aspecto qualitativo.**

Howes (1962) usou em seus experimentos diamantes octaédricos, expondo-os em vácuo  $5 \times 10^{-6}$  torr a temperatura de 1700K por 20 horas, e 1900 K por 5 horas, não sendo detectado grafite em posterior exame via microscópio óptico. A 2000K foi detectado grafite após 15 minutos. Seus experimentos comprovaram que o incremento da temperatura leva a grafitização em tempos cada vez menores.

Segundo Howes (1962), a grafitização não é iniciada por toda superfície e sim em pequenos sítios, ocorrendo a propagação a partir dos mesmos para formar três regiões propulsoras em formato de lâmina estiradas nas três direções  $\langle 112 \rangle$  do plano octaédrico, como indicado na figura 3.5.

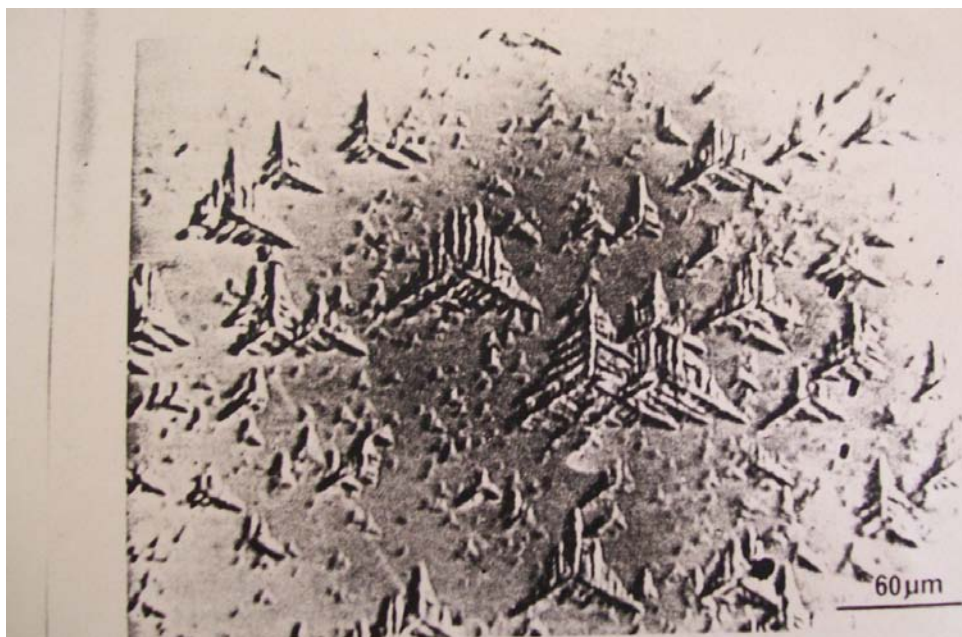


Figura 3.5. Micrografia óptica de superfície  $\{111\}$  grafitizada após o grafite ser removido, mostrando a forma dos sítios onde inicia-se a grafitização.(Howes, 1962).

Evans et al. (1964). Grafitizaram finos diamantes fragmentados em temperaturas entre 1800 e 2200 K e vácuo de  $10^{-6}$  torr e examinaram posteriormente com microscopia eletrônica de transmissão. Não houve grafitização devido à oxidação. A temperatura mais baixa que a grafitização pode ser detectada após 45 minutos de tratamento foi 1800 K, sendo uma grafitização mais consistente observada a 1900K. Sugere-se que o subsequente crescimento de grão de cristais de grafite ocorreu após um processo inicial de grafitização. A principal diferença entre a formação de cristais de grafite pela grafitização do diamante e sua formação por aquecimento de filmes de carbono em substrato de diamante é que no processo de grafitização, todo átomo de carbono descolado da superfície do diamante, está em algum momento em íntimo contato com a superfície do diamante, enquanto uma proporção pequena de átomos em filmes CVD estão em contato. Dessa forma, ocorre um crescimento epitaxial de cristais de grafite na superfície dos diamantes. Com o aumento da quantidade de grafitização, existem duas razões para a grande faixa de orientação dos eixos c observados: a primeira a interface da superfície do diamante torna-se mais rude e os cristais se orientam perpendicularmente a essa superfície do diamante, a segunda

razão seria a formação de novos cristais na superfície do diamante pressionando os cristais formados previamente e dessa forma mudam suas orientações (Evans et al 1964).

### 3.3.3 – Grafitização dos diamantes – Aspecto quantitativo.

Evans (1979) mostra que o número de sítios ativos disponíveis para a grafitização, aumenta com o tempo até que toda superfície satura-se com a quantidade de sítios ativos devido ao encontro das regiões grafitizadas. Foram aquecidos diamantes octaédricos em uma faixa de temperatura de 2150 a 2300 K para obter taxas de grafitização a diferentes temperaturas. Devido ao aquecimento, o diamante octaédrico rapidamente transforma-se em dodecaédricos ligados por superfícies {110}. Por isso foi possível medir as taxas de grafitização das superfícies {110} em várias temperaturas. A taxa de grafitização pode ser expressa por:

$$\frac{dx}{dt} = C e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (\text{eq. 01})$$

Onde R é a constante do gás, E é energia de ativação a zero de pressão e C é uma constante, caso a densidade da superfície onde localizam-se os sítios ativos permaneça constante.

A figura 3.6 mostra uma curva de arrhenius para a taxa de grafitização da superfície {110}. A linearidade do gráfico indica ser razoável interpretar a grafitização em função da energia de ativação do processo (Evans, 1979).

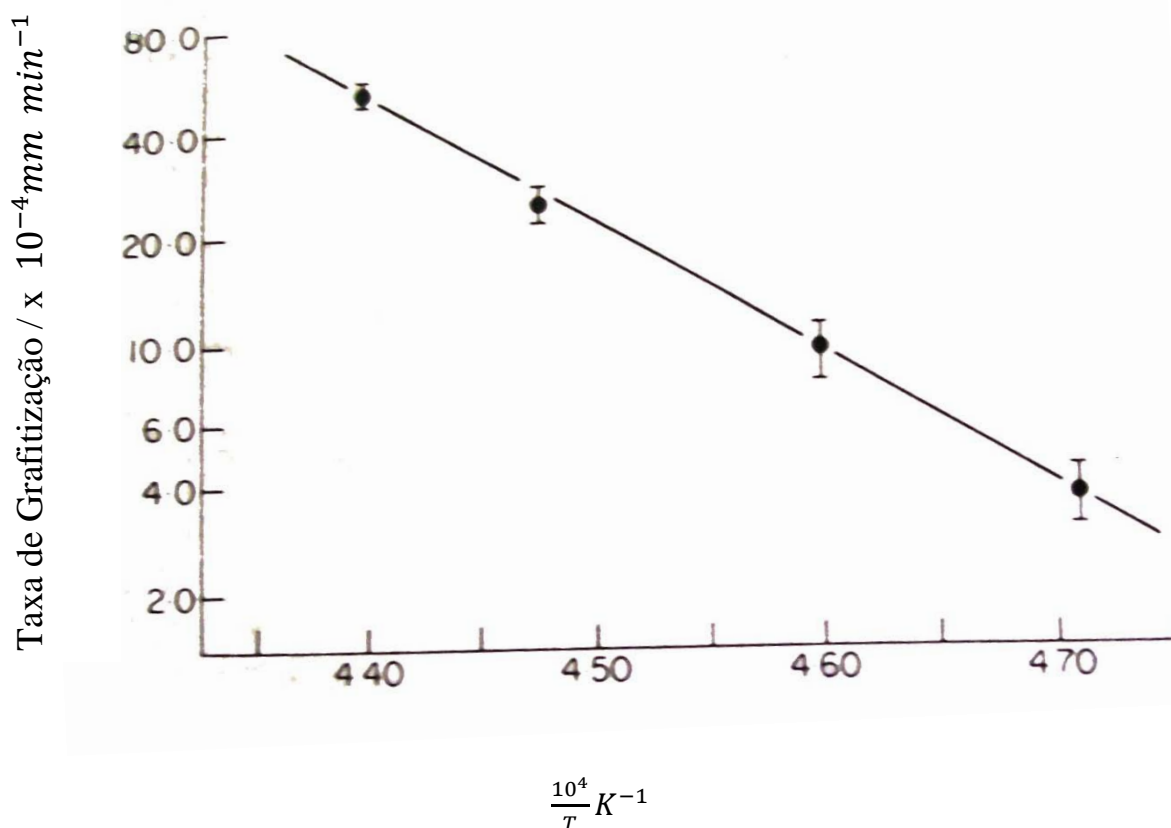


Figura 3.6. Curva de arrhenius para taxa de grafitação da superfície {110}. R é proporcional a perda de massa por unidade de área e tempo (Evans, 1979).

Durante a conversão octaédrica em dodecaédrica não havia evidência para formação na superfície {100}. Entretanto, pode ser mensurado que a taxa de grafitação da superfície {100} seria muito mais lenta que a superfície {110}. A confirmação foi obtida aquecendo um diamante com quatro superfícies {110} e duas {100} a 2140K por 5 minutos.

Uma outra amostra contendo largas superfícies {111} foi aquecida em temperaturas entre 2150 e 2300K e o grau de grafitação foi medido por mudanças de densidade da amostra. A figura 3.7 indica a taxa de grafitação (Evans 1979).



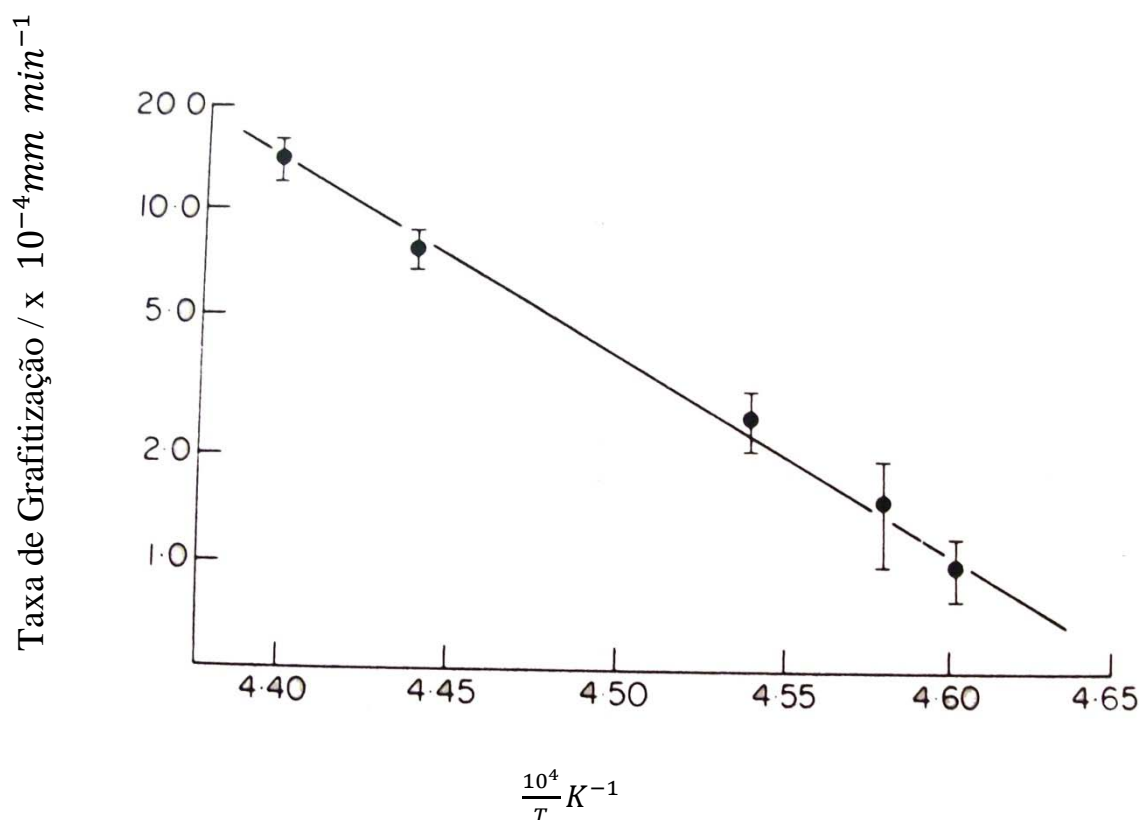


Figura 3.7. Curva de arrhenius para taxa de grafitação da superfície {111}. R é proporcional a perda de peso por unidade de área e tempo (Evans, 1979).

### 3.3.4 – Fatores que influenciam a taxa de grafitação.

#### a) Temperatura x tempo.

Mostrou-se que a temperatura e o tempo de aquecimento são os parâmetros principais para se obter ou não grafitação em diamantes.

#### b) Ambiente da amostra.

Mostrou-se também ao longo desse trabalho que a presença de oxigênio tende a favorecer a oxidação, já em vácuo, a grafitação depende de vários outros parâmetros.

#### c) Dependência da superfície cristalográfica.

Evans et al (1978) mostrou que a influência dos aspectos cristalográficos na grafitação de diamantes naturais na presença de oxigênio. Foi concluído que a grafitação da superfície {100} inicia-se a 1120K, enquanto

que as superfícies {111} e {110} inicia-se a 970K. Acima de 1300K as taxas de grafitação tornam-se iguais.

Através do que foi apresentado ao longo da grafitação quantitativa dos diamantes pode-se concluir que superfícies {111} e {110} possuem maior afinidade a grafitação em relação à superfície {100}.

#### **d) Dependência da pressão.**

Pantea et al (2001) mostrou significantes diferenças no mecanismo de grafitação de diamantes a baixas pressões (0,1 GPa) e altas pressões (2 GPa). Foram testados diamantes sintético com faces {111} e {100} e diamante natural {111}. Em baixas pressões o processo de grafitação das superfícies {111} e {100} são iniciados em regiões próximas a superfícies defeituosas em temperaturas em torno de 1770 K. A 2 GPa a grafitação das superfícies {100} iniciou-se em 1870 K e a 1 GPa a 1800K.

Evans (1979) relata que a taxa de grafitação pode ser reduzida com o incremento da pressão.

#### **e) Dependência do tamanho da partícula do diamante grafitado.**

Quian et al (2004) mostrou a forte dependência entre o tamanho da partícula e as taxas de grafitação. Foram testadas nano, sub-micro e micro partículas. A tabela 3.2 apresenta as temperaturas os respectivos tamanhos de partícula testados.

Tabela 3.2 Temperatura e tamanhos de partículas das amostras testadas  
(Quian et al, 2004).

Tamanho	T1(K)	T2(K)	T3(K)	T4(K)	T5(K)	T6(K)	T7(K)
5nm	973	1073	1173	1273	1373	1473	
50 nm		1073	1173	1273	1373	1473	
250 nm		1073	1173	1273	1373	1473	
30-40 $\mu$ m		1073		1273	1373	1473	1673

O resultado das taxas de grafitação obtidas é mostrado na figura 3.8.

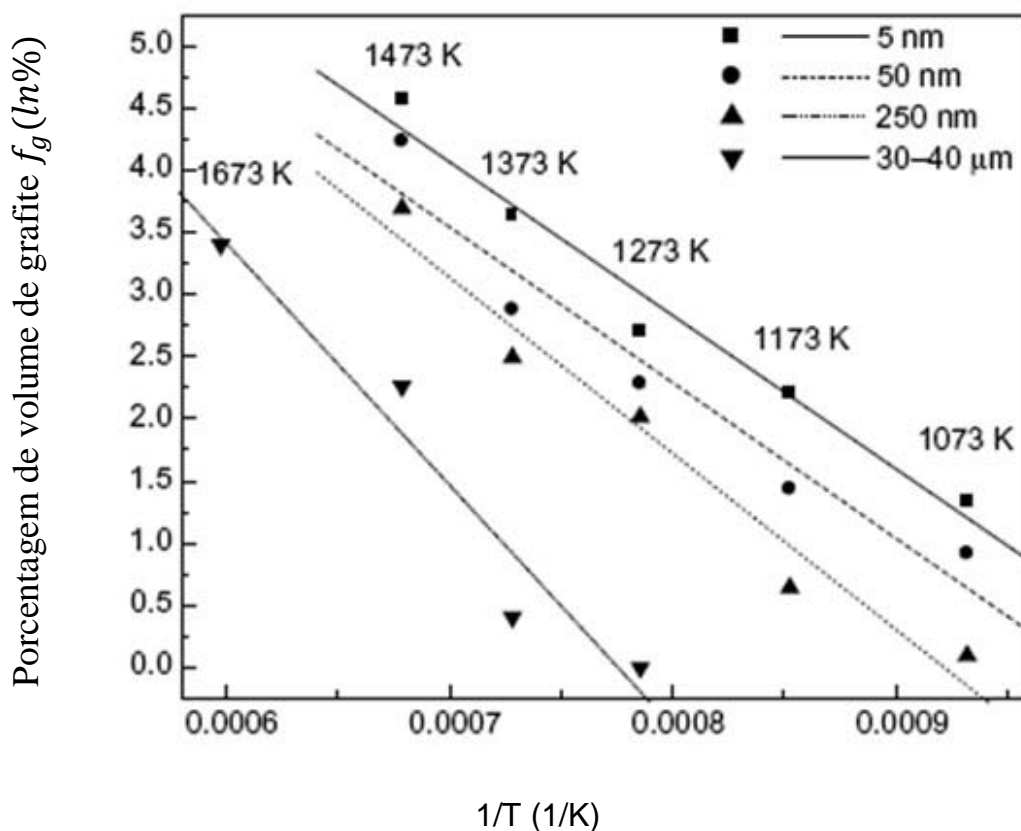


Figura 3.8. Grafitação em função da temperatura em pressão de 2 GPa em amostras de tamanhos de partícula diferentes ■—5 nm, ●—50 nm, ▲—250 nm, ▼—30–40  $\mu\text{m}$ . (Quian et al, 2004).

Concluiu-se que um menor tamanho de partícula apresenta uma grafitação mais pronunciada. Tal situação aparenta ocorrer porque a energia de ativação para as maiores partículas é substancialmente maior. A dependência da energia de ativação e tamanho dos cristais pode ser explicada em termos da área de superfície específica. A figura 3.9 mostra imagens de diamantes aquecidos a 1473K em 2GPa com diferentes tamanhos de partículas, sugerindo uma grafitação mais pronunciada em menores tamanhos. (Quian et al, 2004).

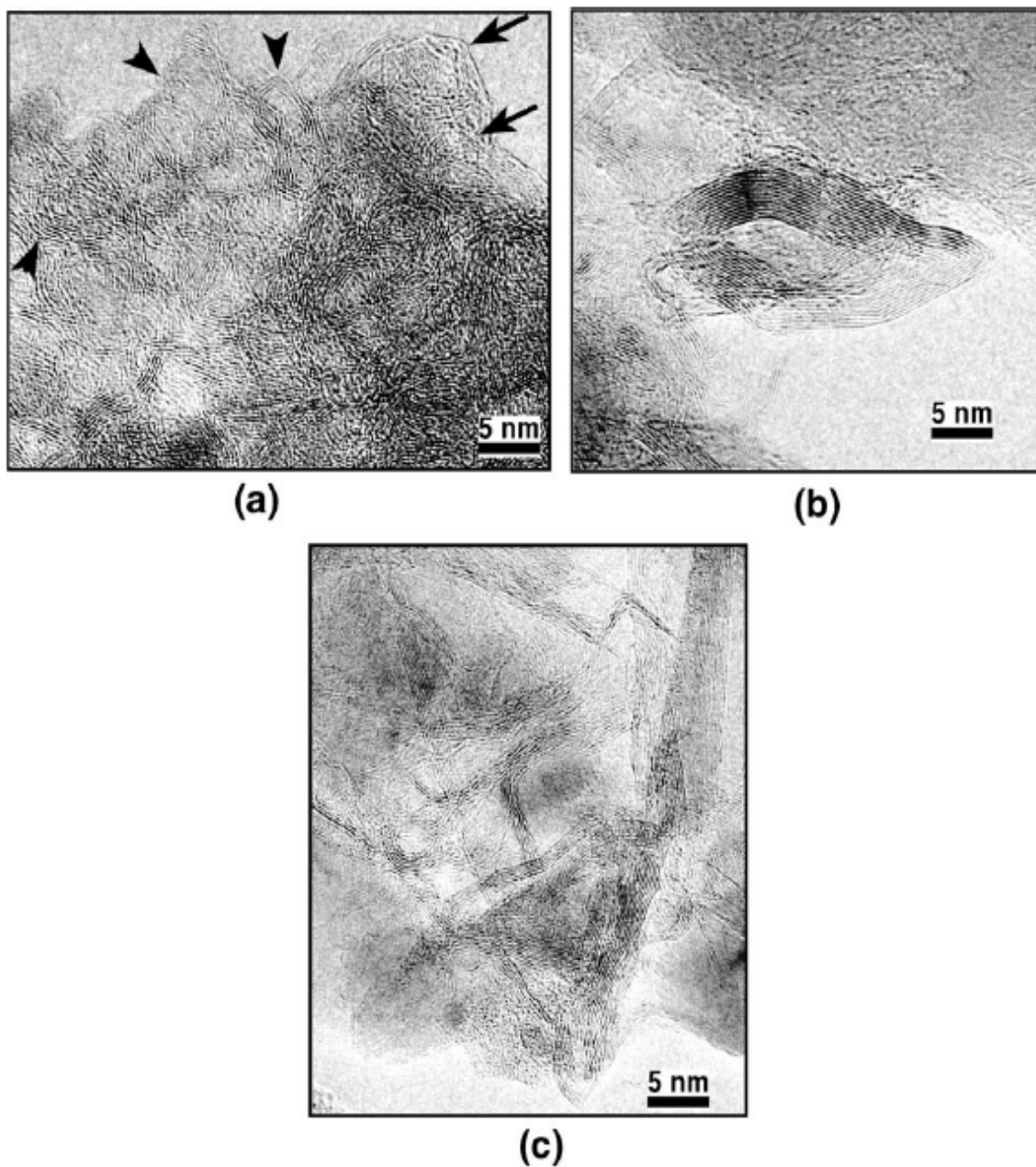


Figura 3.9. diamantes aquecidos a 1473K em 2GPa (a) nanodiamante (5 nm), (b) nanodiamante(50 nm) and (c) submicron diamante(250 nm). (Quian et al, 2004).

### **3.4 - Propriedades e características dos cristais de diamantes revestidos.**

#### **3.4.1 Propriedades dos Grãos Revestidos.**

O advento do diamante sintético possibilitou a obtenção de grãos de diamante com diferentes propriedades mecânicas e físicas, modificando-se apenas o processo de síntese. Atualmente, é possível a produção de diamantes sintéticos na escala que abrange desde grãos menores que 3  $\mu\text{m}$  a grãos maiores que 3mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica. Essa diversidade de característica permite que o diamante sintético seja utilizado em uma larga variedade de aplicações abrasivas, como o polimento de cerâmica ou o corte das pedras de granito de alta dureza (Davis *et al.*, 1996).

Sabe-se que as coberturas aumentam a adesão entre diamantes e matrizes metálicas durante o processamento de ferramentas diamantadas, o que já foi estudado via ensaios de desgaste de compósitos diamantados (Oliveira, 2005).

A qualidade do revestimento tem grandes efeitos sobre as propriedades do diamante. Assim, é necessário controlar o processo de revestimento e usar corretamente os grãos revestidos. É sabido que o diamante puro é um material isolante, mas que se transforma em condutor após ser revestido por revestimentos condutores. A condutibilidade é determinada principalmente pelas propriedades do revestimento (Zang, *et al.*, 2003).

#### **3.4.2 - Características do Revestimento de Diamante.**

Durante os anos 90, revestimentos finos de metal foram desenvolvidos para atender a demanda das indústrias para a melhoria da retenção do cristal e estender a vida das ferramentas (Jakobuss, 2000). As características de revestimento dos cristais são muito importantes para otimizar a retenção, e consequentemente aumentar a produtividade, salvando custos (Oliveira, 2005). Os diamantes revestidos são utilizados para melhorar o desempenho de serras, ferramentas de perfuração e outras.

A interface tem uma influência significativa sobre as propriedades térmicas e o desempenho de ciclos térmicos. A baixa resistência de contato térmico (RCT) é necessária para aproveitar a alta condutividade térmica do material da matriz metálica. Ao mesmo tempo, uma boa ligação mecânica é necessária para explorar a baixa expansão térmica do diamante e da matriz, e assegurar a estabilidade a longo prazo de propriedades térmicas durante o ciclo térmico. Basicamente existem duas possibilidades para adaptar a interface em um material compósito que é produzido por um processo de metalurgia do pó, através de uma modificação do material da matriz ou uma modificação da superfície do material de reforço com um tratamento, por exemplo, oxidação ou tratamento térmico, ou aplicação de um revestimento constituído por um elemento ativo formador de carbetos que pode ser aplicado por diferentes processos de revestimento (Neubauer *et al.*, 2009).

### **3.4.3 Tipos de Revestimento.**

Os grãos de diamante devem ser encaixados em uma ligação quando utilizados em ferramentas. O contato e adesão é um fator importante para governar o desempenho e a vida das ferramentas. Devido a inércia química do diamante, é muito difícil que as partículas de diamante fiquem fortemente aderidas com a matriz metálica. As partículas de diamante são arrancadas da matriz quando são submetidas à força de corte (Wang *et al.*, 2001).

Os tipos de revestimentos mais utilizados para cobertura de diamante são: Níquel, Cobalto, Titânio, cromo, ferro, tungstênio, ligas entre outros (Xu *et al.*, 2007). Como pode ser visto na tabela 3.3 os revestimentos mais utilizados e suas aplicações típicas.

Tabela 3.3 – Revestimento de diamantes e suas aplicações típicas (Diamond Innovations, 2004).

