# UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA – CCT

# PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

# "INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE TIC SOBRE A RESISTÊNCIA A DANOS TÉRMICOS EM DIAMANTES"

# VICTOR MUNIZ DAS CHAGAS

Orientador: Prof Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ JULHO – 2012

PDF processed with CutePDF evaluation edition <a href="http://www.CutePDF.com">www.CutePDF.com</a>

# "INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE TIC SOBRE A RESISTÊNCIA A DANOS TÉRMICOS EM DIAMANTES"

## VICTOR MUNIZ DAS CHAGAS

"Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais."

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ JULHO – 2012

# INFLUÊNCIA DO REVESTIMENTO DE TIC SOBRE A RESISTÊNCIA A DANOS TÉRMICOS EM DIAMANTES

# VICTOR MUNIZ DAS CHAGAS

"Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em: 20 de julho de 2012

Comissão Examinadora:

Prof. Marcílio Nunes Freire – (DSc. Eng. Materiais) – DCAT – UFERSA

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (DSc. Eng. Materiais) - LAMAV - UENF

Prof. José Nilson França de Holanda (DSc. Eng. Materiais) – LAMAV – UENF

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais, aos meus irmãos e à minha noiva Samara Simen, pelo amor, carinho e compreensão.

### AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por estar sempre me guiando, acompanhando meus passos e dando-me forças necessárias para completar mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado em cada momento, me apoiando durante esta jornada que se encerra.

Aos meus irmãos que contribuíram muito para minha felicidade ao longo dessa jornada.

À minha querida noiva Samara Simen, pelo carinho, dedicação, pelas valiosas orientações e pelo incentivo durante este período de estudo.

Ao Profesor Dr. Marcello Filgueira pela oportunidade oferecida, e pelo fato de acreditar no meu potencial de trabalho, dando-me atenção, orientação e conselhos profissionais. Tenho muita gratidão ao professor e amigo que me acolheu nos momentos difíceis.

A todos os demais professores do LAMAV, principalmente os que se tornaram além de mestres, amigos inesquecíveis, que muito contribuíram para a minha formação.

À professora Lioudimila pelo carinho e amizade.

A todos do Setor de Materiais Superduros, que me ajudaram, dos funcionários aos Professores Doutores.

Agradeço a Márcio Carneiro pela ajuda prestada durante o curso.

Tenho muito a agradecer a Luciano José de Oliveira por estar junto a mim, me auxiliando em conversas importantes e de grande apreço.

A todos os funcionários do LAMAV, especialmente Shirlene Chagas, pelos auxílios prestados e informações técnicas valiosas. A todos os profissionais de apoio e guardas do LAMAV.

Enfim, a todos os companheiros, funcionários e amigos do LAMAV, que de alguma forma contribuíram para o sucesso do meu trabalho.

<b>^</b> .		1		_
Sι	ım	а	rı	0
		~	•••	-

ÍNDICE DE FIGURAS	111
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	Х
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Justificativas	5
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – Morfologia do Grafite	6
2.2 – Morfologia do Diamante	7
2.3 – Diagrama de Fases do Carbono	7
2.4 – Propriedades e Características do Grafite e do Diamante	9
2.5 – Síntese de Diamante	11
2.6 – Grafitização de Diamante	12
2.6.1 – Grafitização dos diamante sob vácuo	17
2.6.2 – Caracterização da grafitização dos diamantes do ponto de vista	21
quantitativo	
2.6.3 – Fatores que influenciam a taxa de grafitização	24
2.7 – Oxidação dos Diamantes	27
2.7.1 – Parâmetros que influenciam na oxidação dos diamantes	28
2.7.2 – Tipo da Rede e Cristalografia do Diamante	29
2.7.3 – Influencia quanto ao tipo do diamante (natural / Industrial)	31
2.7.4 – Influência dos Defeitos, Impurezas e Regiões de Maior Energia	33
2.7.5 – Oxidação dos Diamantes ao Ar Ambiente	36
2.8 – Cristais Revestidos	38
2.9 – A Matriz	40
2.9.1 – Matriz Cerâmica	40
2.9.2 – Matriz Metálica	41
2.9.3 – Matriz polimérica	43
2.10 – Aspecto de Retenção dos Cristais	44