Revestimento	Matriz ligante	Aplicações Típicas
Ti – à base de Titânio	Cobalto, Ferro e Bronze	Arredondamento da borda do vidro automotivo, vidro, ferrite, brunimento, ferramenta de corte de rochas ornamentais, corte do “Waffer” de Silício
Ni – à base de Níquel	Resina e Bronze	Retificação de carbetos e aço, ferramenta de corte de cerâmica e brunimento
SB	Resina e Bronze	Aplicações de corte em liga de resina e de bronze para carbetos, cerâmica e retificação de rocha ornamental e vidro

### 3.4.4 Diamantes Revestidos com Titânio ou Cromo.

Revestindo o diamante com uma fina camada de Titânio ou cromo consegue-se alta efetividade no fortalecimento da ligação entre o diamante e sua matriz e um aumento na resistência ao ataque químico. Ambos são excelentes formadores de carbetos, o que conduz para uma boa adesão entre o revestimento e o cristal, e durante a sinterização esses revestimentos metálicos formam uma liga ou solução sólida, que liga o revestimento a matriz, caminhando assim para uma ótima retenção. Em adição, mostram um alto nível de compatibilidade metalúrgica com os elementos comuns da matriz semelhantes ao cobalto (Jakobuss, 2000).

Segundo dados da literatura, partículas de diamante revestidas com uma camada de titânio são utilizadas para a preparação do composto eletrodepositado, a fim de melhorar a adesão interfacial entre o diamante e a matriz metálica (Zhou *et al.*, 2009).

O revestimento à base de liga de Titânio é geralmente adequado para ligas de cobalto, contendo ferro, aço e/ ou bronze. Oferece melhor retenção do diamante por ligação química e elimina a degradação do diamante no processamento dos sistemas de ligas de bronze e cobalto (Diamond Innovations, 2004).

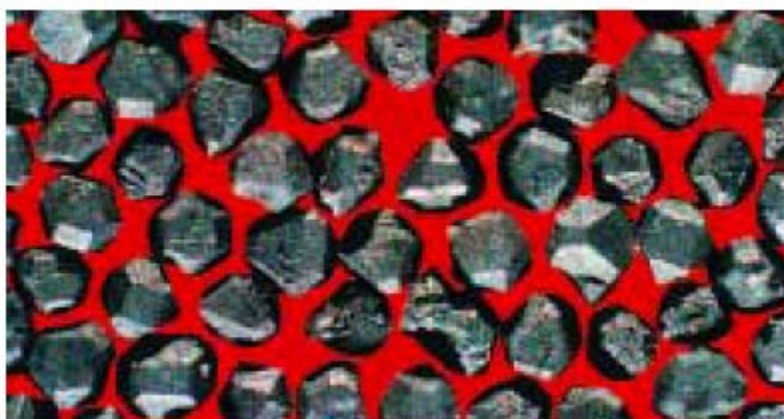


Figura 3.10 – Revestimento à base de liga de Titânio (Diamond Innovations, 2004).



## CAPÍTULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS.

A Figura 4.1 mostra o roteiro experimental das amostras para o desenvolvimento deste trabalho. Em seguida, serão detalhadas as etapas apresentadas no fluxograma.

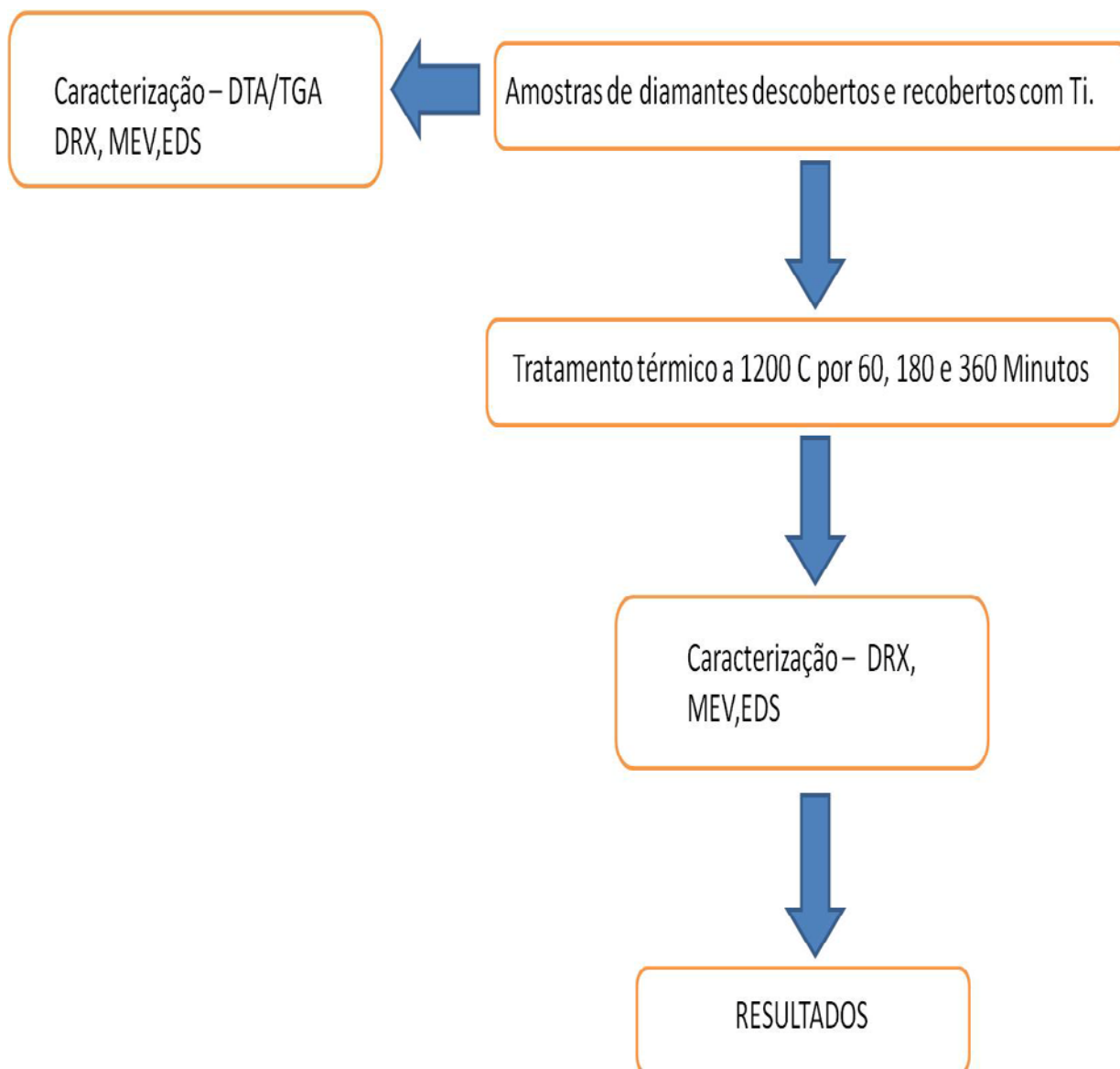


Figura 4.1 – Fluxograma do percurso experimental.

#### 4.1 – Materiais Utilizados.

Foram utilizadas amostras de diamantes sem cobertura e diamantes com cobertura a base de titânio, gentilmente fornecidas pela empresa element six.

A tabela 4.1, apresenta os dados fornecidos pelo fabricante para rastreabilidade de cada tipo de diamante estudado.

Tabela 4.1. Dados referentes às amostras utilizadas.

Tipo	Modelo	N. do Item	N. do lote
Diamante sem cobertura.	SDB1085 3040 D602	105-200-0049-99	2170216
Diamante com cobertura de Ti.	SDB1085T 3040 D602	105-200-0061-99	2178134

Ambas amostras apresentam tamanho médio de partícula de 600  $\mu\text{m}$  (30/40 Mesh).

#### 4.2 – Métodos.

As amostras inicialmente foram caracterizadas por análise térmica diferencial de gravimétrica (DTA/TGA), em seguida com utilização de MEV (Microscopia eletrônica de varredura), e DRX (Difração de raios X). Através da técnica MEV foi feita a caracterização microestrutural das amostras, as técnicas FTIV e DRX foram utilizadas para caracterização estrutural, física e química.

Após caracterização inicial, as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1200<sup>0</sup>C por diferentes períodos (60, 180 e 360 minutos),

com objetivo de estudar possíveis transformações ocasionadas pelo tratamento térmico, como por exemplo, oxidação e grafitização.

#### **4.2.1 – Caracterização das amostras antes do tratamento térmico.**

##### **4.2.1.1 – Análise térmica.**

A definição usualmente aceita para análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA) sendo, subseqüentemente, adotada tanto pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM).

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. São conhecidas mais de uma dúzia de métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura. Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, argilas e minerais, metais e ligas.

Em uma análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada, é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com a temperatura ou tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo ou temperatura é chamado termograma, ou curva de decomposição térmica.

Já a análise térmica diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo,

com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Os métodos térmicos utilizados neste trabalho foram TGA (termogravimetria) e DTA (análise térmica diferencial) a uma taxa de aquecimento de 5<sup>o</sup> C/min, ao ar, no sistema de análise térmica marca Shimadzu. O objetivo foi verificar nestes diamantes, as temperaturas de transformação, face aos possíveis eventos de oxidação e grafitação.

#### **4.2.1.2 – DRX**

DRX foi uma das técnicas utilizadas para a determinação da composição estrutural das amostras antes do tratamento térmico. Foram utilizadas amostras em forma de pó, utilizando para as análises de DRX um difratômetro de marca Shimadzu, modelo PDA – 7000, operado a um  $2\theta = 0 - 120^{\circ}$  e radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Para identificar os componentes presentes nas amostras, os resultados obtidos foram comparados com padrões tabelados pelo JCPDS (Joint Comite of Powder Diffraction Standards).

#### **4.2.1.3 – MEV**

O MEV (Microscópio eletrônico de varredura) é um equipamento amplamente empregado na investigação microestrutural dos materiais, utilizado principalmente para fornecer detalhes da superfície, bem como imagem topográfica da superfície examinada. Diversos acessórios podem ser incorporados ao MEV com o objetivo de ampliar os resultados que podem ser obtidos.

Através da análise do MEV é possível obter imagens da amostra em grandes aumentos, gerados a partir de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem contraste topográfico da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de contraste de fase, de composição e de número.

A análise da microestrutura das amostras foi realizada no microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550, disponível no LAMAV/CCT/UENF.

Para este trabalho o MEV propiciou uma análise microestrutural onde foram observados detalhes da morfologia das amostras. O MEV foi operado no modo elétrons secundários, a 15 kV, em vários aumentos.

A preparação das amostras para o MEV, após preparação metalográfica, consiste em aderi-las em um suporte específico de alumínio através de uma fita de carbono dupla face. A condução eletrônica foi efetivada através da aplicação de cola de prata condutora entre a amostra e o suporte. Foi necessária a metalização da amostra, pois a mesma não é condutora.

#### **4.2.1.4 – Microanálise.**

A microanálise é um importante método para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

É uma técnica não destrutiva, sendo que a detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia dispersiva (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores EDS são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos.

Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região micrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

Uma característica importante da microanálise é a possibilidade de verificar a homogeneidade ou não da região em observação, permitindo que se correlacione à microscopia ótica ou eletrônica com informações da composição detalhada.

Com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico Shimadzu, disponível no LAMAV/CCT/UENF, foi realizada a microanálise pontual e por mapeamento,

obtendo informações sobre a formação de novos compostos, análise semi-quantitativa de fases/soluções sólidas, composição química da amostra e, a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios-X característicos.

### **4.3. Tratamento térmico.**

Foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1200 C 6 amostras, 3 amostras de diamantes com cobertura de titânio e 3 amostras sem cobertura. Os tempos de tratamento serão 60, 180 e 360 minutos. O processo de tratamento térmico será realizado em um forno resistivo da bp Engenharia.

#### **4.2.4 – Caracterização das amostras tratadas termicamente.**

##### **4.2.4.1 – DRX**

Após o tratamento térmico, espera-se o aparecimento de novas fases, como óxidos e grafite. A técnica DRX já abordada no item 4.2.1.2, foi utilizada para a caracterização estrutural e física das amostras após o tratamento térmico, nas mesmas condições de operação, ora reportadas.

##### **4.2.4.2 – MEV**

Após o tratamento térmico, uma das formas de avaliar a efetividade do mesmo, foi através dos componentes estruturais, porosidade, formação de fases, entre outros. MEV, já abordada no item 4.2.1.3, foi uma técnica utilizada para avaliação microestrutural das amostras após tratamento térmico, nas mesmas condições de operação, ora reportadas.

##### **4.2.4.3 – Microanálise**

Esta técnica já citada no item 4.2.1.4 nos forneceu resultados valiosos, na detecção dos locais e quantidades de grafita e óxidos formados após tratamento térmico.

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados deste trabalho. Tais resultados foram obtidos por meio da caracterização de oito amostras; quatro amostras de diamantes sem revestimento, a primeira conforme fornecida pelo fabricante e as subseqüentes tratadas termicamente a 1200°C por 60, 180 e 360 minutos respectivamente e; quatro amostras de diamantes contendo revestimentos a base de titânio, expostas as mesmas condições experimentais descritas para as amostras de diamantes sem revestimento.

### **5.1 – Caracterização das amostras antes da realização do tratamento térmico;**

Para identificar o efeito da exposição a elevadas temperaturas nos diamantes estudados, é de grande importância a caracterização dos diamantes antes da realização dos tratamentos térmicos.

Inicialmente foi realizada análise térmica de uma amostra sem revestimento e outra amostra com revestimento de titânio, ambas não tratadas termicamente, para identificação dos eventos térmicos ocasionados pelo incremento da temperatura, o resultado pode ser observado nas figuras 5.1 e 5.2 para o diamante sem cobertura, 5.3 e 5.4 para o diamante contendo cobertura de titânio.

**a) - Análise térmica para amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.**

As figuras 5.1 e 5.2 mostram os resultados obtidos para análise térmica da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente. Ambos os métodos térmicos de análise (TGA e DTA), mostram o início de um grande evento térmico em torno de 900°C – que pode ser atribuído ao fenômeno de grafitização.

Os resultados obtidos atestam a temperatura utilizada ao longo dos experimentos como suficiente para observação dos fenômenos de danos térmicos ao diamante.

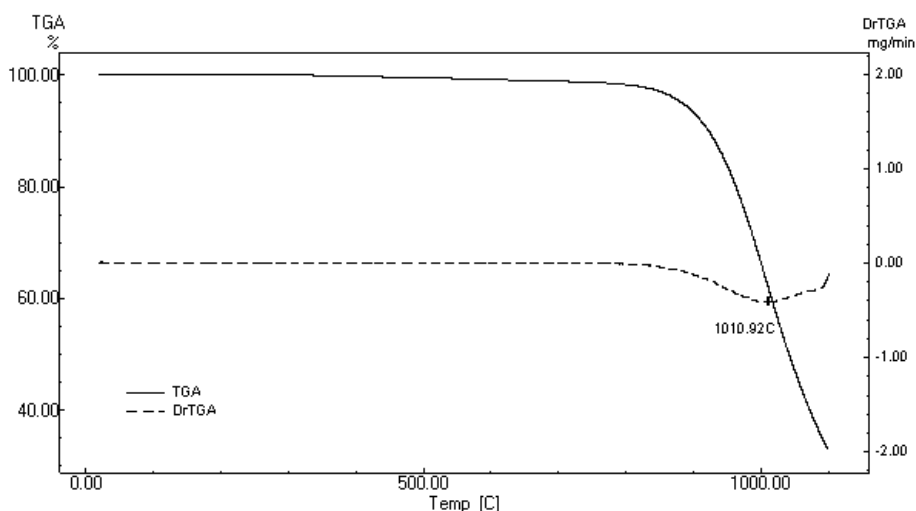


Figura 5.1. Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivada (DrTGA) para diamante sem cobertura.

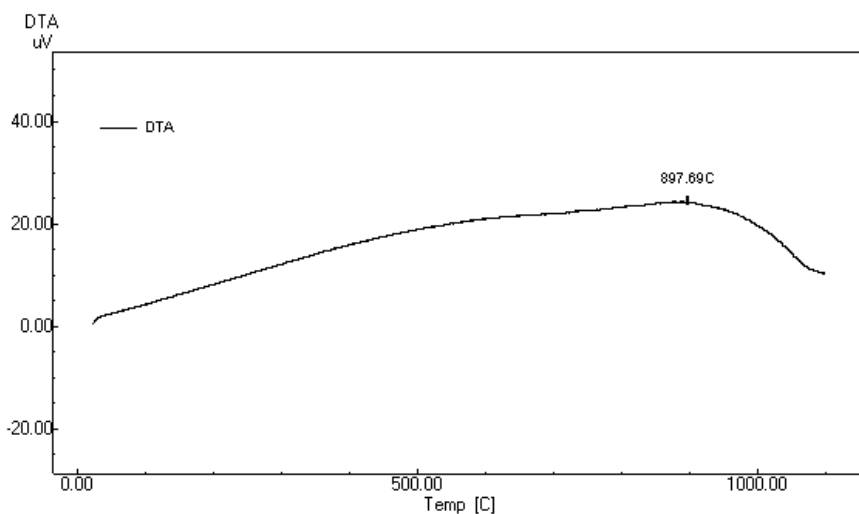


Figura 5.2. Curva de análise térmica diferencial (DTA) para diamante sem cobertura.



**b) – Análise térmica para amostra de diamante com cobertura de Ti não tratada termicamente.**

As figuras 5.3 e 5.4 mostram os resultados obtidos para análise térmica da amostra de diamante com cobertura de titânio não tratada termicamente.

Nota-se um evento térmico a uma temperatura próxima de 912<sup>o</sup>C e um segundo evento em uma temperatura próxima a 680<sup>o</sup>C.

Os resultados obtidos atestam a temperatura utilizada ao longo dos experimentos como suficiente para observação dos fenômenos de danos térmicos ao diamante com cobertura de titânio.

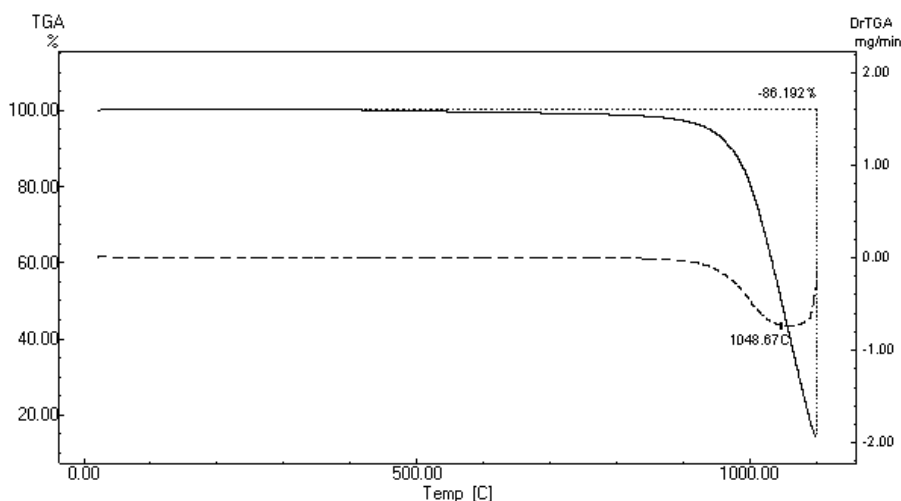


Figura 5.3. Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivada (DrTGA) para diamante com cobertura de titânio.

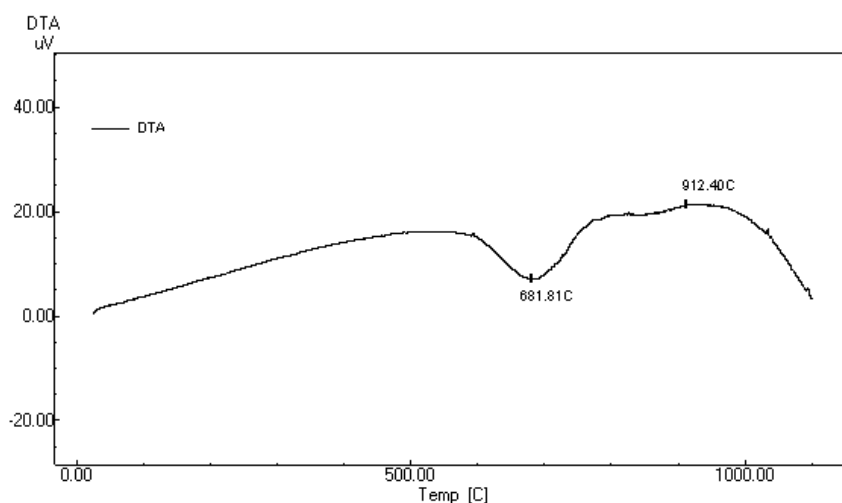


Figura 5.4. Curva de análise térmica diferencial (DTA) para diamante cobertura de titânio.

### 5.1.1 – Caracterização do diamante sem revestimento antes da realização do tratamento térmico;

O diamante sem revestimento foi caracterizado inicialmente por análise térmica para identificação dos fenômenos causados pelo incremento da temperatura, sequencialmente por difração de raios X, para identificação das fases presentes.

Em seguida, o diamante sem revestimento, foi submetido a uma análise por microscopia eletrônica de varredura para observação morfológica da amostra, em adição também foi feito mapeamento de superfície pela técnica EDS para identificação dos componentes contidos na amostra.

#### 5.1.1.1 – Difração de raios X para amostra sem revestimento não tratada termicamente.

A figura 5.5 apresenta o resultado da análise de difração de raios X para a amostra de diamante sem revestimento e não tratada termicamente.

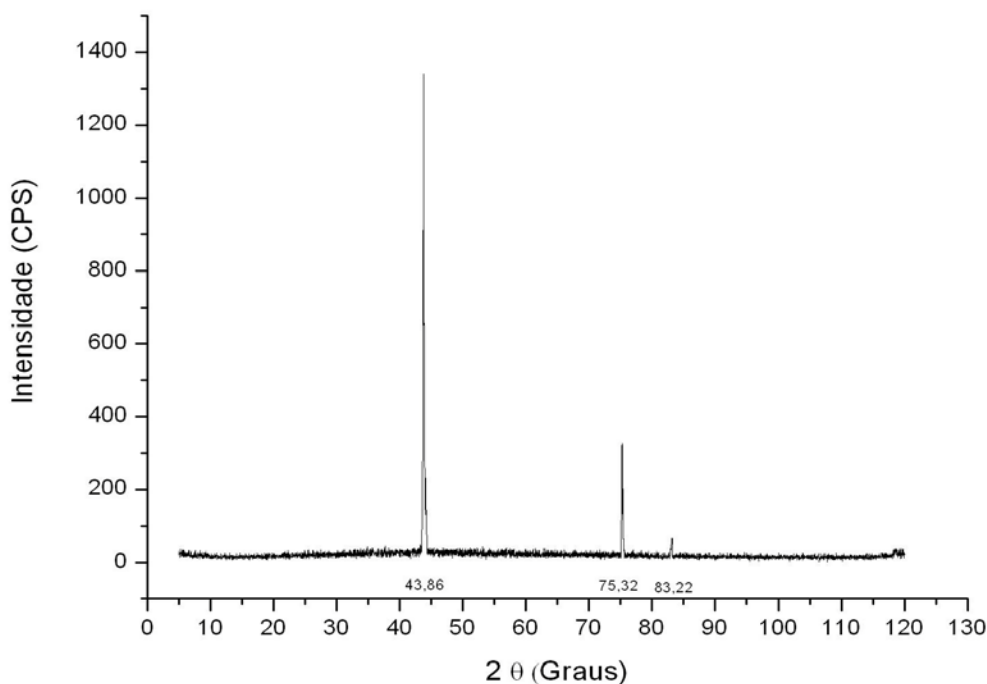


Figura 5.5. Difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.

O difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente, apresenta o background pouco ruidoso e consideráveis intensidades.

Foi buscado no software PCPDWIN padrões cristalográficos para identificação dos picos apresentados na análise qualitativa por difração de raios X da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.

A figura 5.6 mostra uma ficha cristalográfica para o diamante com estrutura cúbica, foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha$ , logo foi tomado o devido cuidado para escolha de fichas cristalográficas cujo o ensaio por difração de raios X tenha sido realizado com o mesmo tipo de radiação.