2.11 – Aspecto de Retenção na Superfície dos Grãos de Diamante após 49 Sinterização

2.12 – Influência da Espessura do Revestido	51
2.13 – Propriedades dos Grãos Revestidos	52
2.14 – Características do Revestimento de Diamante	53
2.14.1 – Tipos de Revestimento	54
2.14.1.1 – Diamantes Revestidos com Níquel	55
2.14.1.2 – Diamantes Revestidos com Titânio ou Cromo	58
2.14.1.3 – Diamantes Revestidos com Carbeto de Silício	59
2.14.2 – Métodos de Revestimento de Diamantes	60
2.14.2.1 – Método de Eletrodeposição	60
2.14.2.2 – Método CVD	62
2.14.2.3 – Método PVD	63
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	62
3.1 – Apresentação	62
3.2 – Materiais Utilizados	63
3.3 – Tratamento Térmico	63
3.4 – Métodos de Caracterização	64
3.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial	65
(DTA)	
3.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
3.4.3 – Microanálise	66
3.4.4 – Difração de Raios-X	67
3.4.5 – Microscopia Confocal a Laser	67
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 – Caracterização das Amostras antes do Tratamento Térmico	69
4.1.1 – Análise Térmica das Amostra de Diamante sem Cobertura não	69
Tratada Termicamente	
4.1.2 – Análise Térmica da Amostra de Diamante Revestido com TiC	71
não Tratada Termicamente	
4.2 - Difratograma do Diamante sem Revestimento antes do Tratamento	72
Térmico	

4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem Revestimento 73

antes do Tratamento Térmico

4.4 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem 75
 Revestimento antes do Tratamento Térmico

4.5 – Difratograma do Diamante Revestido com TiC antes do Tratamento 77
 Térmico

4.6 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante Revestido 78
 com TiC antes do Tratamento Térmico

4.7 – Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) do Diamante Revestido 79 com TiC antes do Tratamento Térmico

4.8 – Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento 82
 Térmico de 60 Minutos a 1200°C

4.9 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Diamante sem 83
 Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

4.10 – Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) do Diamante sem 84
 Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

4.11 – Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento 87
 Térmico de 60 Minutos e 1200°C

4.12 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Diamante 88 Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

4.13 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com 89
 TiC após o Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

4.14 – Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento 92
 Térmico de 180 Minutos a 1200°C

4.15 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem 93
 Revestimento após o Tratamento Térmico de 180 Minutos a 1200°C

4.16 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem 95
 Revestimento após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

4.17 – Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento 97
 Térmico de 180 Minutos e 1200°C

4.18 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante Revestido 98 com TiC após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

4.19 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com 99
TiC após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

4.20 - Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento 101

Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.21 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem 102 Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.22 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem 103 Revestimento após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.23 – Microscopia Confocal do Diamante sem Revestimento após o 105
 Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.24 – Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento 107
 Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.25 – Microscopia Eletrônica e de Varredura do Diamante Revestido com TiC 108 após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.26 – Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com 110
 TiC após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

4.27 – Microscopia Confocal Revestido com TiC após o Tratamento Térmico 112
de 360 Minutos e 1200°C
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES 114