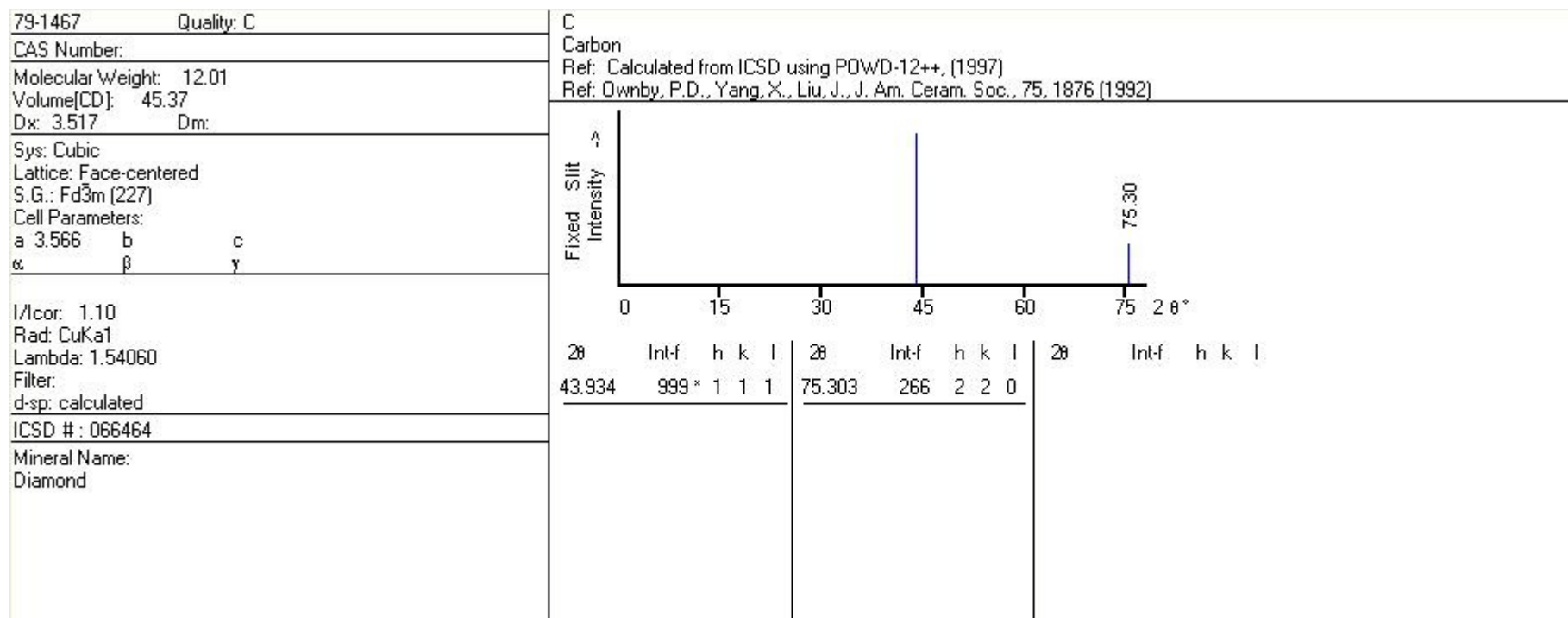


Figura 5.6. Ficha cristalográfica PDF 79-1467 de carbono forma de diamante cúbico.

Os dois picos principais encontrados no difratograma obtido para amostra de diamante sem cobertura podem ser observados na figura 5.6. O pico principal em um ângulo  $2\Theta$  em torno de  $43,9^\circ$ , o pico em um ângulo em torno de  $75,3^\circ$ . Já o último pico apresentado do difratograma em torno de  $83,2^\circ$  também é associado ao diamante e pode ser observado na ficha cristalográfica PDF 79-1470.

Como se trata de um material conhecido e não houveram grandes diferenças dos valores de  $2\Theta$  apresentados no difratograma em relação aos padrões, pode-se afirmar que os três picos encontrados são efetivamente característicos do diamante. A tabela 5.1 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\Theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.1. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.

Amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.		
Pico	$2\Theta$ ( $^\circ$ )	Material
1	43,86	Diamante
2	75,32	Diamante
3	83,22	Diamante

#### **5.1.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.**

Por microscopia eletrônica de varredura, foi verificada a morfologia dos cristais de diamantes sem revestimento e não tratados termicamente.

A figura 5.7 mostra cristais sem sinais de defeitos, desgastes, oxidação e grafitação. A figura mostra apenas dois cristais, porém asseguramos que a grande maioria dos cristais sem revestimento e não tratados termicamente, apresentam o mesmo aspecto.

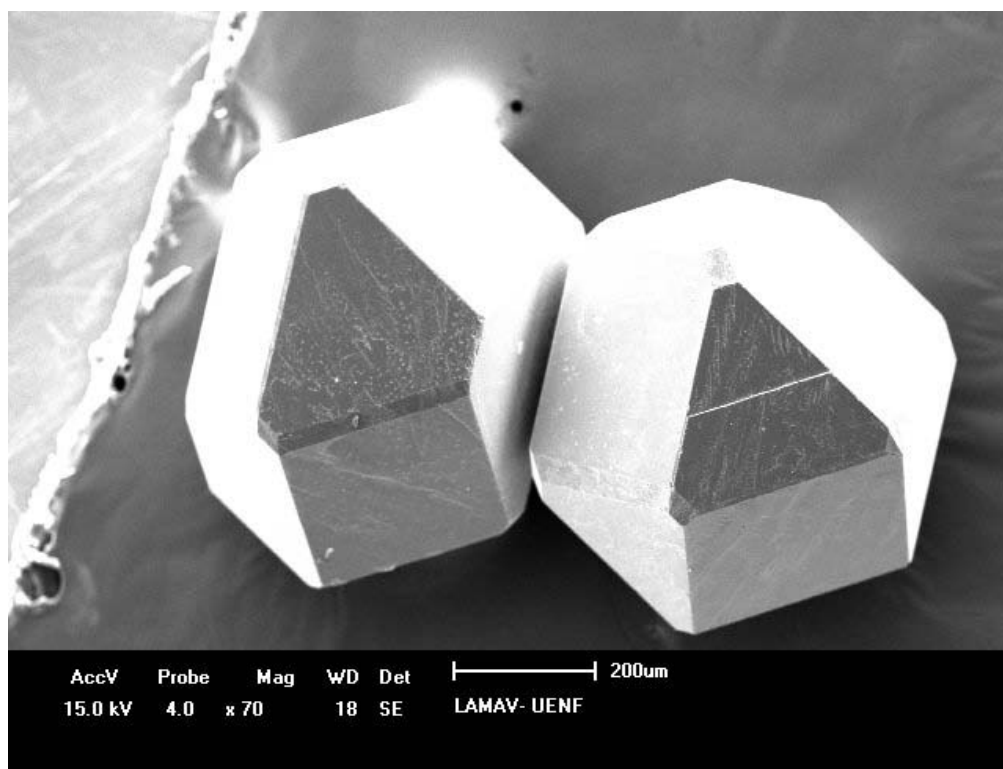


Figura 5.7. Cristais de diamante sem revestimento, não tratados termicamente.

#### 5.1.1.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.

Via técnica EDS buscou-se a análise química dos elementos presentes na amostra, onde foi constatada a composição majoritária de carbono da amostra, ratificando os resultados obtidos pela difração de raios X.

O resultado da análise por EDS pode ser observado na figura 5.8

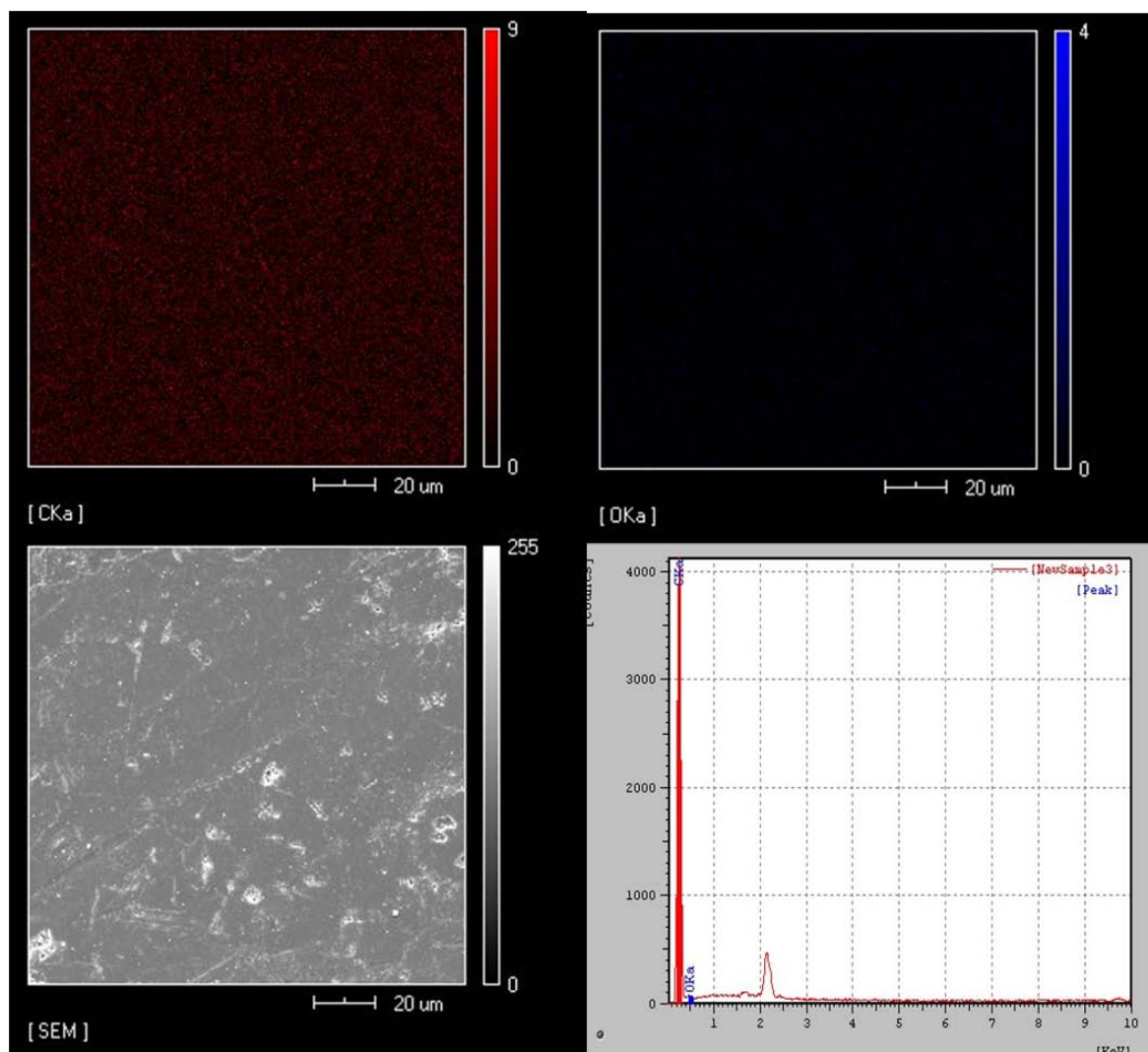


Figura 5.8. Mapeamento de superfície por EDS para diamante sem cobertura não tratado termicamente.

### 5.1.2 – Caracterização do diamante com revestimento antes da realização do tratamento térmico;

Pelos mesmos motivos expostos para caracterização da amostra de diamante sem revestimento e sem tratamento térmico, faz-se necessária a caracterização da amostra de diamante com revestimento a base de Ti e não tratada termicamente, uma vez que as informações obtidas, serão úteis para identificação das transformações ocasionadas pelo tratamento térmico.

Inicialmente foi realizada análise térmica da amostra, experimento já supracitado, sequencialmente a amostra foi analisada por difração de raios X

para identificação das fases presentes, em seguida, a mesma foi ensaiada por microscopia eletrônica de varredura para observações acerca de sua morfologia e após analisada por mapeamento de superfície EDS para análise pontual de composição química.

#### 5.1.2.1 – Difração de raios X para amostra de diamante com cobertura de titânio não tratada termicamente.

O resultado da análise por difração de raios X para a amostra de diamante com cobertura a base de Ti é apresentado na figura 5.9.

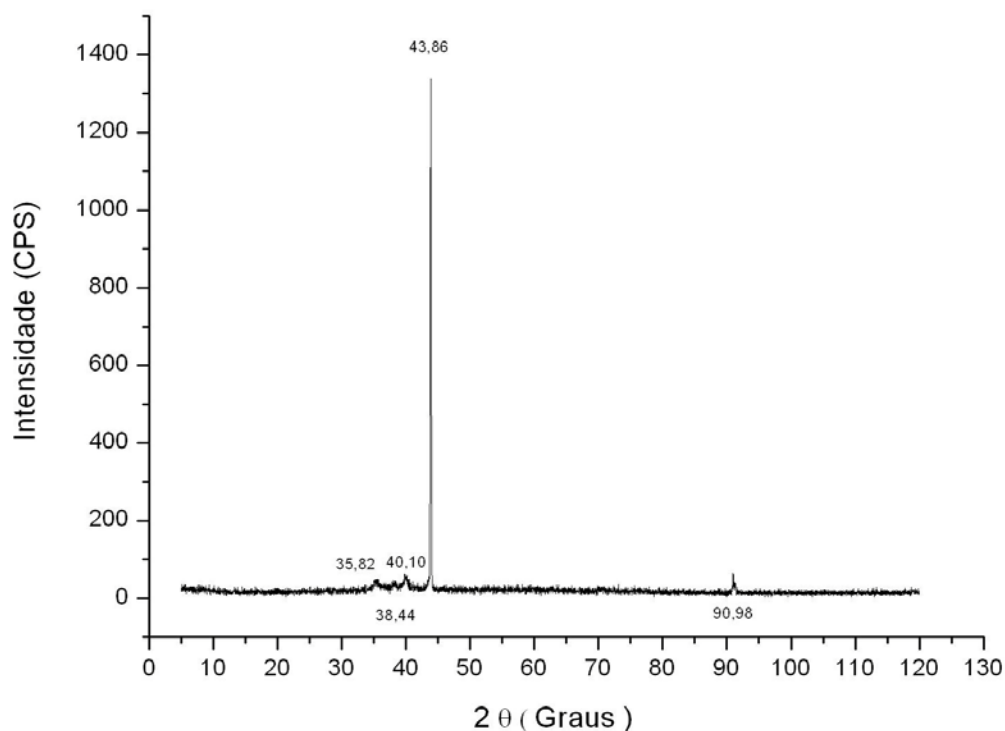


Figura 5.9. Difratograma da amostra de diamante com cobertura a base de Ti não tratada termicamente.

O difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio não tratado termicamente, apresenta o background pouco ruidoso, picos pouco alargados e consideráveis intensidades, com exceção dos picos referentes ao titânio, que apresentam-se em baixa intensidade.



Foi buscado no software PCPDWIN padrões cristalográficos para identificação dos picos apresentados na análise qualitativa por difração de raios X da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente.

As figuras 5.10 e 5.11 mostram respectivamente fichas cristalográficas para o titânio e óxido de titânio.

Ao longo do experimento, foi utilizada radiação  $\text{CuK}\alpha 1$ , logo foi tomado o devido cuidado para escolha de fichas cristalográficas cujo o ensaio por difração de raios X tenha sido realizado com o mesmo tipo de radiação.

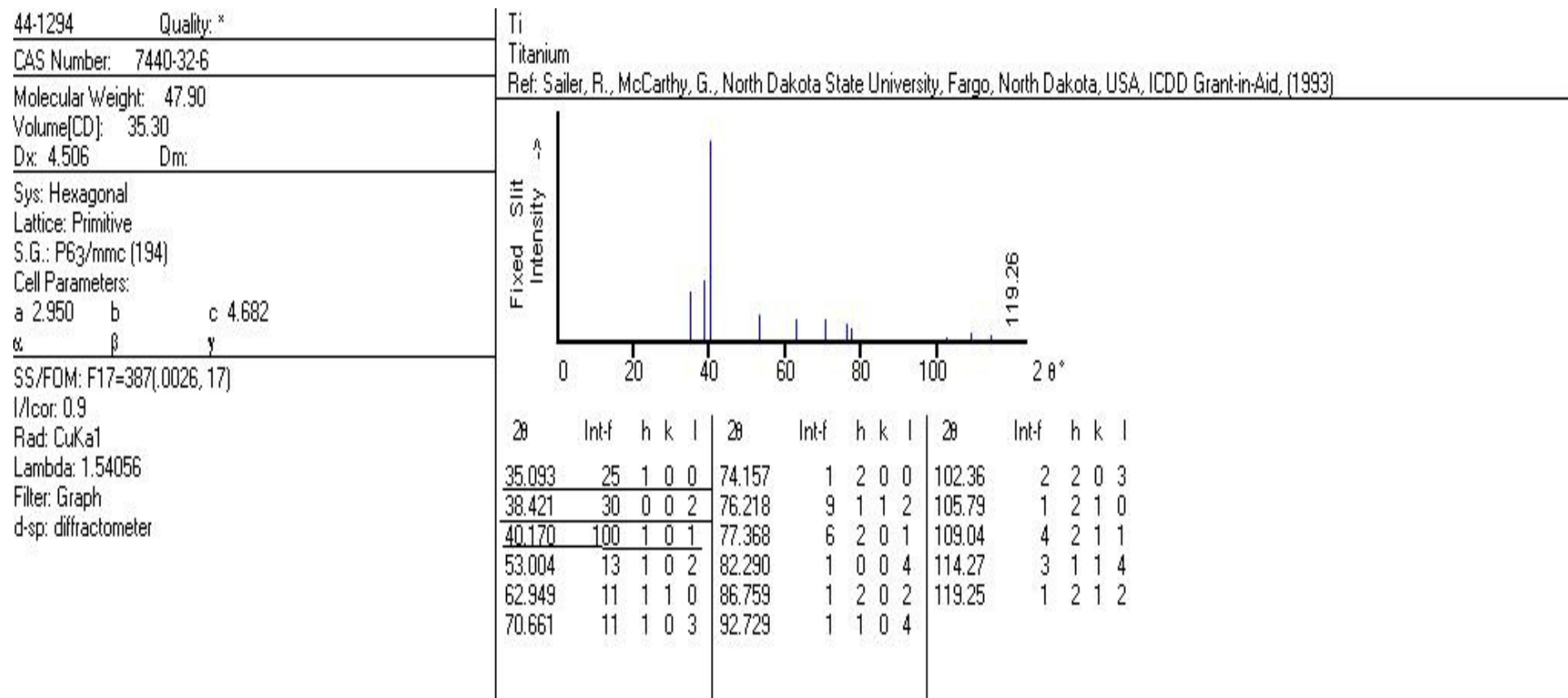


Figura 5.10. Ficha cristalográfica PDF 44-1294 de Titânio hexagonal.

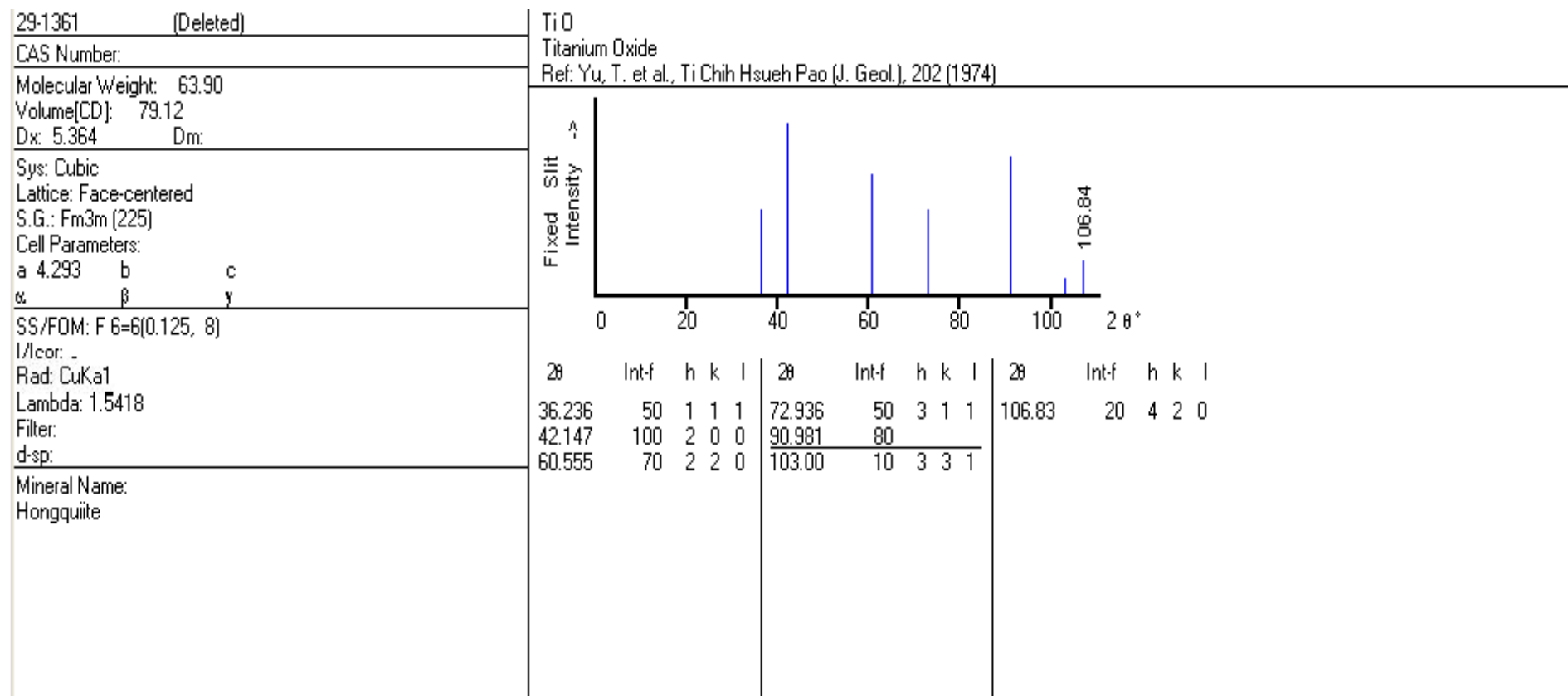


Figura 5.11. Ficha cristalográfica PDF 29-1361 de óxido de titânio (TiO) cúbico.

Os três picos de maior intensidade encontrados na ficha cristalográfica do Ti (Figura 5.10) são os primeiros observados no difratograma obtido para amostra de diamantes com cobertura a base de Ti não tratados termicamente em respectivamente ângulos  $2\Theta$  de  $35,82^\circ$ ,  $38,44^\circ$  e  $40,10^\circ$ , sequencialmente, como era de se esperar, foi encontrado o pico principal do diamante em um ângulo  $2\Theta$  de  $43,86^\circ$ , que pode ser observado na ficha cristalográfica do diamante (figura 5.6) e também um pico associado a um óxido de Ti em  $2\Theta = 90,98^\circ$ , que pode ser observado na ficha cristalográfica mostrada na figura 5.11. A tabela 5.2 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\Theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.2. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratados termicamente.

Amostra de diamante sem cobertura não tratado termicamente.		
Pico	$2\Theta$ ( $^\circ$ )	Material
1	35,82	Titânio
2	38,44	Titânio
3	40,10	Titânio
4	43,86	Diamante
5	90,98	Óxido de Titânio

#### **5.1.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para o diamante com revestimento a base de Ti e não tratado termicamente.**

Por microscopia eletrônica de varredura, foi verificada a morfologia dos cristais de diamantes com revestimento a base de Ti e não tratados termicamente.

A figura 5.12 mostra cristais sem sinais de defeitos, desgastes, oxidação e grafitização.

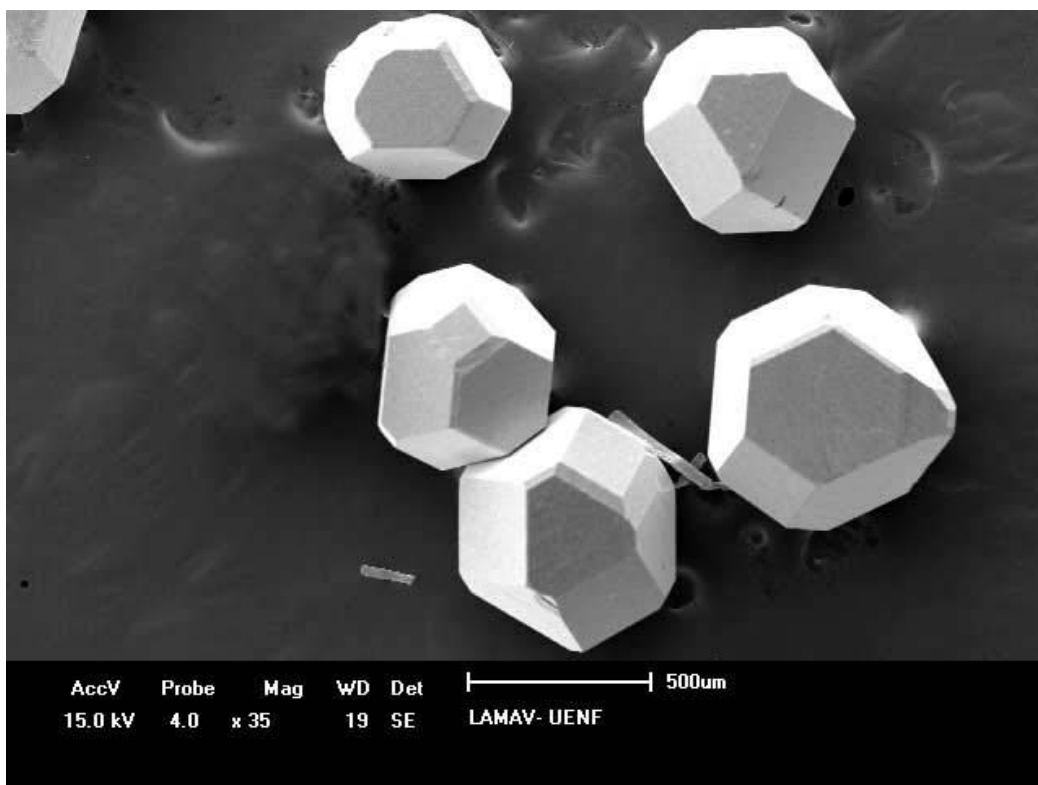


Figura 5.12. Cristais de diamante com revestimento a base de titânio não tratados termicamente.

### 5.1.2.3 – Mapeamento de superfície por EDS para o diamante com revestimento a base de Ti e não tratado termicamente.

Via técnica EDS buscou-se o mapeamento pontual dos elementos presentes na amostra, onde foi constatada uma composição maior de titânio, resultado absolutamente esperado, uma vez que a superfície do diamante é revestida por titânio

O resultado da análise por EDS pode ser observado na figura 5.13.