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	115
	110

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Cristais de diamante revestidos MBG 600 com Ni56	3
Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do grafite	6
Figura 3 – Representação da estrututa cristalina do diamante	7
Figura 4 – Diagrama de fases do carbono	8
Figura 5 – Região de síntese comercial via APAT dos diamantes	12
Figura 6 – Matriz heterogenia com adição de diamantes	13
Figura 7 – Micrografia óptica de superfície {111} grafitizada após o grafite ser	18
removido	
Figura 8 – A morfologia superficial dos filmes de diamante (a) não-recozidos e	19
(b) recozido a vácuo.	
Figura 9 – Perfis de difração de raios-X dos filmes de diamante recozidos a	20
Vácuo para (a cima) 300, 700, 1100 e 1400K por 1 h, mostrando características	
de grafite, sem afetar as características dos picos de diamantes.	
Figura 10 - Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {110}	21
Figura 11 - Diamante aquecido a 2150°K por 5 minutos com superfície {110}	22
altamente grafitizada e superfície {100} levemente grafitizada	
Figura 12 - Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {111}	
Figura 13 - Grafitização em função da temperatura em pressão de 2 Gpa em	26
amostras de tamanhos de partícula diferentes ∎5 nm, ●—50 nm, ▲—250 nm,	
▼3040 µm	
Figura 14 - diamantes aquecidos a 1473K em 2Gpa (a) nanodiamante (5 nm),	27
(b) nanodiamante(50 nm) and (c) submicron diamante(250 nm)	
Figura 15 – Micrografia obtida através do microscópio eletrônico de transmissão	29
diamante CVD tratado a uma temperatura de 1741°C a uma pressão parcial de	
Oxigênio de 6x10 <sup>-10</sup> Pa por 600 minutos	
Figura 16 – Variação da taxa de oxidação em função da pressão de oxigênio par	30
a três diferentes faces do diamante. 0-0 {111}, x-x {110}, □-□ {100}	
Figura 17 – Espécie de diamante com quatro faces {110} e duas faces {100}	31
Figura 18 – Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para	32
o filme HFCVD	
Figura 19 – Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para	32
o filme MPCVD	

Figura 20 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 700°C e 25 min	34
Figura 21 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 600°C e 1 h	34
Figura 22 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 800°C e 1 h	35
Figura 23 – Taxas de perda de peso para 1- grafite pirolítico, 2- grafoil, 3-	35
diamante tipo natural, 4- filmes de diamante CVD tipo C.2 e C.3	
Figura 24 – O perfil de TGA para a partícula de diamante sintético mostra que a oxidação ocorre a 750°K	37
Figura 25 – A imagem da partícula de diamante sintético no MEV demonstra	37
que os átomos de oxigênio penetram no plano (111) em todo o curso da reação	
Figura 26 – Desempenho dos segmentos com diamantes revestidos e não	39
revestidos em relação a resistência ao desgaste	
Figura 27 – Diamanes extraídos da matriz metálica, após sinterização (a)	40
Diamante sem revestimento (b) diamante com revestimento	
Figura 28 – Comparação da matriz antes e depois do trabalho abrasivo	43
Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de desgaste do	44
compósito com matriz polimérica	
Figura 30 – Diagrama esquemático da distribuição de forças atuantes em um	45
cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de corte:	
serra diamantada	
Figura 31 – Tensão de ruptura transversal para espécies de diamantes com	48
diferentes revestimentos	
Figura 32 – Matriz metálica onde os diamantes ficam aderidos	50
Figura 33 – Diamante sem revestimento aderido à matriz metálica	50
Figura 34 – Diamante revestido aderido à matriz metálica	51
Figura 35 – MEV dos grãos de diamante revestidos com a liga de níquel e ferro,	56
(a) X100 (b) X 1000	
Figura 36 – Revestimento à base de liga de níquel	56
Figura 37 – Esquema de revestimento duplo em diamante	57
Figura 38 – Diamante super-pontiagudo para matrizes de ligas macias	57
Figura 39 – Revestimento à base de liga de Titânio	58
Figura 40 – Esquema do sistema de eletrodeposição	61

Figura 41 – Imagens de MEV do recobrimento de diamantes com Ni revestidos	62
por eletrodeposição com variação na corrente contínua (a) 10, (b) 20, (c) 40 e	
(d) 80 mA/cm <sup>2</sup>	
Figura 42 – Perspectiva esquemática do Tambor rotativo no processo CVD	63
Figura 43 – Dispositivo para revestimento de diamantes PVD	65
Figura 44 – Fluxograma do percurso experimental	66
Figura 45 – Forno resistivo para sinterização convencional.	68