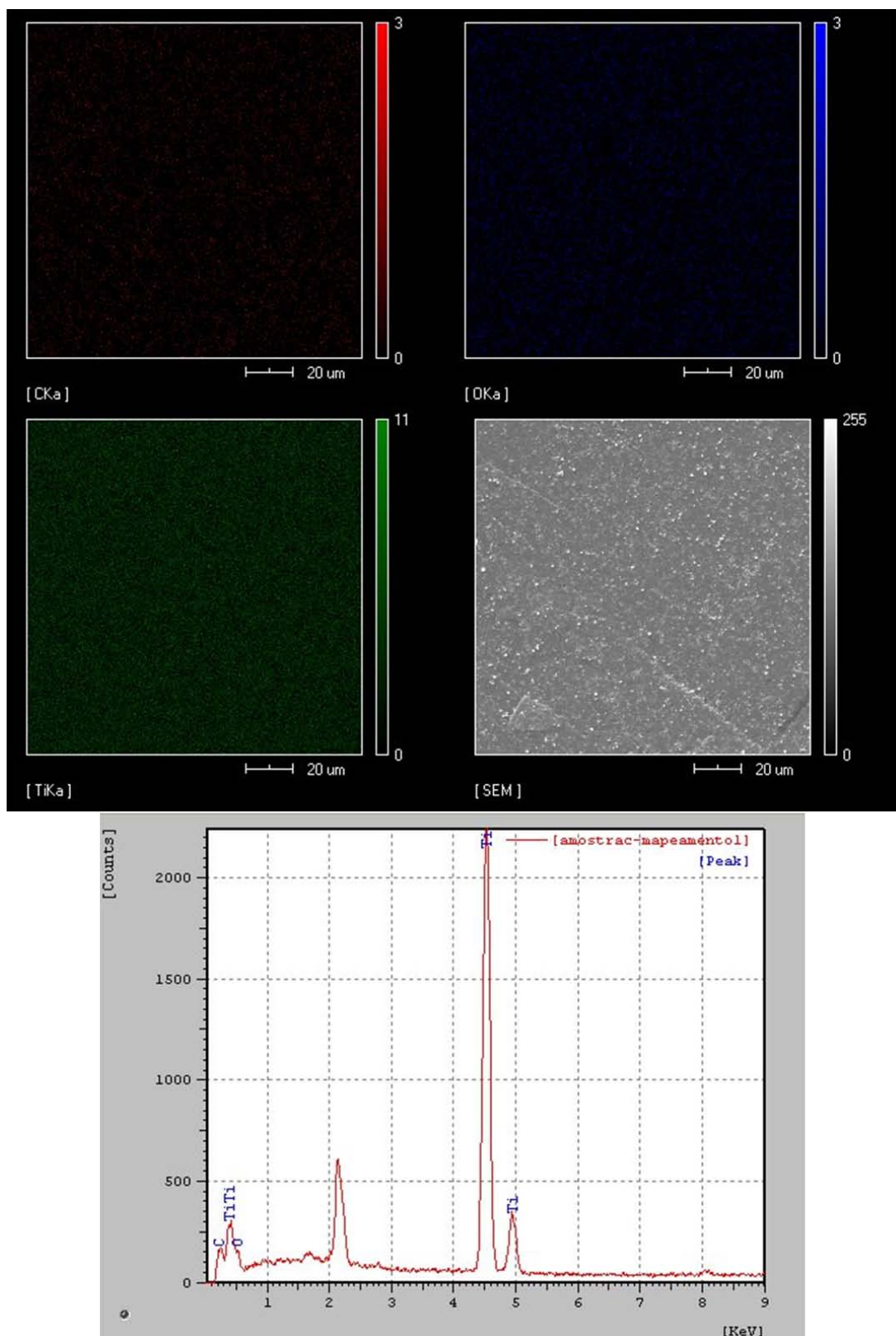


Figura 5.13. Mapeamento se superfície por EDS para diamante com cobertura de titânio não tratado termicamente.

## **5.2 – Caracterização das amostras após a realização do tratamento térmico;**

Após o tratamento térmico realizado a temperatura de 1200 ° C por 60, 180 e 360 minutos, para as amostras de diamante sem cobertura e com cobertura a base de titânio, buscou-se por difração de raios X identificar as novas fases formadas. Por microscopia eletrônica de varredura, buscou-se detalhes acerca da morfologia e mudanças causadas pelo tratamento térmico. Via EDS, buscou-se o mapeamento de composição química ao longo de superfícies.

### **5.2.1 – Caracterização do diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos.**

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, serão utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

#### **5.2.1.1 – Difração de raios X para o diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos.**

A figura 5.14 apresenta o resultado referente à análise por difração de raios X para a amostra de diamante não revestida e tratada termicamente a 1200 °C por 60 minutos.

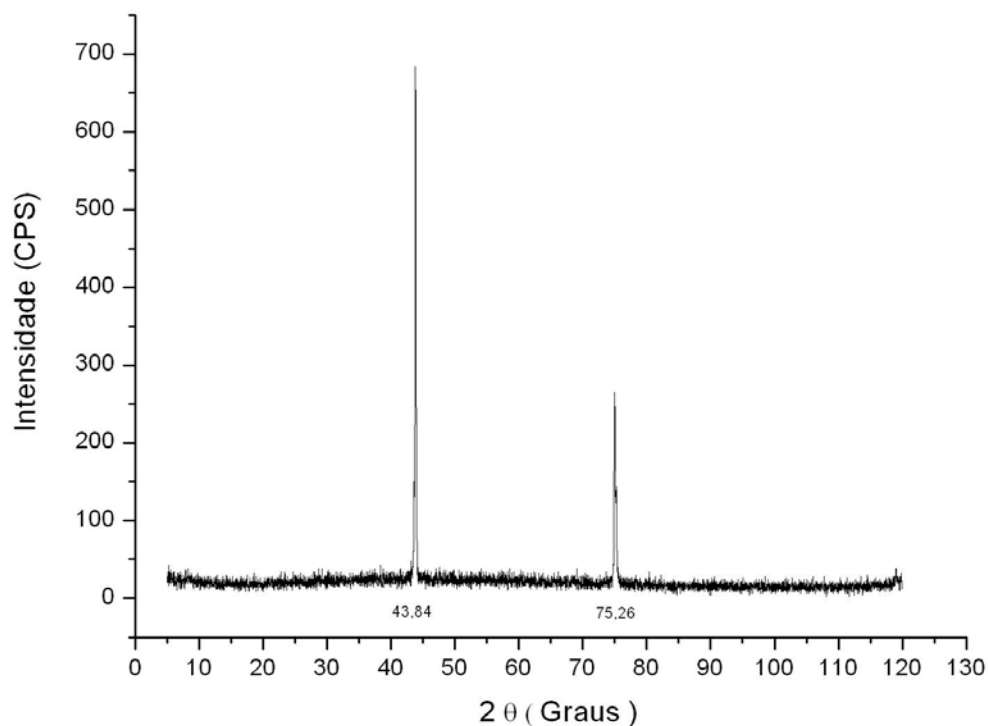


Figura 5.14. Difratograma da amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.

Em relação ao difratograma obtido para a amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente, percebe-se que os dois principais picos referentes a fases de diamantes foram mantidos, porém com background mais ruidoso e os picos com intensidades consideravelmente menores, o que caracteriza obtenção de fases amorfas, possivelmente, carbono amorfo.

Tal condição caracteriza a agressividade do tratamento térmico para o material estudado, de modo que foi promovido grande degradação do material.

A figura 5.6 já supracitada, mostra a ficha cristalográfica do diamante cúbico, que contém os picos apresentados no difratograma obtido para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos



Como se trata de um material conhecido e não houve grandes diferenças dos valores de  $2\theta$  apresentados no difratograma em relação as fichas padrões cristalográficas, e nem em relação ao difratograma obtido para a amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente, pode-se afirmar que os dois picos encontrados são efetivamente característicos do diamante. A tabela 5.3 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.3. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a $1200^{\circ}\text{C}$ .		
Pico	$2\theta (^{\circ})$	Material
1	43,84	Diamante
2	75,26	Diamante

### 5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para o diamante sem revestimento tratado termicamente por 60 minutos.

Por microscopia eletrônica de varredura, foi verificada a morfologia dos cristais de diamantes sem revestimento e tratados termicamente por 60 minutos a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

As figuras 5.15 e 5.16 indicam detalhes acerca da morfologia apresentada pelos cristais de diamantes sem cobertura tratados termicamente, percebe-se grandes diferenças em relação aos cristais antes da realização do tratamento térmico (vide figura 5.7), observa-se grandes indícios de degradação térmica, mudanças de morfologia – arredondamento das arestas cortantes.

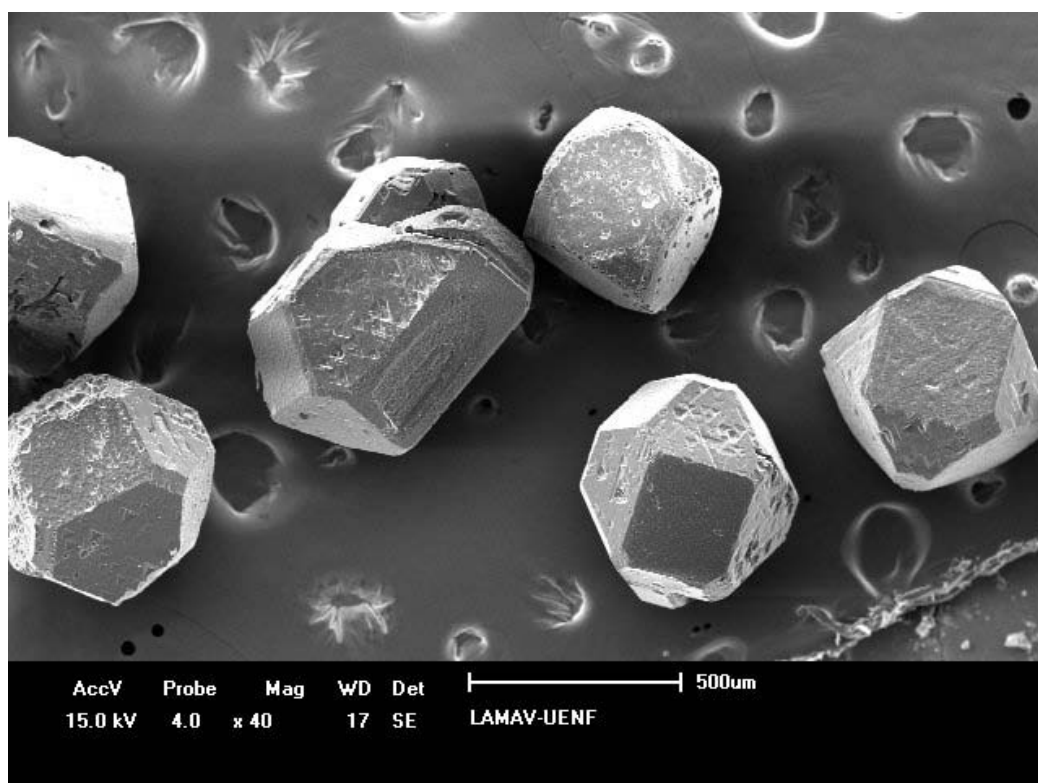


Figura 5.15. Morfologia dos diamantes sem revestimento tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

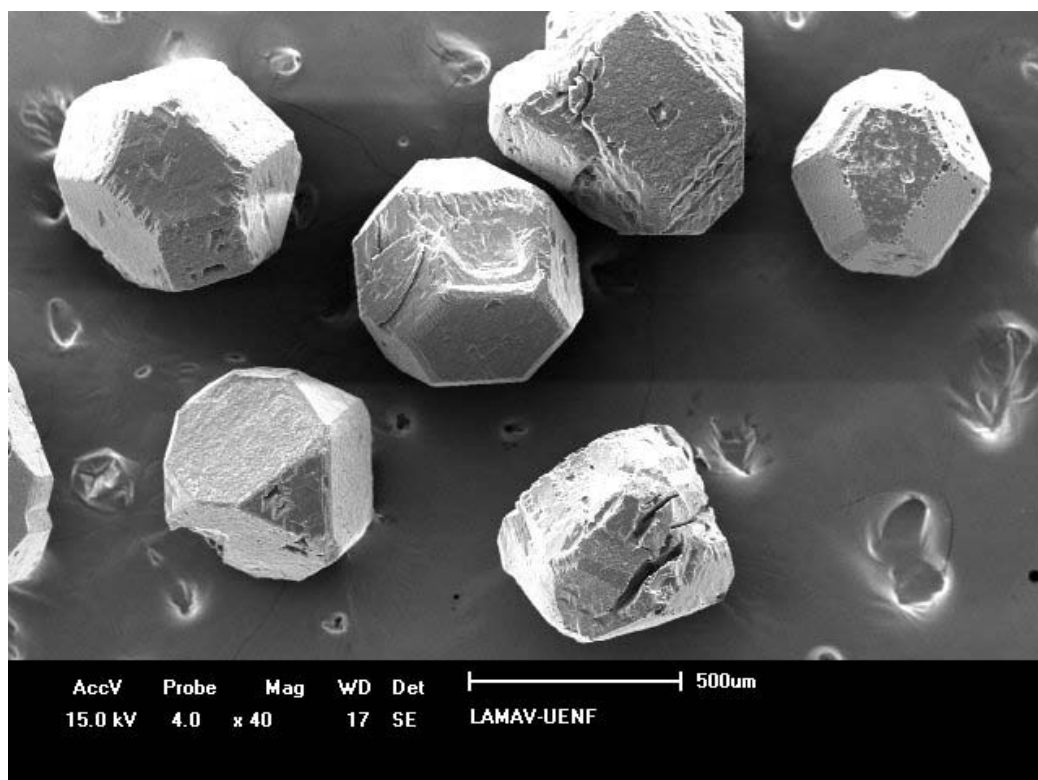


Figura 5.16. Morfologia dos diamantes sem revestimento tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

As figuras 5.17 e 5.18 mostram estruturas triangulares (vide setas) semelhantes às observadas na figura 3.5 (estrutura que caracteriza sítios de grafitação, segundo citado ao longo da revisão bibliográfica). Logo se conclui que, mesmo não havendo picos de grafite no difratograma obtido por difração de raios X para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C, existem indícios de grafitação do material pelas estruturas observadas por microscopia eletrônica de varredura.

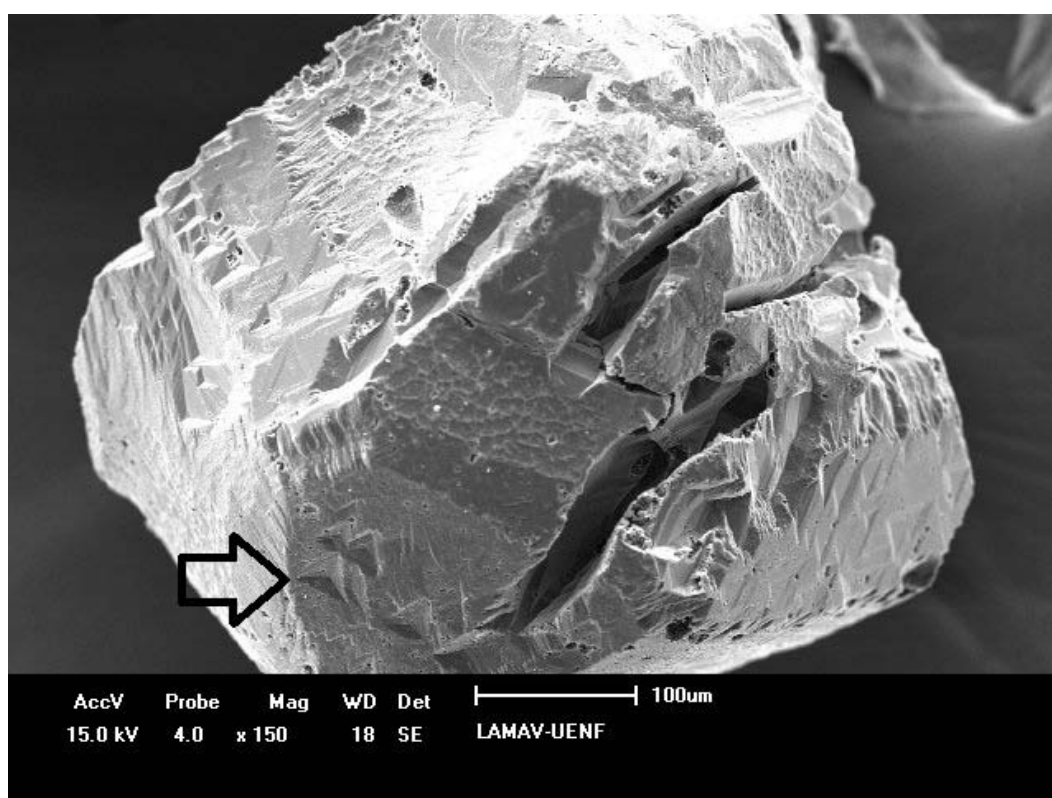


Figura 5.17. Sítios de grafitação encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

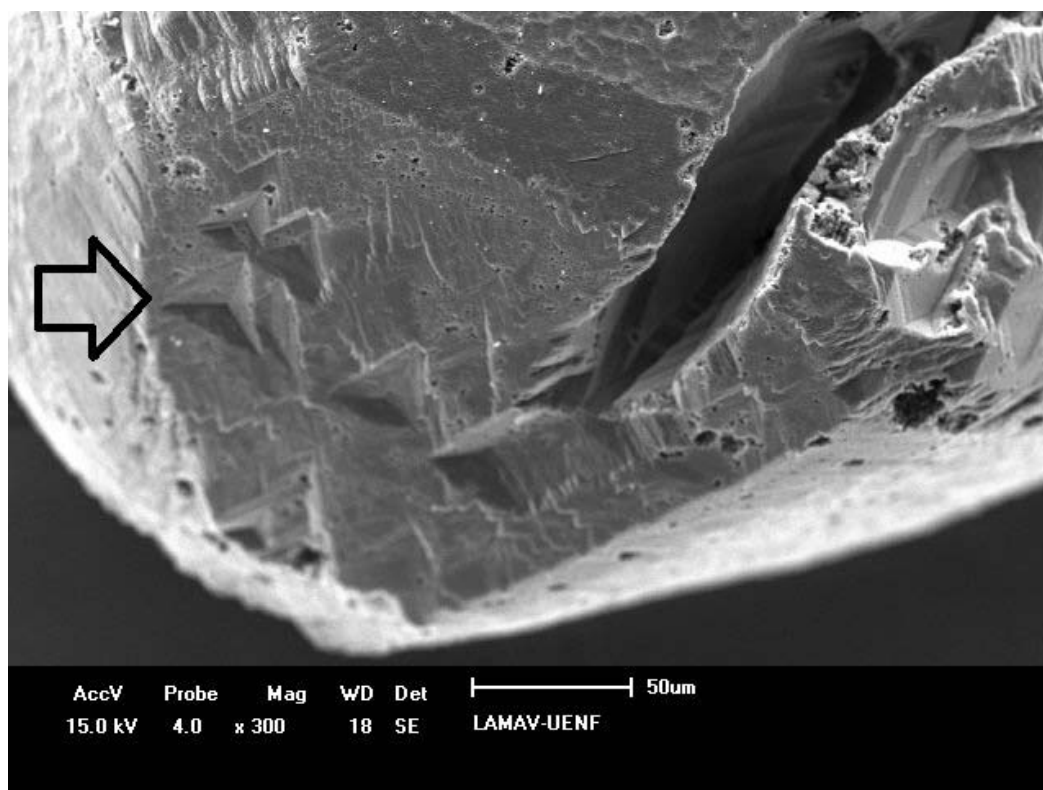


Figura 5.18. Sítios de grafitação em detalhe encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

Também foi encontrado na bibliografia informações acerca da grafitação ocorrer direções e planos cristalográficos preferenciais (planos mais compactos), a figura 5.6, já supracitada, mostra a ficha cristalográfica do diamante cúbico, onde o pico principal refere-se a família {111} de planos, que são os planos super-compactos da estrutura cúbica, tal fenômeno também pode ser observado ao longo dos experimentos realizados, o que acrescenta ainda mais indícios de grafitação na amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

O fenômeno dos sítios de grafitação ocorrerem em superfícies cristalográficas preferenciais pode ser observado ao longo da figura 5.19.

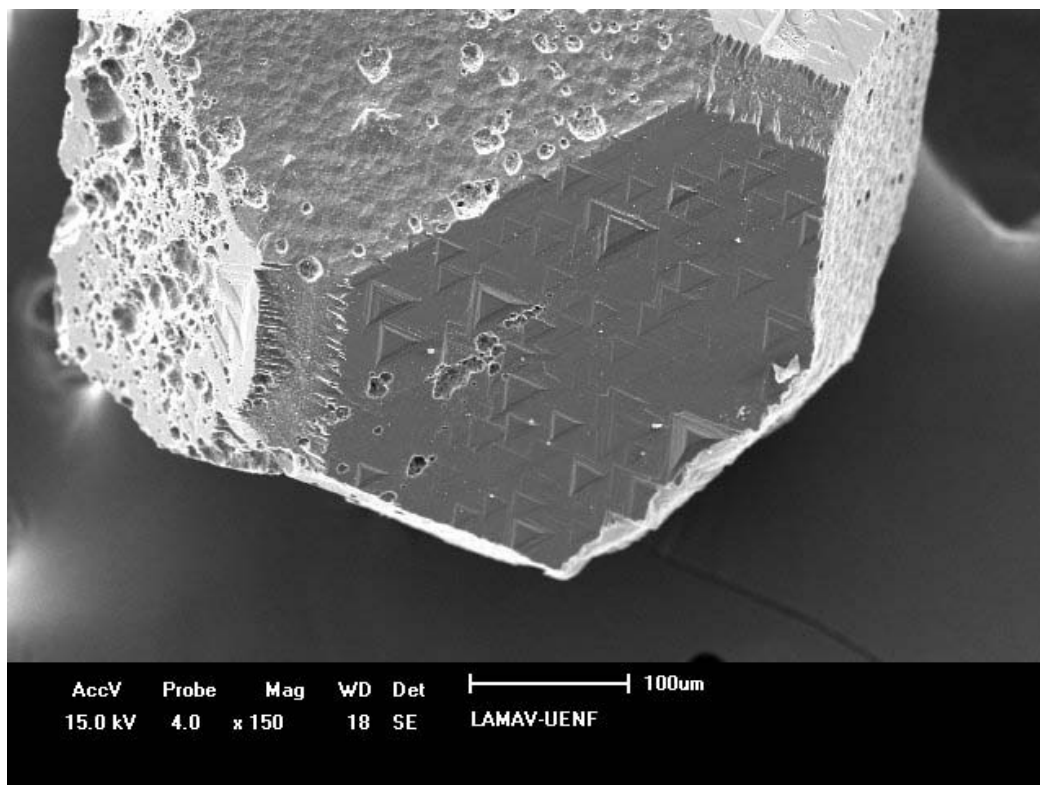


Figura 5.19. Sítios de grafitação em planos preferenciais encontrados na amostra sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

### 5.2.1.3 – Mapeamento de superfície por EDS para o diamante sem cobertura tratado termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

A figura 5.20 mostra o mapeamento de superfície por EDS para o diamante sem cobertura tratado termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

Como a principal mudança ocorrida foi a transformação de fase do diamante em carbono amorfo, não houve mudanças significativas encontradas pelo mapeamento de superfície EDS, apenas o incremento do carbono. Percebe-se também que não houve segregação de componentes químicos. O oxigênio sugere o mecanismo inicial de dano térmico, que antecede a grafitação, sendo um mecanismo concorrente deste último, que é denominado oxidação.

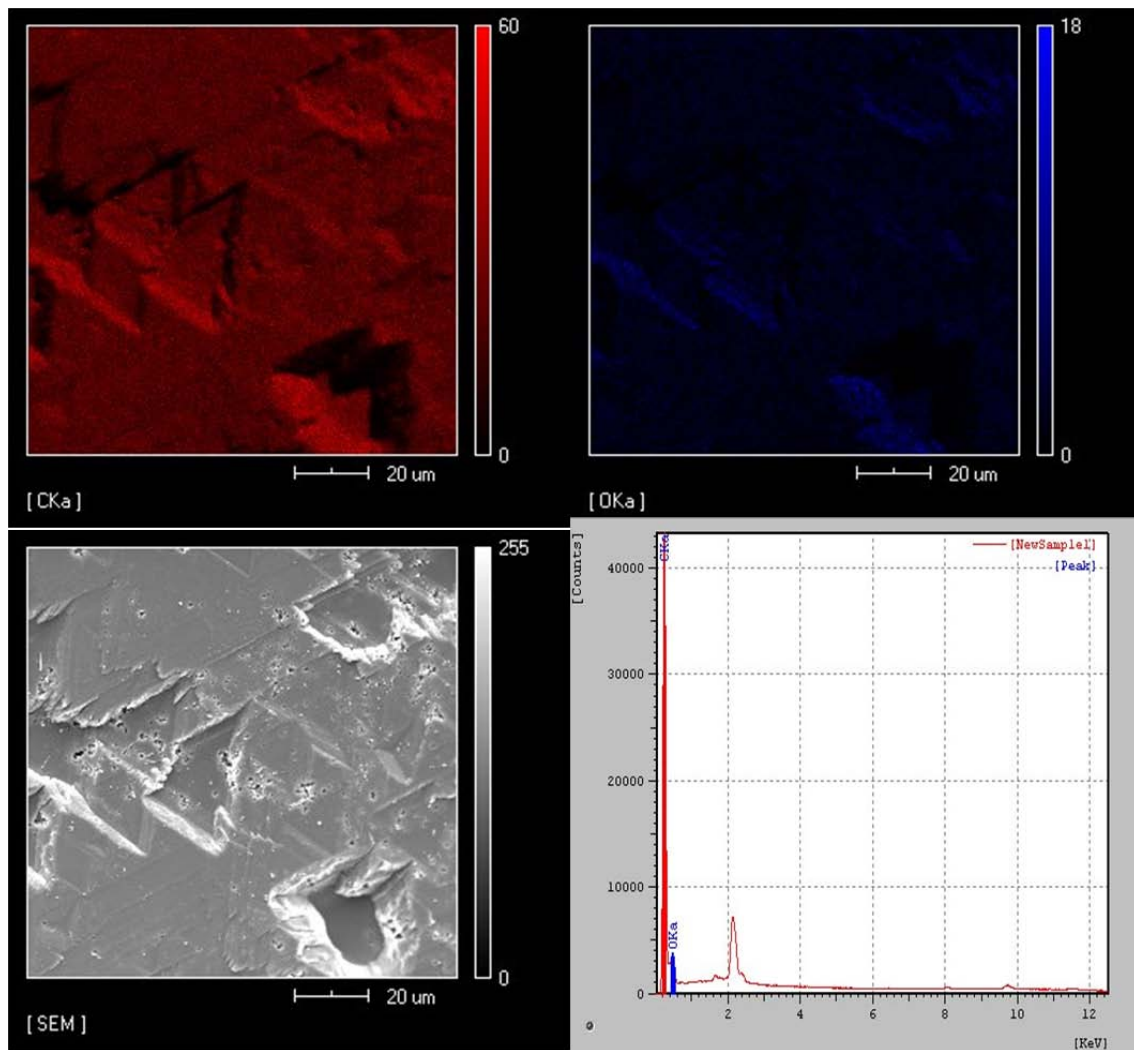


Figura 5.20. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

### 5.2.2 – Caracterização do diamante com revestimento de titânio tratado termicamente por 60 minutos a 1200°C.

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, serão utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

#### 5.2.2.1 – Difração de raios X para o diamante com revestimento de titânio tratado termicamente por 60 minutos a 1200°C.

O resultado da análise por difração de raios X para a amostra de diamante com cobertura a base de Ti tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C é apresentado na figura 5.21.

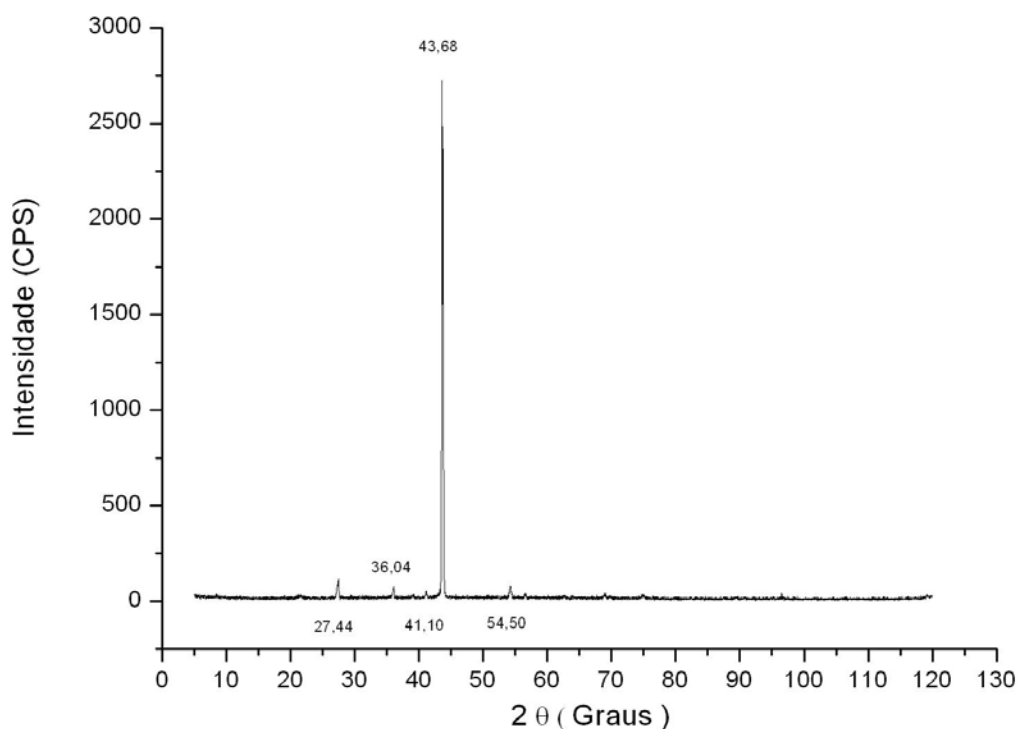


Figura 5.21. Difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio e tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.

Em relação ao difratograma obtido para a amostra com cobertura a base de titânio não tratada termicamente (figura 5.9), percebe-se o surgimento de um pico para um ângulo  $2\theta$  de  $27,44^\circ$  e outro pico em  $54,50^\circ$ . A figura 5.22 mostra um ficha cristalográfica para o  $TiO_2$ , logo os novos picos obtidos no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio e tratada termicamente por 60 minutos, caracterizam o surgimento de fases relacionadas a óxidos de titânio, provenientes da realização do tratamento térmico. As figuras 5.6 e 5.10, já supracitadas, mostram respectivamente as fichas cristalográficas para o diamante e titânio, indicando os materiais dos demais picos encontrados no difratograma.



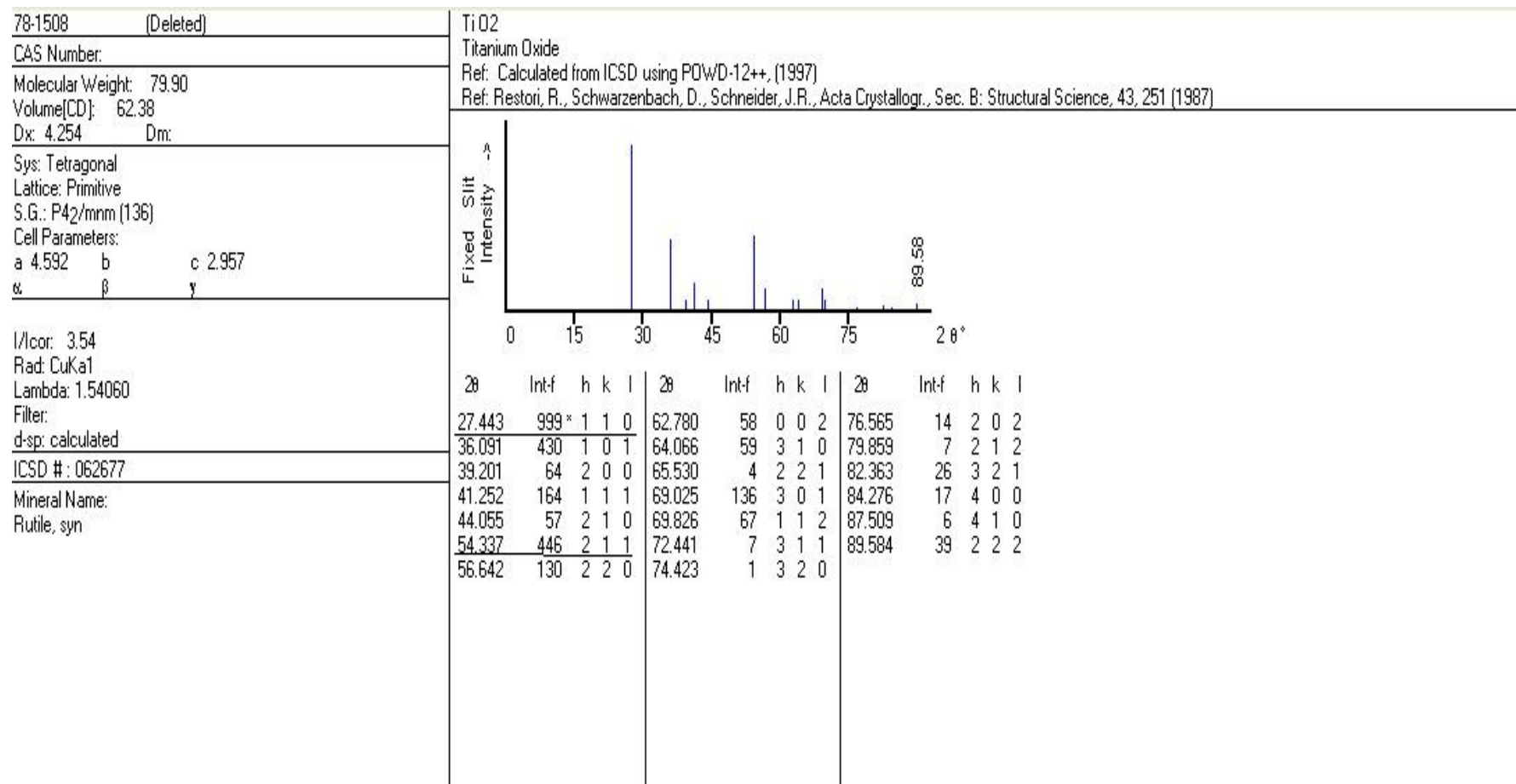


Figura 5.22. Ficha cristalográfica PDF 78-1508 para o dióxido de titânio.

A tabela 5.4 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\Theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.4. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

Amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.		
Pico	$2\Theta$ (°)	Material
1	27,44	Dióxido de titânio
2	36,04	Titânio
3	40,10	Titânio
4	43,66	Diamante
5	54,40	Dióxido de Titânio

Outra observação vale ser feita acerca dos difratogramas obtidos até o presente momento, enquanto para as amostras sem cobertura o tratamento térmico ocasionou uma diminuição geral da intensidade dos picos de diamante, o que caracteriza formação de fase amorfa (carbono amorfo ou cinza), não se percebe esse fenômeno para os diamantes com cobertura a base de titânio, pelo contrário, o pico de diamante tornou-se mais intenso após a realização do tratamento térmico, certamente devido ao estreitamento e oxidação da camada superficial de titânio. Logo pode-se concluir que o tratamento térmico até aqui está sendo muito mais agressivo para a amostra sem cobertura do que em relação a amostra com cobertura a base de titânio. Isto evidencia o efeito de proteção da camada de titânio, evitando o dano térmico nos diamantes.

#### **5.2.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra com revestimento de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.**

A figura 5.23 mostra o resultado do tratamento térmico para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio, tratada termicamente por 60

minutos a 1200 °C. A principal diferença apresentada em relação aos cristais do mesmo material não tratado termicamente é a presença de uma camada superficial que parece estar se desprendendo dos cristais, que trata-se, supostamente, do óxido de titânio formado.

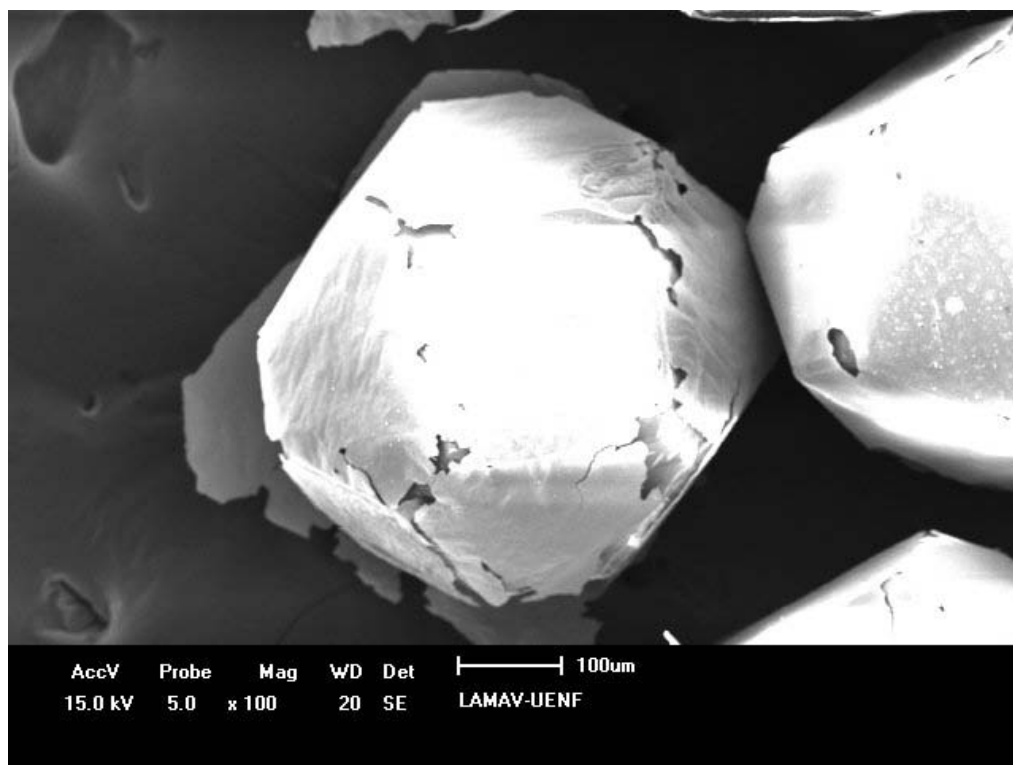


Figura 5.23. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

As análises por difração de raios X mostraram que para diamantes sem cobertura, houve diminuição da intensidade dos picos e obtenção de um background mais ruidoso, o que caracteriza formação de fase amorfa. Para diamantes com cobertura tal fenômeno não foi observado e sim formação de novas fases de óxidos. Logo certamente esses óxidos estão contínuos nessa camada superficial e os mesmos parecem proteger os cristais de diamantes submetidos ao tratamento térmico. Outro aspecto de grande interesse é que a morfologia cubo-octaédrica dos diamantes praticamente não sofreu alterações.

### 5.2.2.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra com revestimento de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C.

Observa-se na figura 5.24 o mapeamento de superfície para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

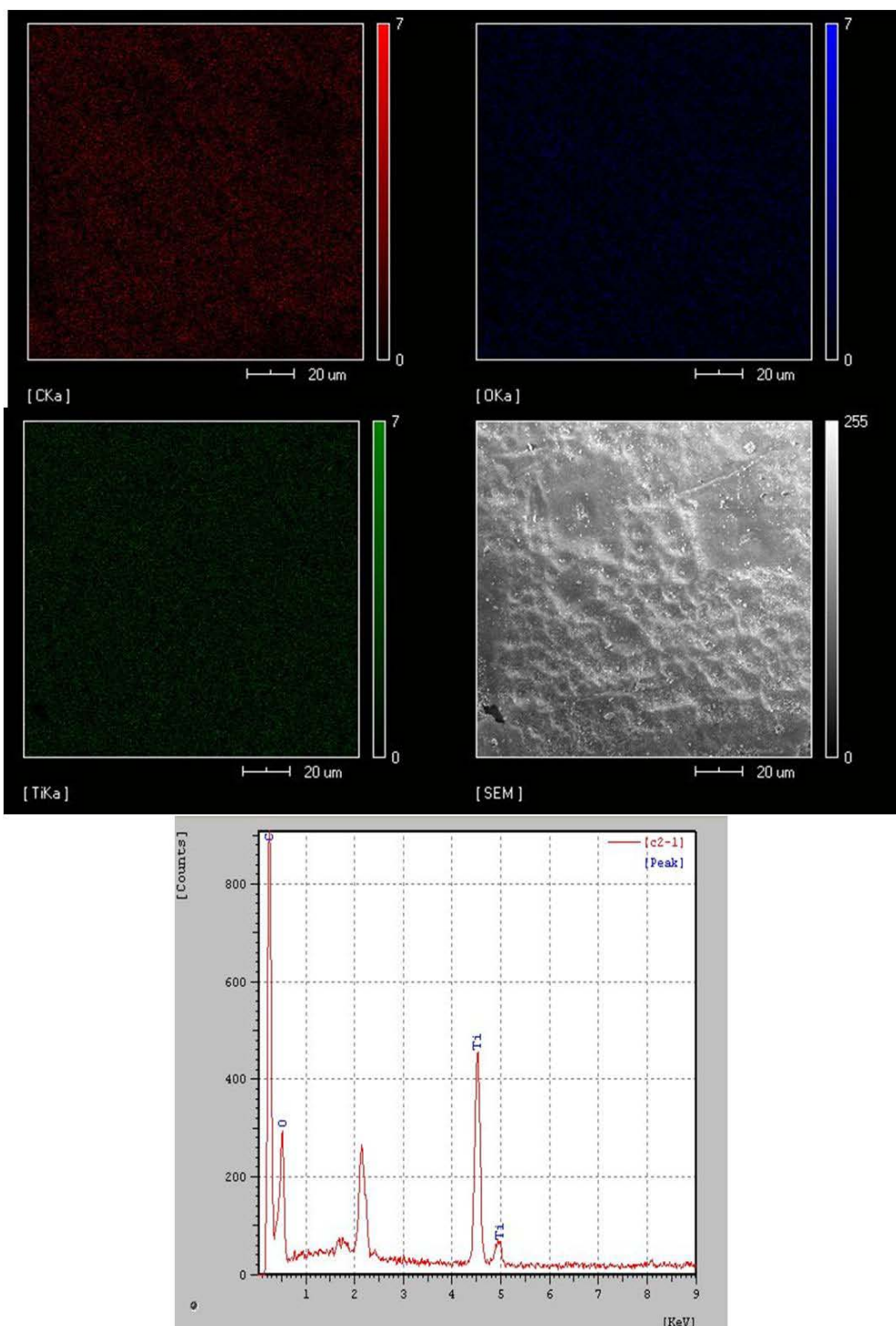


Figura 5.24. Mapeamento por EDS para amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 60 minutos a 1200 °C.

Não observa-se segregações pontuais de composição química, logo afirma-se que a casca de óxido formada na superfície permaneceu aderida no local onde foi feito o mapeamento por superfície. De uma forma geral, ao longo da análise por MEV, observou-se que a camada de óxido superficial permaneceu aderida na superfície do diamante, embora fracamente, conforme mostra a figura 5.23.

Observa-se também uma distribuição regular dos elementos titânio, oxigênio e carbono, tal situação indica certamente uma oxidação da camada superficial original de Ti puro, endossando os resultados obtidos via DRX.

### **5.2.3 – Caracterização da amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.**

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, são utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

Buscou-se diferenças entre a amostra sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C e as amostras com e sem cobertura, tratadas por menor tempo ou não tratadas.

#### **5.2.3.1 – Difração de raios X para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.**

A figura 5.25 apresenta o difratograma obtido para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C, observa-se um background mais ruidoso e picos menos intensos do que os apresentados no difratograma para a amostra tratada por 60 minutos. O difratograma da figura 5.25 apresenta background mais ruidoso e picos menos intensos que os apresentados para a amostra de diamante sem cobertura e não tratada termicamente, o que indica que o incremento do tempo de realização do tratamento térmico causa maiores transformações de fase para o diamante, situação que não ocorre com os cristais de diamante cobertos por titânio tratados termicamente.

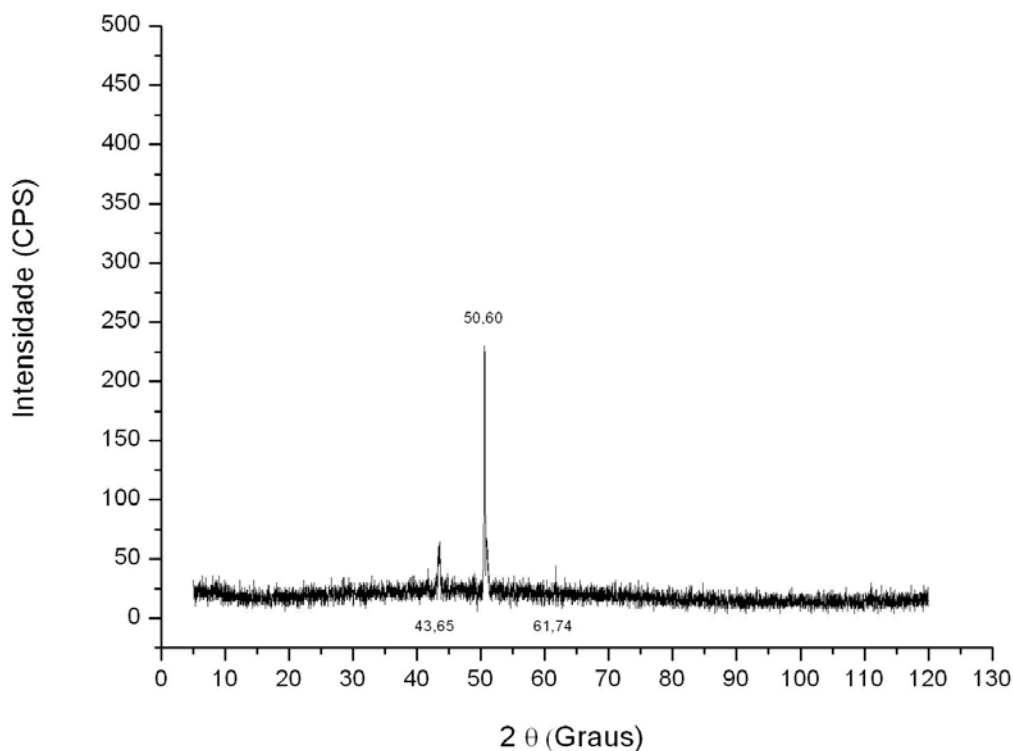


Figura 5.25. Difratograma da amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.

Em relação as amostras sem revestimento já analisadas (amostra sem revestimento e sem tratamento térmico e tratada termicamente por 60 minutos), houve o surgimento de um novo pico para um ângulo  $2\theta$  de  $50,60^\circ$  e outro pico em  $61,74^\circ$ .

O pico encontrado em  $2\theta$  de  $50,60^\circ$  pode ser associado a formação mais volumosa de fases ricas em carbono. A figura 5.26 mostra a ficha cristalográfica com o pico associado ao encontrado no difratograma.

Já o pico  $2\theta$  de  $61,74^\circ$  possui uma base muito fina, baixíssima intensidade, não foi encontrado em nenhuma amostra até então. O background do difratograma encontra-se bastante ruidoso e não foi encontrado nenhuma ficha cristalográfica acerca de óxidos ricos em carbono e elementos a base de carbono, logo atribuímos o mesmo ao efeito de interferência (ruído). O pico principal do diamante, que pode ser observado na ficha cristalográfica do diamante já supracitada (figura 5.6), também é apresentado do difratograma.

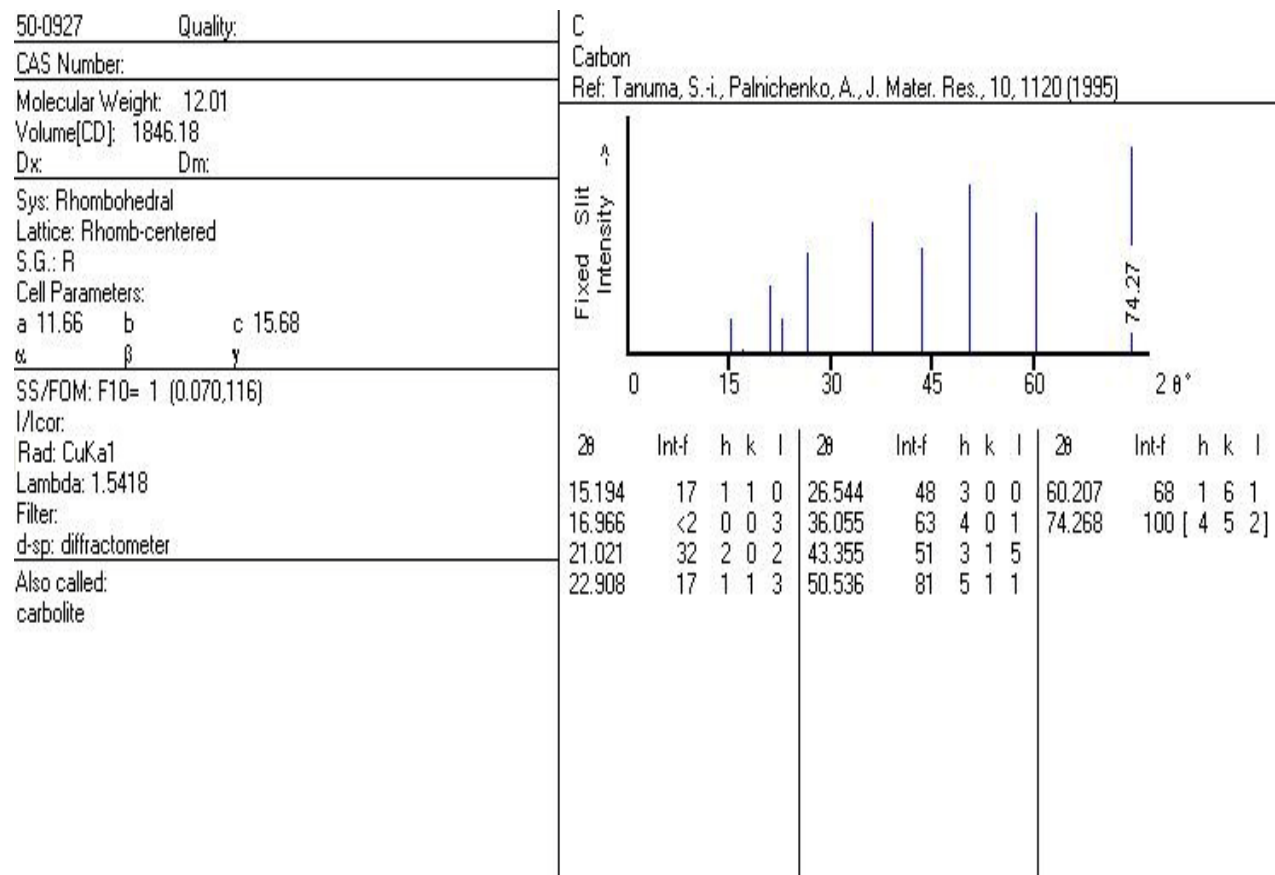


Figura 5.26. Ficha cristalográfica PDF 50-0927 para o carbono em formato romboédrico.

A tabela 5.5 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\Theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.5. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos a $1200^{\circ}\text{C}$ .		
Pico	$2\Theta (^{\circ})$	Material
1	43,65	Diamante
2	50,60	Carbono

### 5.2.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a $1200^{\circ}\text{C}$ .

A figura 5.27 mostra as marcas em forma de triângulo, que não foram encontradas na amostra de diamante com cobertura à base de titânio tratada termicamente. Somente foram encontradas na amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente, que segundo a bibliografia representam sítios de grafitação em diamantes. Enquanto as marcas em triângulo eram facilmente encontradas para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos, as figuras 5.28 e 5.29, mostram a morfologia degradada dos cristais para amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 180 minutos, e não as marcas em forma de triângulo.



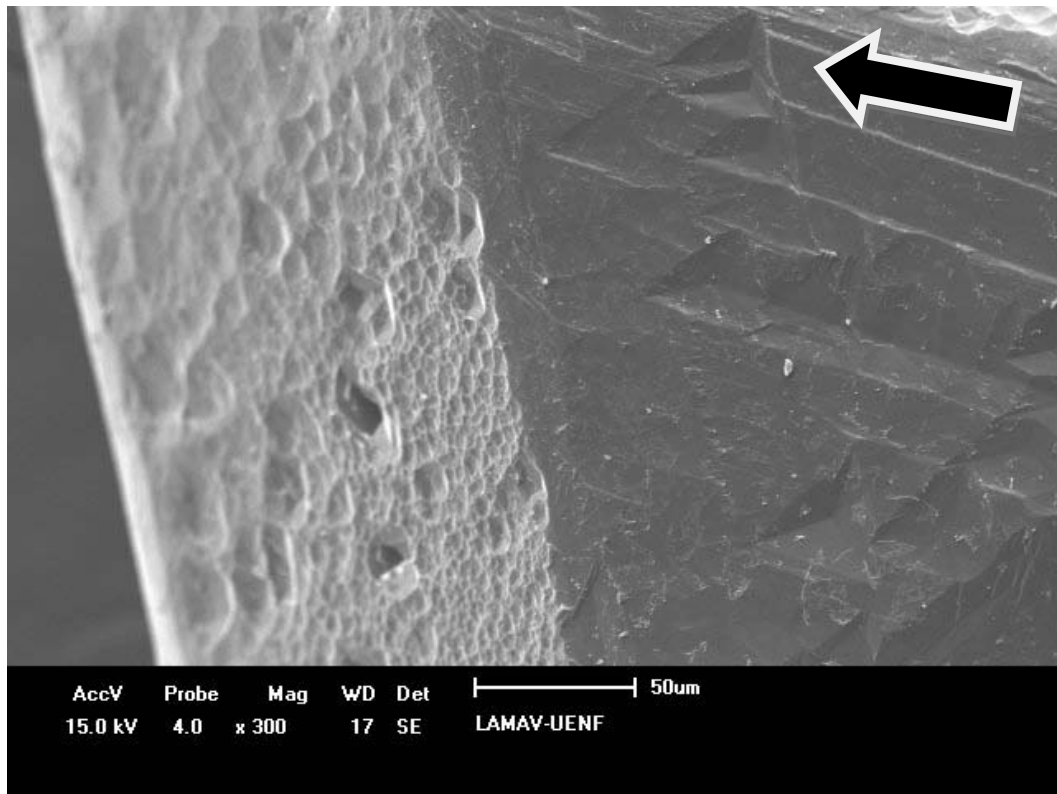


Figura 5.27, cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos apresentando as marcas em forma de triângulo.

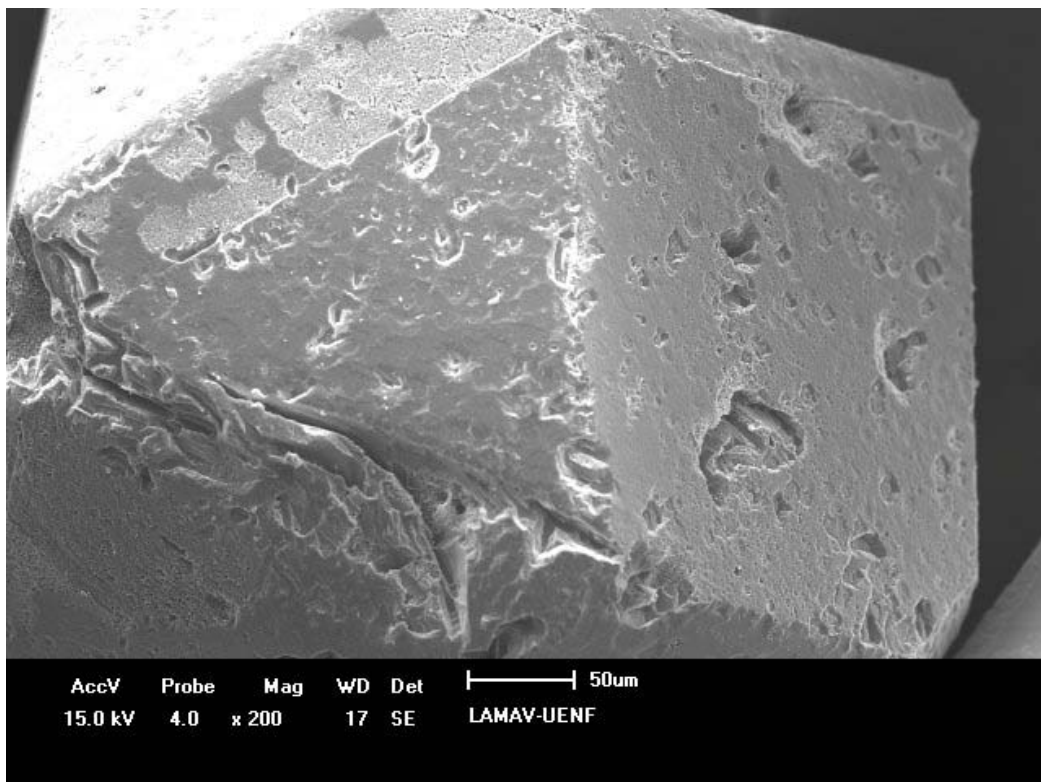


Figura 5.28. Detalhe de cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos.

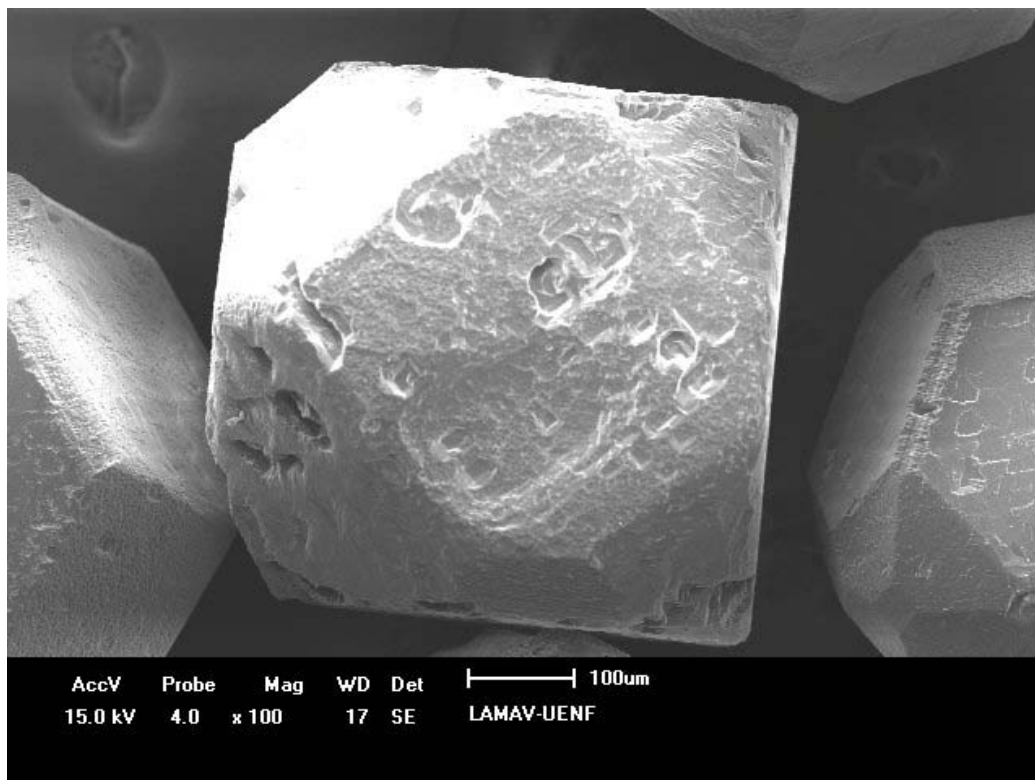


Figura 5.29. Cristal de diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos.

A diferença básica entre os difratogramas obtidos para a amostra de diamante sem cobertura tratada a 60 e 180 minutos é a diminuição da intensidade dos picos e aumento de ruídos, fator esse que caracteriza maior presença de fases amorfas. Analisando os resultados obtidos pela difração de raios X juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, conclui-se que as marcas em triângulo características de grafitação ocorreram, porém estão recobertas pela presença de uma camada de carbono amorfo (cinza) mais pronunciada na superfície dos cristais, e ainda, tais triângulos evoluíram a “crateras”, conforme é observado nas figuras 5.28 e 5.29.

### **5.2.3.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.**

A figura 5.30 mostra o mapeamento de superfície por EDS para o diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

Como a principal mudança ocorrida foi a transformação de fase do diamante em carbono amorfo e grafite, não houve mudanças significativas encontradas pelo mapeamento de superfície EDS, apenas o incremento do carbono. Percebe-se também que não houve segregação de componentes químicos. O oxigênio é oriundo da oxidação inicial dos diamantes.

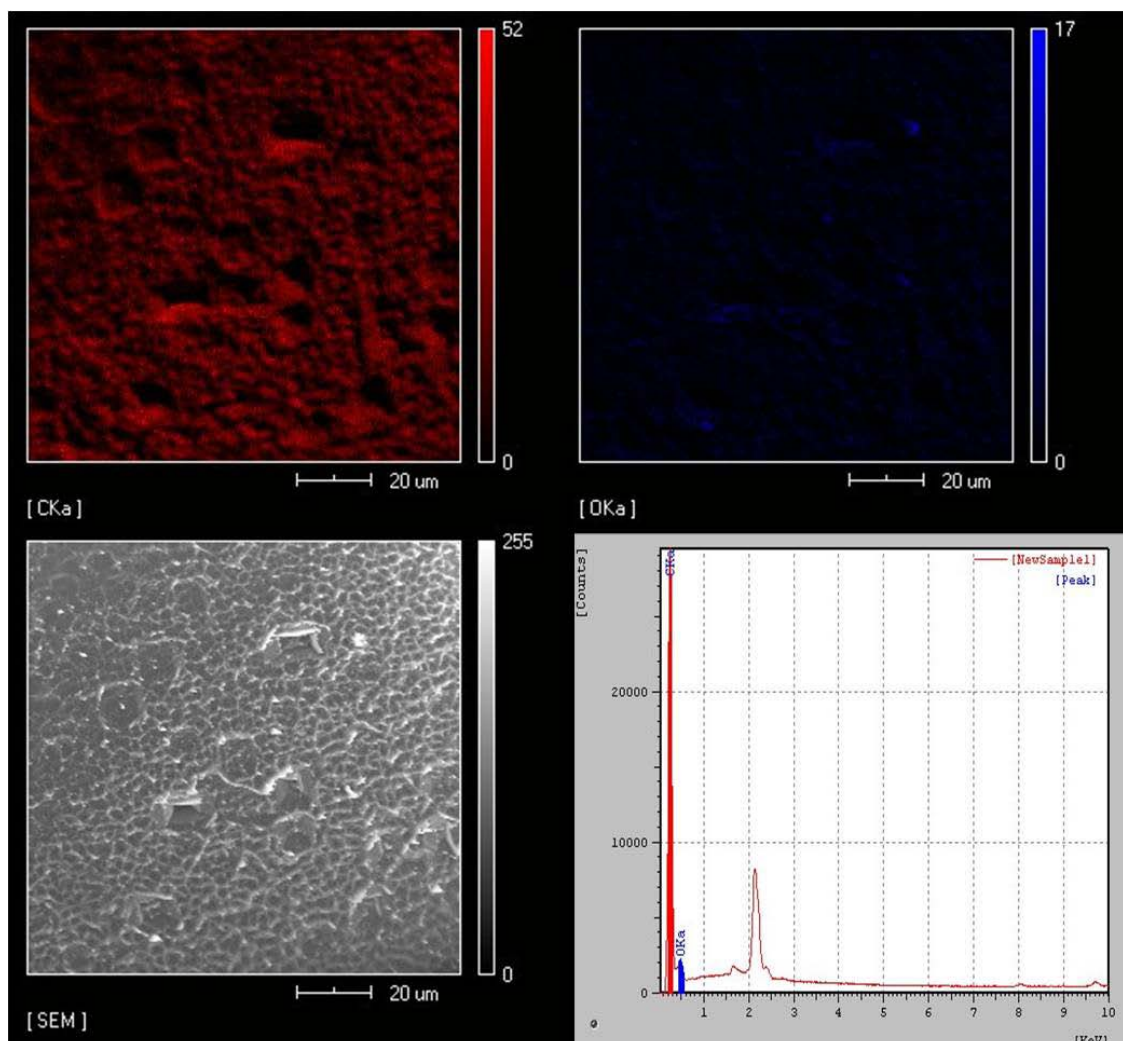


Figura 5.30. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

#### 5.2.4 – Caracterização da amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, foram utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

Buscou-se diferenças entre a presente e as amostras com e sem cobertura tratadas ou não, discutidas até então.

#### **5.2.4.1 – Difração de raios X para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.**

A figura 5.31 apresenta o resultado referente à análise por difração de raios X para a amostra de diamante não revestida e tratada termicamente a 1200 °C por 180 minutos.

Diferente do comportamento das amostras de diamante sem cobertura, onde o incremento do tempo de realização do tratamento térmico acarreta claramente na diminuição da intensidade dos picos principais e aumento dos ruídos no difratograma, o que caracteriza incremento de fase amorfa, este fenômeno não se observa nas amostras com diamantes revestidos a base de titânio.

O difratograma obtido para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 180 minutos, apresenta apenas mudanças de intensidade para os picos referentes aos óxidos formados e pequenas mudanças nas respectivas posições de todos os picos, ou seja, se compararmos com a figura 5.21 (60 minutos), fica claro o aumento das intensidades dos picos de óxido de titânio, sobretudo aquele referente a  $2\theta = 27,42^\circ$ . Naturalmente com o acréscimo do tempo de tratamento, mais óxido de titânio se formou.

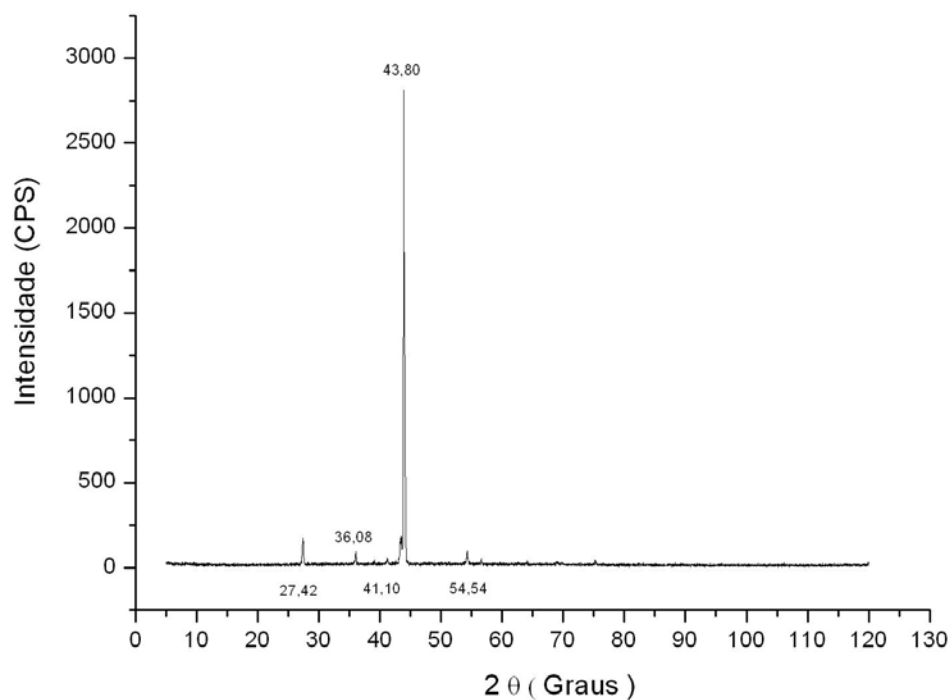


Figura 5.31. Difratograma de diamante com cobertura de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.

As figuras 5.6, 5.10 e 5.11 já supracitadas, mostram respectivamente a ficha cristalográfica padrão do diamante, titânio e dióxido de titânio.

A tabela 5.6 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\Theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.6. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

Amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

Pico	$2\Theta$ (°)	Material
1	27,42	Dióxido de titânio
2	36,08	Titânio
3	40,10	Titânio
4	43,80	Diamante
5	54,54	Dióxido de Titânio

#### 5.2.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 180 minutos a 1200°C.

As figuras 5.32 a 5.37 mostram várias imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 180 minutos a 1200 °C. A análise por difração de raios X não indicou formação de novas fases, somente mudanças nas posições e intensidade dos picos obtidos e maior quantia de óxidos formados. As imagens por MEV mostram como principal mudança em relação à mesma amostra tratada termicamente por um menor tempo (60 minutos) que a casca à base de óxidos de titânio formada na superfície ser encontrada mais facilmente destacada a superfície do diamante, fato esse decorrente do tratamento térmico mais prolongado. Ressaltamos que não foram encontrados na literatura dados sobre descolamento de coberturas de diamantes via avaliação estrutural.

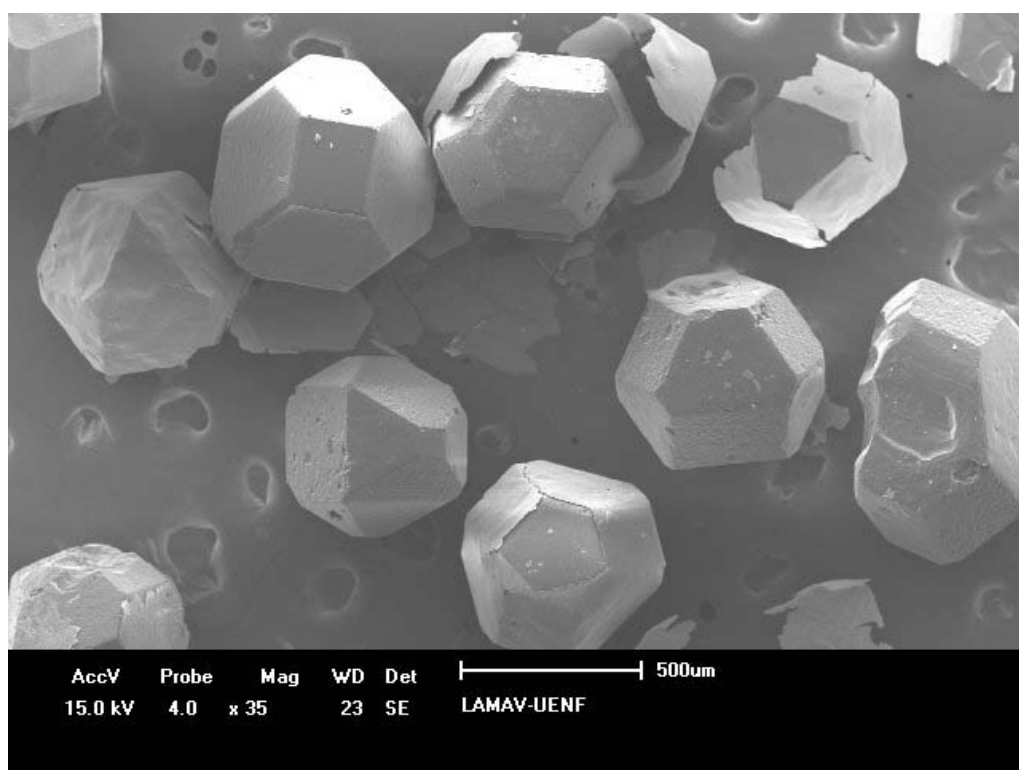


Figura 5.32. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C

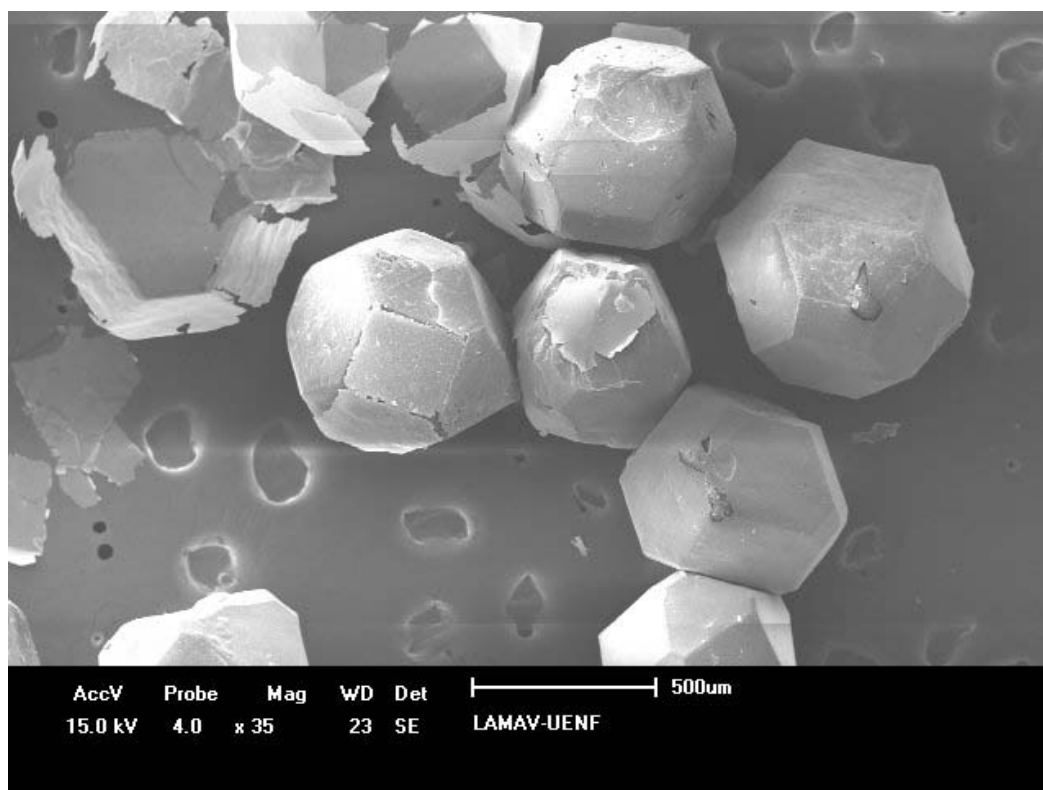


Figura 5.33. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C

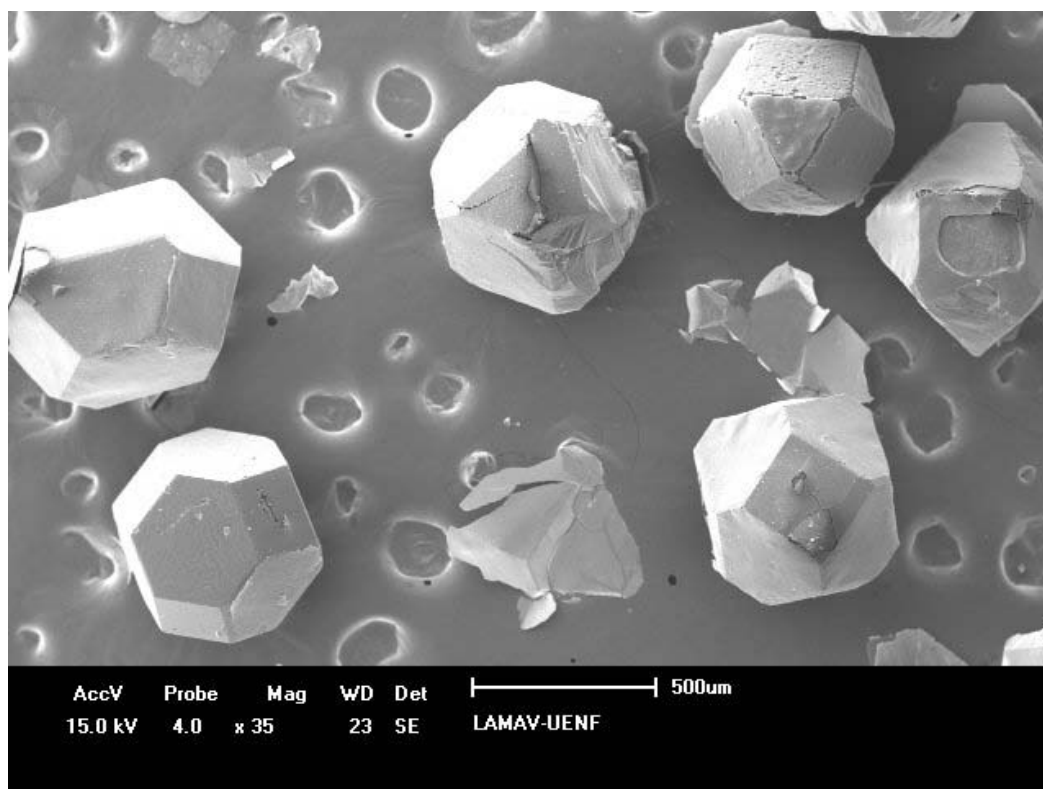


Figura 5.34. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C

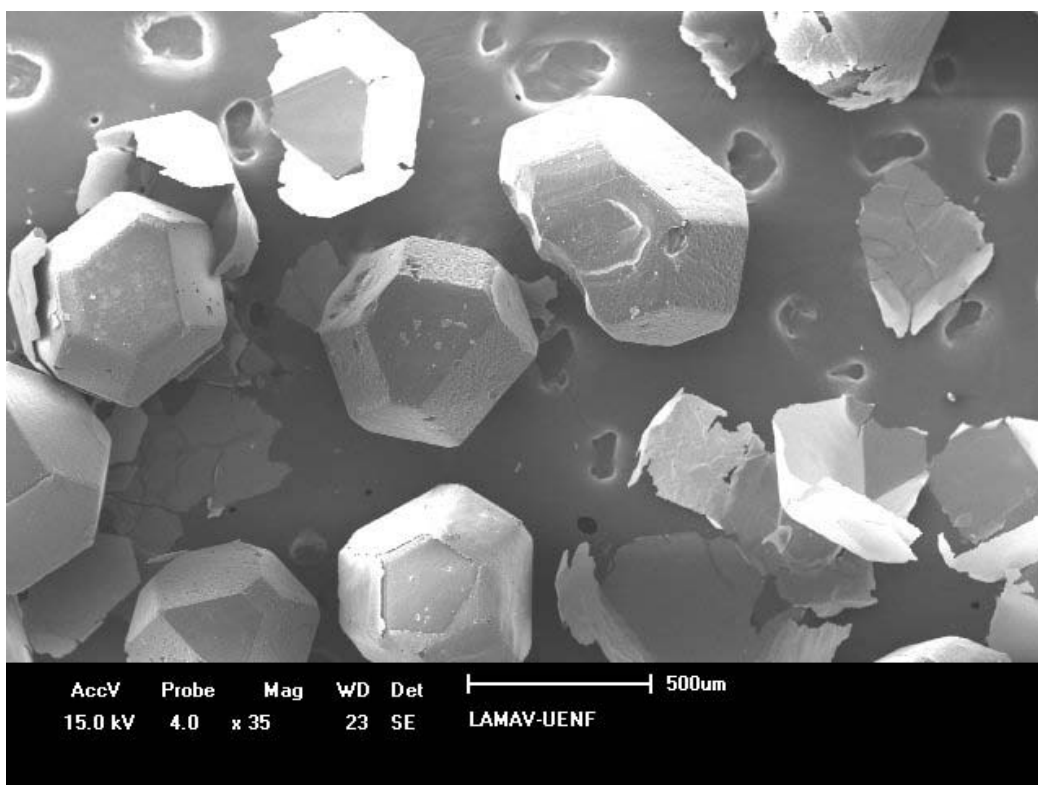


Figura 5.35. Cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C

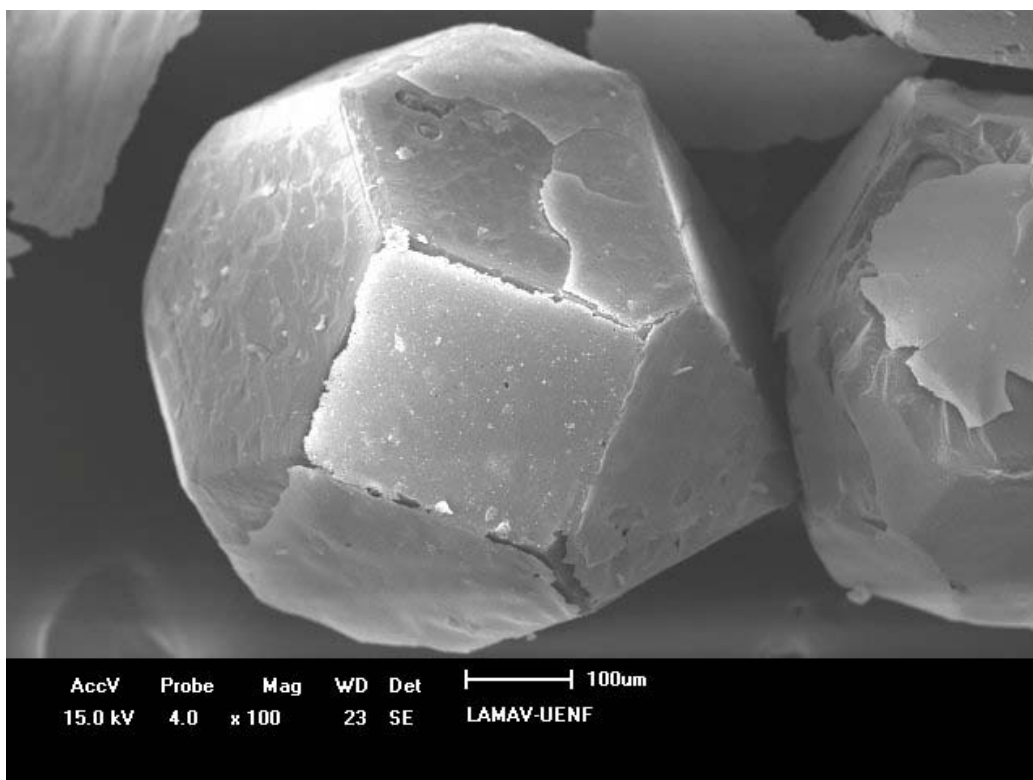


Figura 5.36. Detalhes de cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C



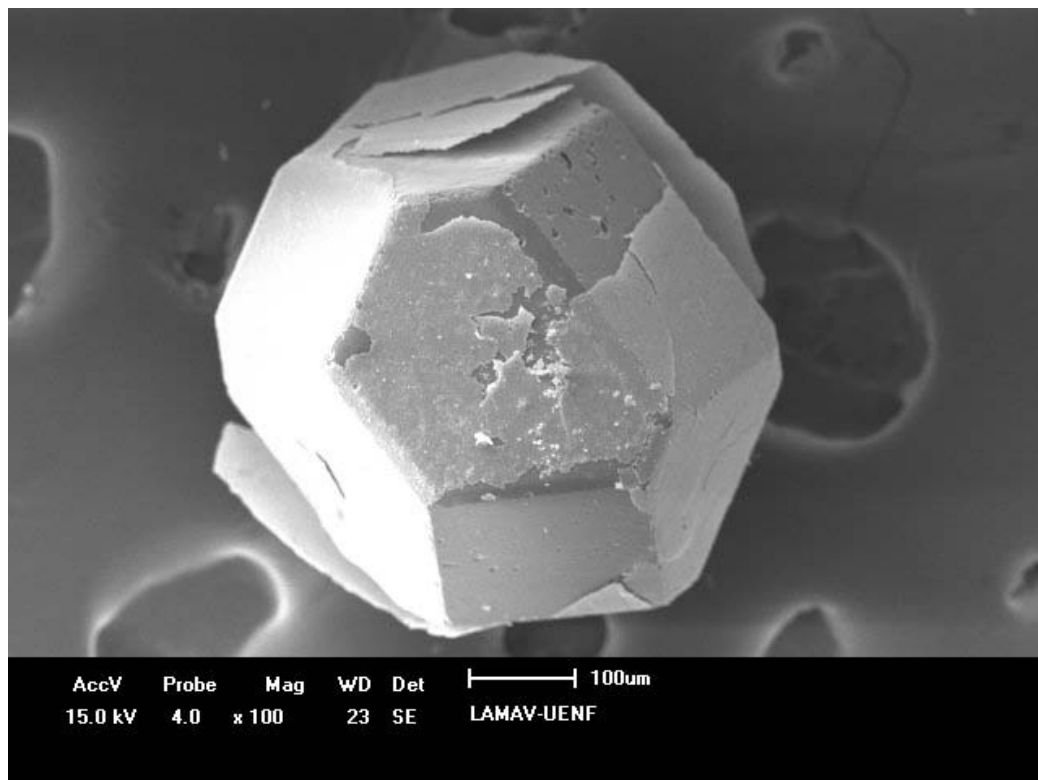


Figura 5.37. Detalhe de cristal de diamante com cobertura a base de titânio tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

As figuras 5.36 e 5.37 mostram detalhes acerca da superfície de cristais de diamante com cobertura a base de titânio tratados termicamente por 180 minutos a 1200 °C, onde percebe-se que a camada de óxidos de titânio se soltou. Uma superfície mais regular e menos defeituosa do diamante exposto em relação aos cristais de diamante sem cobertura tratados por 60 minutos (figuras 5.15 a 5.19) e diamantes sem cobertura tratados pelos mesmos 180 minutos (figuras 5.27 a 5.29), o que demonstra claramente o efeito da proteção da camada de óxidos de titânio formada ao longo do tratamento térmico. Fica claro também, que a morfologia cubo-octaédrica dos cristais foi mantida.

#### **5.2.4.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra com revestimento de titânio e tratado termicamente por 180 minutos a 1200°C.**

A figura 5.38 mostra o mapeamento de superfície por EDS para o diamante com cobertura de titânio tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C. As imagens por MEV mostraram que o incremento do tratamento

térmico levou ao maior destacamento da cobertura de óxidos de titânio formada na superfície dos cristais de diamante, em relação a tempos menores.

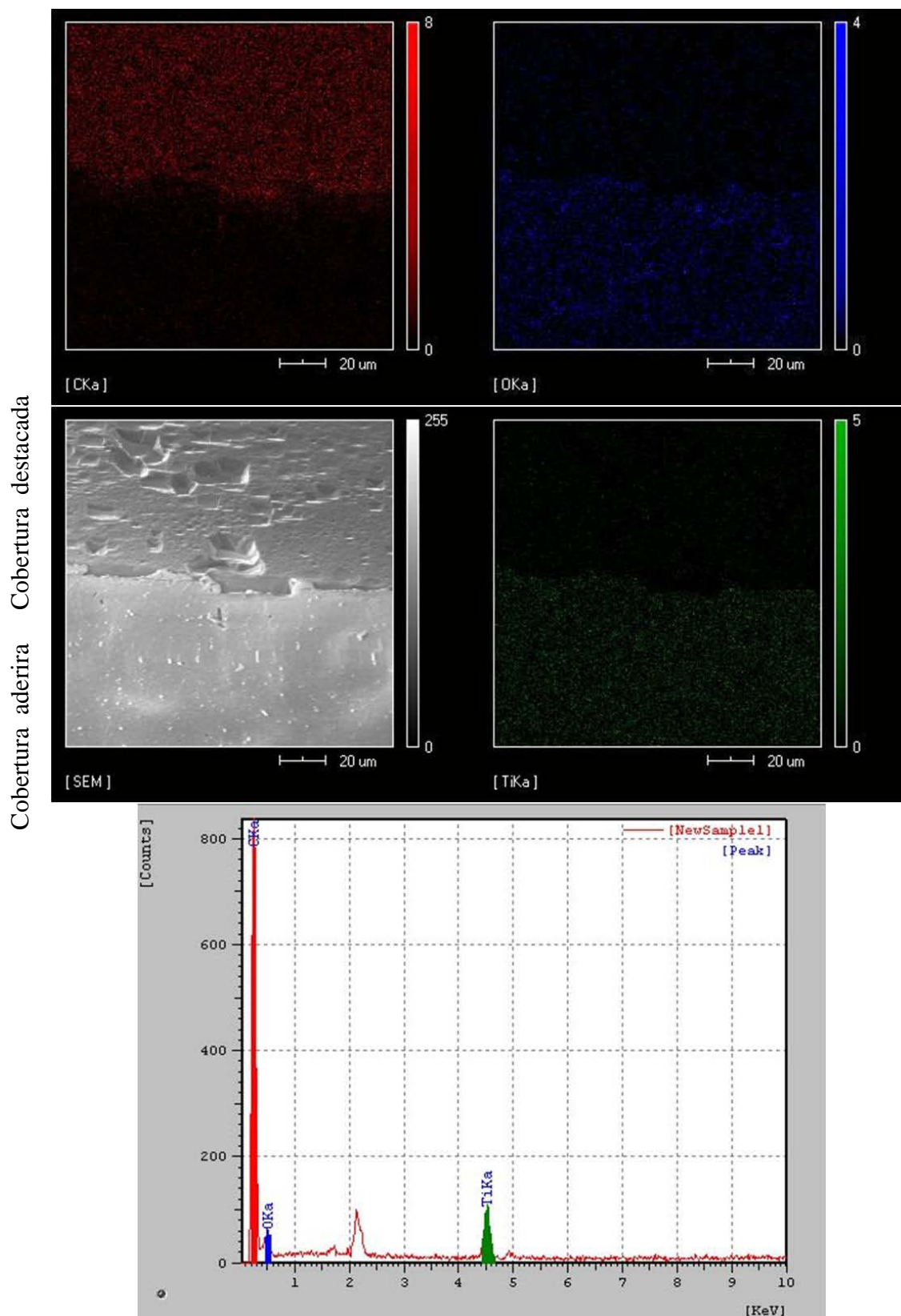


Figura 5.38. Mapeamento se superfície por EDS para diamante com cobertura de titânio tratado termicamente por 180 minutos a 1200 °C.

A imagem mostra uma superfície varrida por EDS, onde a metade superior encontra-se sem a casca superficial e a metade inferior com a casca superficial formada ao longo do tratamento térmico. O mapeamento por composição mostra na metade superior uma região rica em carbono, o que caracteriza superfície de diamante sem qualquer revestimento, já a metade inferior da região mapeada indica regiões ricas em oxigênio e titânio, o que reforçam os resultados obtidos até o presente momento, ratificando que a camada superficial obtida contém principalmente óxidos de titânio.

#### **5.2.5 – Caracterização da amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.**

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, foram utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

Buscou-se diferenças entre a presente e as amostras com e sem cobertura, tratadas ou não, discutidas até então.

##### **5.2.5.1 – Difração de raios X para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.**

A figura 5.39 apresenta o resultado referente à análise por difração de raios X para a amostra de diamante não revestida e tratada termicamente a 1200 °C por 360 minutos.

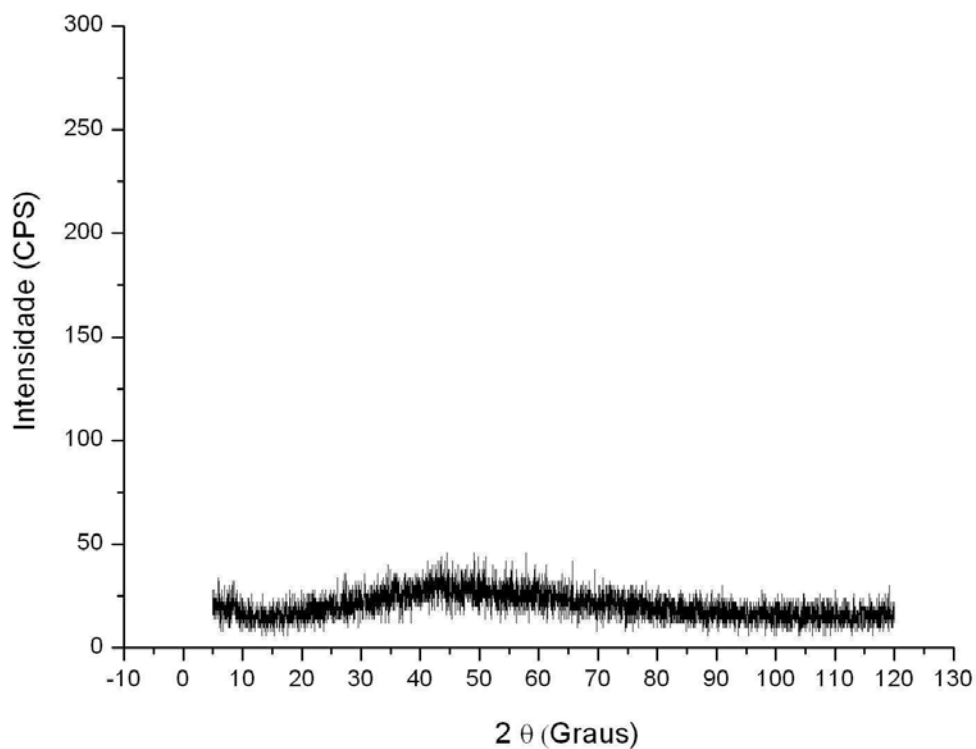


Figura 5.39. Difratograma de amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.

O difratograma obtido para a amostra de diamante sem cobertura e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C apresenta um background totalmente ruidoso, não apresentando sequer um pico principal, o que indica totalidade de fase amorfa, ao menos em uma profundidade desde a superfície suficiente para não ser detectada qualquer fase cristalina pela difração de raios X, logo fica caracterizada a agressividade do tratamento térmico suficiente para total recobrimento, do diamante sem cobertura por carbono amorfo (cinza).

#### **5.2.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.**

A figura 5.40 mostra o aspecto geral de cristais de diamante sem cobertura após o tratamento térmico por 360 minutos. Observam – se muitos sinais de degradação, grandes áreas com “crateras”, caracterizando a demasiada agressividade do tratamento térmico efetuado para o material.

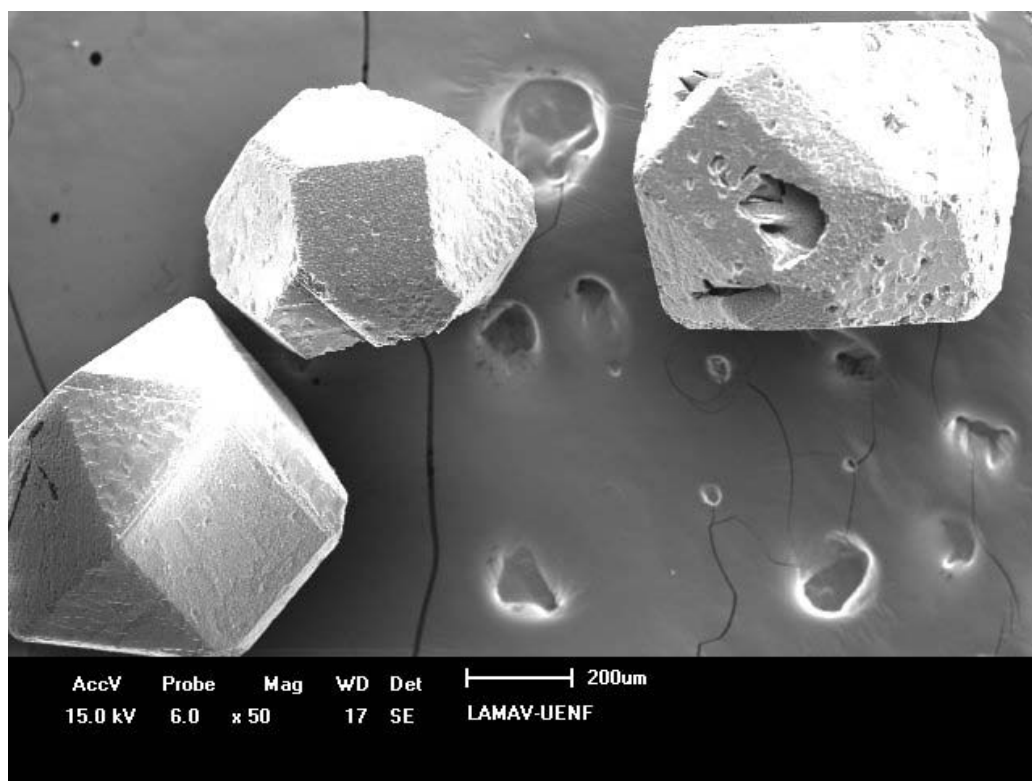


Figura 5.40. Cristais de diamante sem revestimento tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

Já a figura 5.41 mostra claramente o cristal de diamante totalmente recoberto por uma camada com textura diferente da original, que combinando com o caráter amorfo obtido na análise por difração de raios X, afirma-se certamente que essa camada é composta por carbono amorfo (cinzas).

A degradação detalhada em um cristal de diamante tratado termicamente por 360 minutos é mostrada na figura 5.42, onde pode-se observar, além das “crateras”, as mudanças de morfologia.

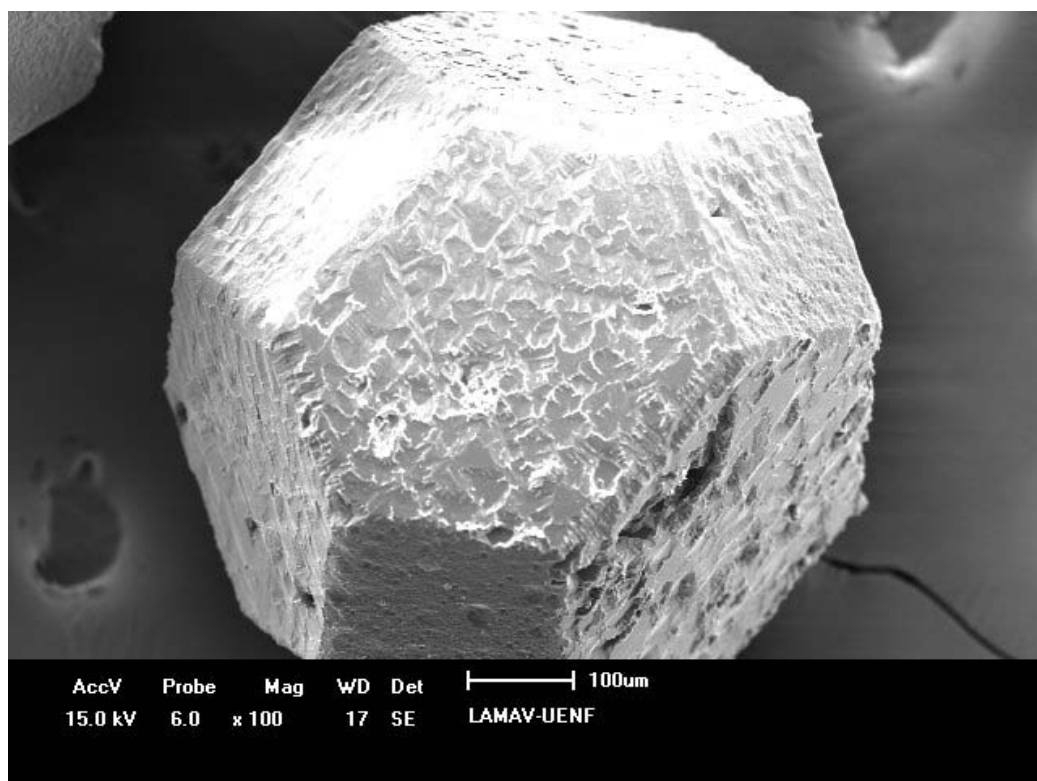


Figura 5.41. Cristal de diamante sem revestimento tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

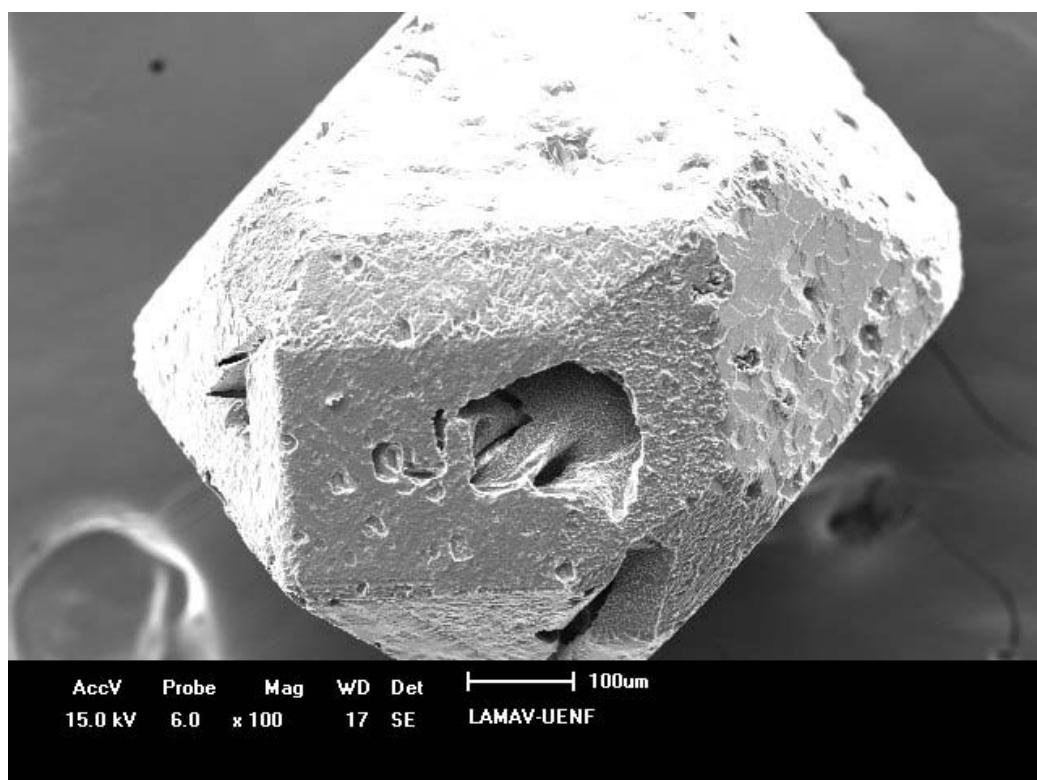


Figura 5.42. Cristal de diamante sem revestimento tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

### **5.2.5.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra sem revestimento e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.**

A figura 5.43 mostra o mapeamento de superfície por EDS para o diamante com cobertura de titânio tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C. A análise mostra uma distribuição contínua e regular do carbono ao longo da amostra que aliada a análise por difração de raios X e MEV, conclui-se que superficialmente tem-se carbono amorfo (cinzas), diferente das amostras de diamante com cobertura de titânio - onde percebe-se regiões ricas em óxidos (onde as camadas superficiais permanecem aderidas a superfície do diamante) e regiões ricas em carbono, proveniente dos diamantes.

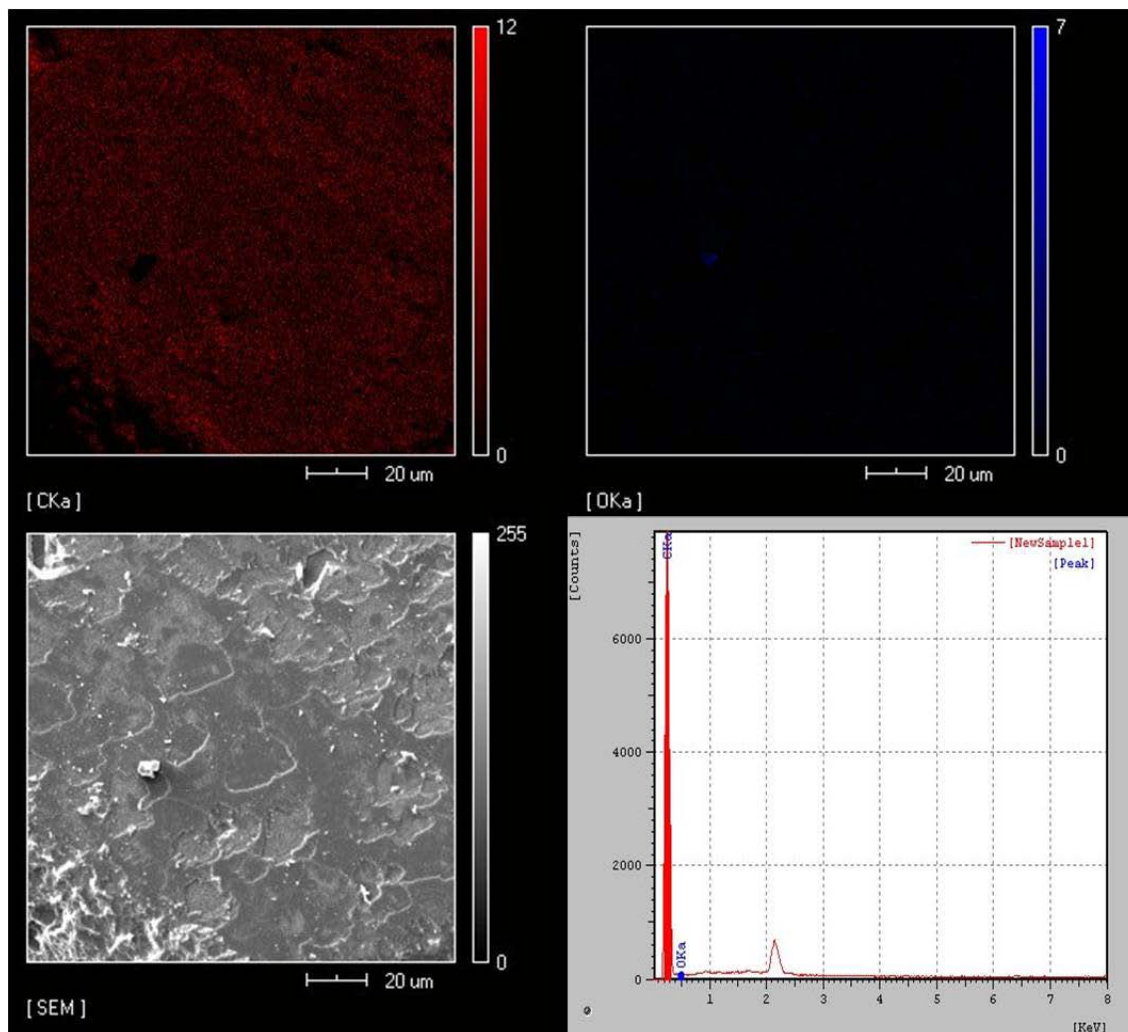


Figura 5.43. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

### 5.2.6 – Caracterização da amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.

As mesmas técnicas usadas para caracterização dos diamantes com e sem revestimento antes da realização do tratamento térmico, foram utilizadas para caracterização após tratamento térmico.

Buscou-se diferenças entre a presente e as amostras com e sem cobertura, tratadas ou não, discutidas até então.



### 5.2.6.1 – Difração de raios X para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.

A figura 5.44 apresenta o resultado referente à análise por difração de raios X para a amostra de diamante não revestida por Ti e tratada termicamente a 1200 °C por 360 minutos.

O picos em ângulo  $2\theta$  de  $27,42^{\circ}$  já foi demonstrado ao longo do trabalho ser referente ao dióxido de titânio, os picos em  $2\theta$  de  $35,90^{\circ}$  e  $41,10^{\circ}$  referentes ao titânio, o pico principal em  $43,60^{\circ}$  referente ao diamante,  $54,54^{\circ}$  referente ao dióxido de titânio. O aspecto diferente em relação ao difratograma para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada por 180 minutos, foi a presença dos picos para um ângulo  $2\theta$  de  $75,20^{\circ}$  e  $119,30^{\circ}$ .

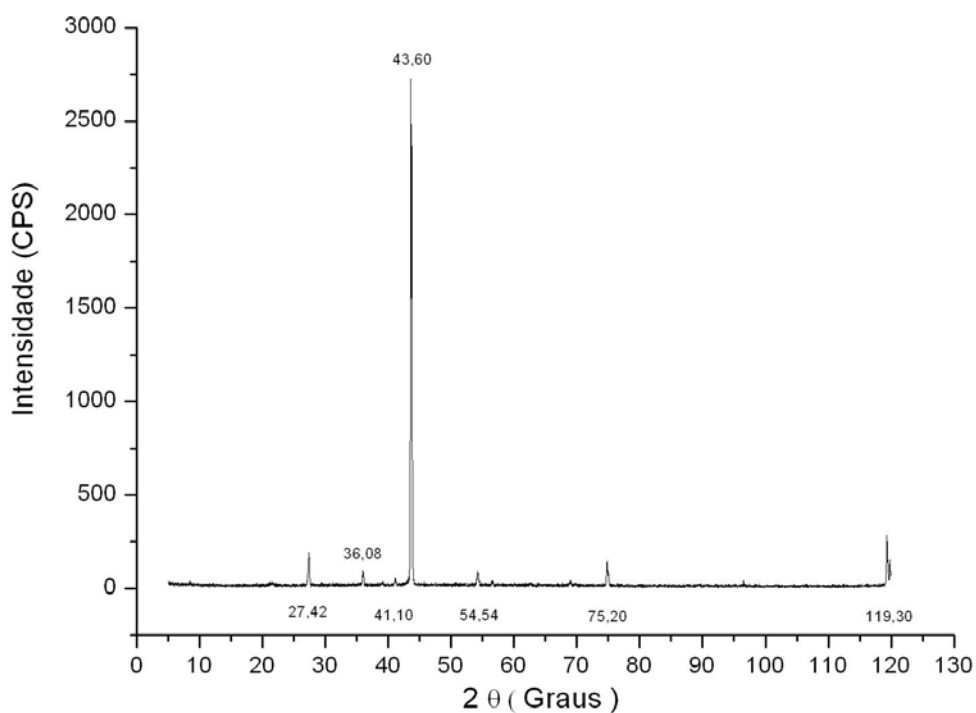


Figura 5.44. Difratograma para amostra de diamante com cobertura de Ti tratada termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

Foi demonstrado na análise das amostras de diamante sem cobertura a existência de um pico em torno de  $75,20^{\circ}$  em fichas cristalográficas padrões do diamante (figura 5.2 por exemplo), logo pode-se concluir que o maior tempo do tratamento térmico está contribuindo para maior separação e destacamento da cobertura de óxido de titânio formada ao longo do tratamento térmico do diamante.

Percebe-se também como diferença entre as amostras com e sem cobertura, o incremento do tratamento leva cada vez a maior aparecimento de fase amorfa (cinza) indicado pela diminuição da intensidade dos picos principais no difratograma para diamantes sem cobertura, sendo inexistentes picos principais na amostra de diamante sem cobertura tratada por 360 minutos, o que não acontece com o diamante com cobertura a base de titânio.

Já o pico em ângulo  $2\theta$  de  $119,30^{\circ}$  também pode ser associado ao titânio, sua ficha cristalográfica supracitada foi ao longo do trabalho (vide figura 5.10)

.A tabela 5.7 relaciona o pico encontrado no difratograma, seu respectivo ângulo  $2\theta$  e o tipo de material encontrado nas fichas cristalográficas padrões.

Tabela 5.7. Picos encontrados no difratograma da amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 360 minutos a  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Amostra de diamante com cobertura de titânio tratada termicamente por 360 minutos a $1200^{\circ}\text{C}$ .		
Pico	$2\theta (^{\circ})$	Material
1	27,42	Dióxido de titânio
2	36,08	Titânio
3	40,10	Titânio
4	43,60	Diamante
5	54,54	Dióxido de Titânio
6	75,20	Diamante
7	119,30	Titânio

### 5.2.6.2 – Microscopia eletrônica de varredura – MEV para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.

A figura 5.45 mostra cristais de diamantes, alguns com a superfície do diamante totalmente descoberta pela camada de óxidos formada ao longo do tratamento térmico e outros ainda revestidos.

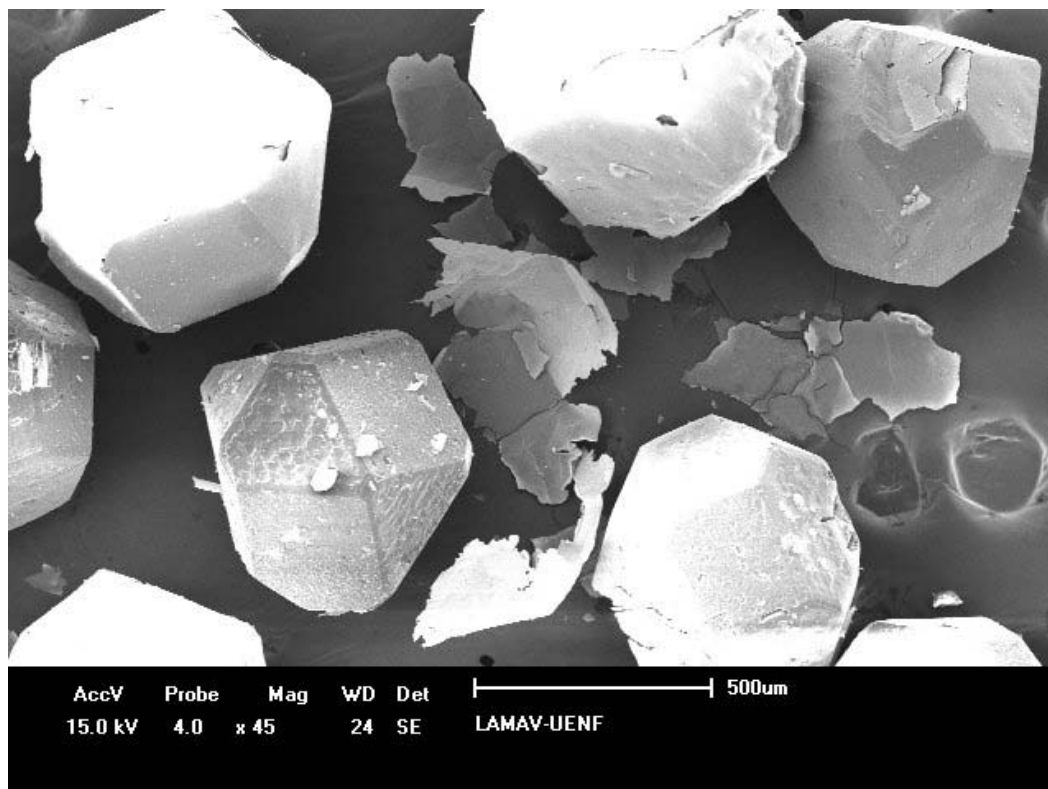


Figura 5.45. Cristais de diamante com cobertura de titânio tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

A figura 5.46 mostra detalhes acerca da morfologia de cristais de diamante com cobertura de titânio tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C, percebe-se menos defeitos em relação aos encontrados para diamantes tratados nas mesmas condições porém sem a cobertura de titânio (figuras 5.40 a 5.42).

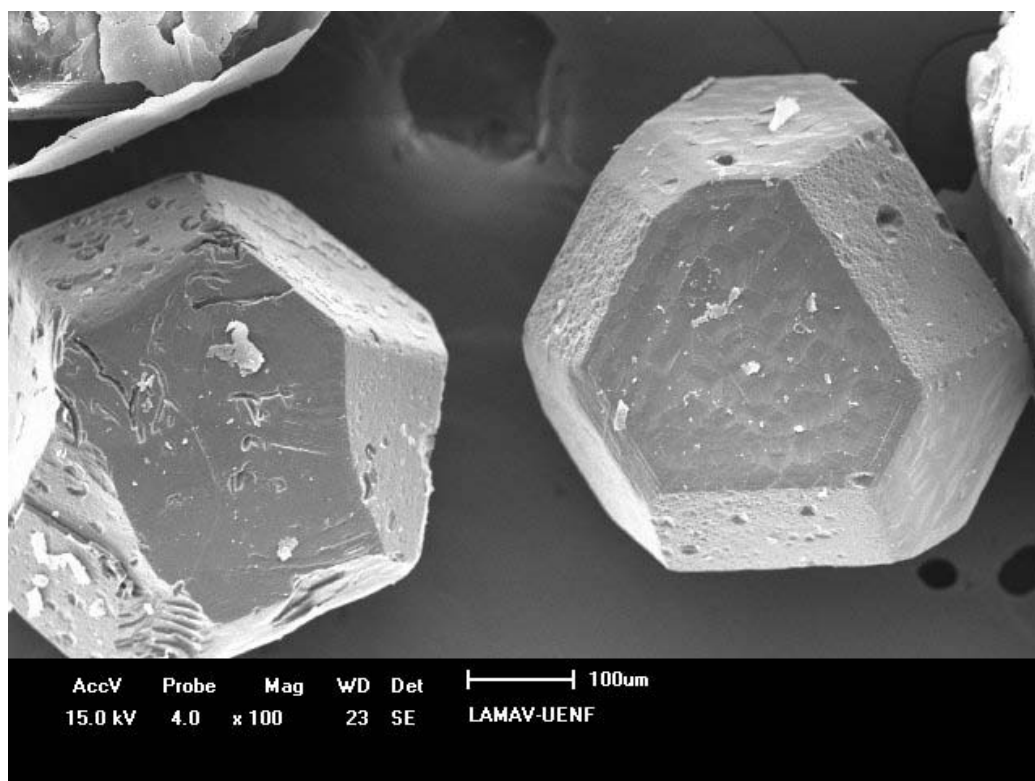


Figura 5.46. Cristais de diamante com cobertura de titânio tratados termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

### 5.2.6.3 – Mapeamento de superfície por EDS para amostra com revestimento de titânio e tratada termicamente por 360 minutos a 1200°C.

Observa-se na figura 5.47 o mapeamento de superfície para a amostra de diamante com cobertura a base de titânio tratada termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

Foi mapeada uma região que ainda continha a casca de óxidos de titânio aderida à superfície, e não houve grandes diferenças em relação às análises já supracitadas.

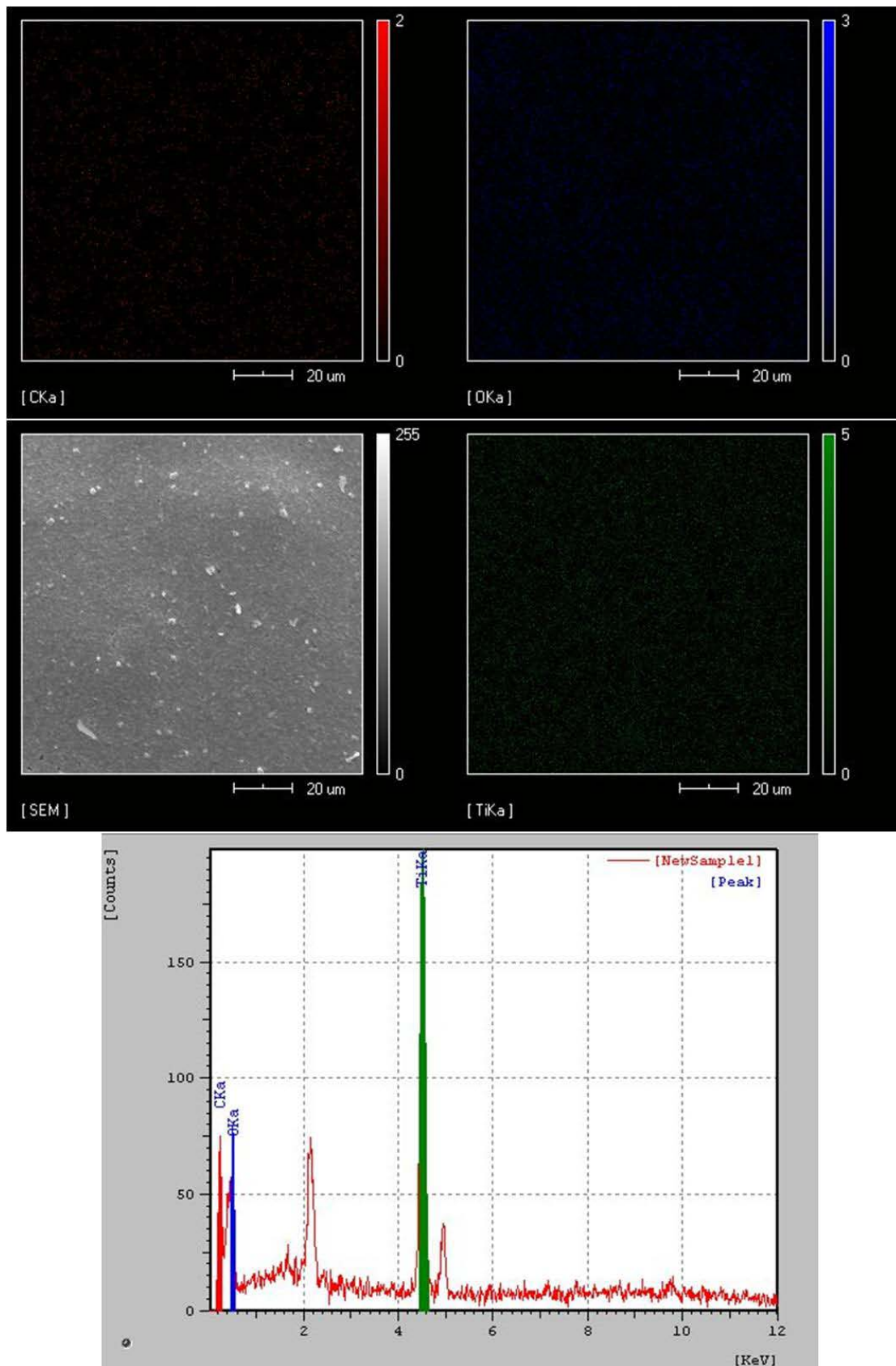


Figura 5.47. Mapeamento se superfície por EDS para diamante sem cobertura tratado termicamente por 360 minutos a 1200 °C.

### **5.3 – Considerações finais acerca dos resultados apresentados.**

Diante de toda a fundamentação apresentada, demonstrou-se que o mecanismo de degradação térmica nos diamantes ocorre segundo o roteiro: oxidação, formação de sítios de nucleação da grafitização, conforme observa-se nos triângulos obtidos nas superfícies dos diamantes, culminando com a formação de carbono amorfo em toda a superfície. Também ficou bastante evidente o forte papel protetor da cobertura de Ti, o qual evitou a extensiva degradação observada nos diamantes sem cobertura, mesmo aos maiores tempos de exposição ao tratamento térmico.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

Foram constatadas ao longo do presente trabalho diferenças significativas acerca do processo de degradação dos diamantes estudados, logo pode-se fazer as seguintes considerações acerca do trabalho apresentado:

1 - Os diamantes sem cobertura apresentam para tratamentos térmicos com menor tempo, indícios de formação de grafitação, conforme pode ser observado pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Com o incremento do tempo de realização do tratamento térmico, a técnica de difração de raios X detectou formação cada vez maior de fase amorfa (característica indicada pela perda de intensidade dos picos principais e formação de um background mais ruidoso), caracterizando a agressividade e demasiada degradação do diamante sem cobertura.

2 – Grafitação e posterior obtenção de carbono amorfo (cinzas) parecem ser o mecanismo de desgaste do diamante sem cobertura para o tratamento térmico proposto.

3 - Para o diamante com cobertura a base de titânio, formou-se uma camada composta por óxido de titânio na superfície do diamante, camada essa que ao longo dos experimentos demonstrou-se capaz de proteger o diamante e impedir, ao menos com o tratamento térmico proposto, a degradação completa do material.

4 – Para os diamantes com cobertura à base de titânio, a mudança significativa em relação ao mecanismo de desgaste é a oxidação da camada superficial, que não permitiu a ocorrência da grafitação.

5 – O fabricante dos diamantes utilizados, constatou por métodos experimentais, a eficiência do diamante recoberto com titânio em relação ao diamante sem revestimento. Ficou claramente provado ao longo do presente trabalho a formação de uma camada passiva de óxidos a base de titânio que

enquanto a mesma não se separa da superfície do diamante, é capaz de proteger o mesmo da grafitização.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Barbosa, O. (1991). *Diamante no Brasil – Histórico, Ocorrência, Prospecção e Lavra*, CPRM, Rio de Janeiro, p.136.

Cassedanne, J. P. (1989). *Diamonds in Brazil*, *The Mineralogical Record*, vol 9, p. 23.

Davis, J. (2003). *The diamond wars have begun*. In: *WIRED*, Conde Nast Publications, vol31, n2, pp. 1028-1059.

Davis R. F. (1992), *Diamond Films and Coatings*, Noyes Publications, New Jersey, vol24, p. 437.

Davis, P. R., Fish, M. L., Peacock, S., Wright, D. N., (1996). *An indicator system for saw grit*. *Industrial Diamond Review*, vol56, n 57, pp.78-87.

*Diamond Innovations*, (2004), *Catálogo de Diamantes MGB*, EUA, pp. 1- 8.

Evans T. (1979) em *The Properties of Diamonds*, Academic, London, vol18, n2, pp. 403–424.

Evans T., James P. F. (1964), *Proc. R. Soc. London*, vol 6. pp. 260-277.

Evans T., Phaal C. (1962). The Kinetics of the Diamond- Oxygen Reaction. Proc. Conf. Carbon, 5 ed. pp 147- 153.

Field J. E. (1979). The Properties of Diamond, Academic Press, Oxford, pp 326-350.

Howe J. Y., Joles L. E., Cormack A. N. (2001). The oxidation of diamond. School of Ceramic Engineering and Materials Science Alfred University, Alfred – NY, pp 1-5.

Lee J. K. Michael W. Anderson F. Gray A., John P. (2006). Explosive oxidation of HPHT diamond particles. Diamond & Related Materials vol51, n8, pp.1206 – 1209.

Jakobuss, M. (2000). The Dynamics of Diamond Retention in Grinding Wheel Systems. Proceeding of the Intertech, GE Superabrasives Grinding Products, Vancouver Canada, p. 22.

Janse, (BRAM) A.J.A. (1996). A history of diamond sources. In: Africa: Part II, Gems & Gemology, vol. 32, no 1, pp.2-30.

John P. Polwarta N. Troupea C. E. Wilson J. I. B. (2002) The oxidation of (100) textured diamond. Diamond and Related Materials, vol 11, pp. 861–866.

Joshi A. Nimmagadda R. Herington J. (1989) Oxidation kinetics of diamond, graphite and chemical vapor deposited diamond films by thermal gravimetry. pp. 615-619.

Neubauer E., Kladler, G., Eisenmenger-Sittner, Hell, J., Prentice, C., Angerer, P., Ciupinski., (2009). Interface Design in Copper-Diamond composites by using PVD and CDV coated diamonds. Advanced Materials Research. Vol. 59. pp.214-219.

Oliveira, L. J., (2005). Processamento e Caracterização do Sistema Fe-Cu Diamante para uso em pérolas de fios diamantados. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. Campos dos Goytacazes.

Pantea C. Gubicza T. Ungar G. Voronin A. Zerda T. W. (2001). Dislocation density and graphitization of diamond crystals, Department of Physics and Astronomy, TCU, Fort Worth – Texas, vol 66, n 9, pp 345 - 349.

Pantea C. Gubicza T. Ungar G. Voronin A. Zerda T. W. (2002). High pressure study of graphitization of diamond crystals journal of applied physics vol 91, n 4 pp. 1957-1962.

Quian J. Pantea C. Huang J. Zerda T. W. Zhao Y. (2004) Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure–high temperature, Carbon, vol 42, pp 2691–2697.

Shao W. Z. Ivanov V. V. Zhen L. Cui Y. S.Wang Y.(2003). A study on graphitization of diamond in copper–diamond composite materials Materials Letters, vol 58, pp 146– 149.

Sun C. Q. Xie H., W Zhang W Hing P. (2000). Preferential oxidation of diamond {111} J. Phys. D. Appl. Phys, vol 33, pp. 2196–2199.

Tankala K. Debroy T. Alam M. (1990). Oxidation of diamond films synthesized by hot filament assisted chemical vapor deposition. J. Mater. Res., Vol. 5, No. 11, pp 2483 – 2489.

Xu, X.P., Tie, X. R., and Wu, H. R., (2007). International Journal of Refractory Metals & Hard Materials . Vol. 25. N.3. pp.244-249.

Wang, Y. H. *et al.*, (2001), Key Engineering Materials. Vols. 202-204. pp.147-151.

Zang, J. B., Wang, Y. H., Zhang, M. Z., Wang, M. Z and Zheng, Y. Z., (2003). Study on the Properties and Application of Ti-coated Diamond by Measuring Resistance. Key Engineering Materials. Vol. 250. p. 78-82.

Zhou, H. M., Li, Q. F., Li, L. Zheng, Y. F., (2009). A Ni/surface-modified Diamond Composite Electroplating Coating on Superelastic NiTi Alloy as Potential Dental Bur Design. Materials Science Forum. Vols.610-613. pp. 1339-1342.