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades do grafite (no plano ab) e do diamante	10
Tabela 2 - Temperatura e tamanhos de partículas das amostras testadas	24
Tabela 3 – Taxas de oxidação em (x 10 <sup>3</sup> mg/cm <sup>2</sup> -s) de diferentes tipos de	31
diamantes a uma temperatura de 973K e uma pressão de oxigênio de 150 torr	
Tabela 4 – Máxima altura protusiva para espécies de diamantes com diferentes	43
revestimentos	
Tabela 5 – Tensão de ruptura transversal para espécies de diamantes com	44
diferentes revestimentos	
Tabela 6 – Propriedades dos diamantes com diferentes recobrimentos	45
Tabela 7 – Tensão de ruptura transversal das espécies de diamantes com	48
diferentes espessuras da camada de revestimento	
Tabela 8 – Revestimento de diamantes e suas aplicações típicas	51
Tabela 9 – Dados referentes às amostras utilizadas	63

#### RESUMO

O diamante é um material de grande interesse para a indústria, devido a suas propriedades físicas e químicas. 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 interligados. 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, já que a grafitização e a oxidação podem tornar-se fatores limitantes para utilização de diamantes em determinadas condições ou para determinadas atividades de diamantes revestidos.

No presente trabalho, tratou-se termicamente diamantes sem revestimentos com carbeto de titânio a uma temperatura de 1200°C, pode-se observar resultados interessantes, pois os estudos culminaram com a descoberta de que os diamantes revestidos com carbeto 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 óxido de titânio na superfície do diamante, os diamantes foram caracterizados através da perda de massa dos diamantes com e sem cobertura durante o tratamento térmico, difração de Raios-X, análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria por dispersão de energia (EDS), Micoscopia confocal a Laser, Análise Termogravimétrica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Palavras-Chaves: diamante revestidos – abrasivos – ferramentas diamantadas

#### ABSTRACT

Diamond is a material of great interest to the industry due to their physical and chemical properties. There is great Interest in the oxidation of the diamond because of the development and application in eletronic devices. The oxidation of diamond and phase of transition phenomena are interconnected. Due to the great importance of diamond industry for the study of graphitization and oxidation of the same show is of great importance to scientific and technological development, since the graphitization and oxidation may become limiting factors for use of diamonds in certain conditions or for certain activities. In order to minimize the thermal damage survey cited the use of diamond coated in this study, treated thermally diamonds without coating with titanium carbide at a temperature of 1200°C can be observed results interesting, because studies culminated in the discovery that the diamondcoated titanium carbide have a lower degradation compared to uncoated diamond, since it was observed the formation of a passive layer on the basis of titanium oxide on the surface of diamond, diamonds were characterized by mass loss with or without cover during heat treatment, the X-ray diffraction analysis, scanning electron energy dispersive spectrometry (EDS), confocal microscopy (SEM), laser microscopy, Differential Thermogravimetric Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Key-Words: diamond coated – graphitization – oxidation

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

#### **1.1 Aspectos Gerais**

Os diamantes sintéticos são materiais que podem ser manufaturados sob condições de altas pressões e temperatura, tendo a mesma estrutura e defeitos observados no diamante natural. A obtenção de cristais de diamante sintético foi sem dúvidas um dos feitos mais notáveis para o século XX. Em fevereiro de 1953, cientistas da ASEA na Suécia, conseguiram sintetizar diamante à alta pressão e alta temperatura, mas a ASEA não publicou a patente (Berman *et al.*, 1955). Porém, os resultados só foram publicados algum tempo depois em 1954. Independentemente, cientistas da General Electric (GE) produziram diamantes em 1954 (Bundy *et al.*, 1955). Sendo que a patente americana foi publicada em 1955.

A General Electric e a ASEA utilizaram técnicas próprias, fundamentadas nos resultados obtidos por Bridgman e Von platen (Mantel, 1968). Bridgman realizou experimentos com grafite, e demonstrou que em pressões da ordem de 4GPa, e em temperatura ambiente não é possível converter grafite em diamante, ele reconheceu a necessidade de utilizar pressões e temperaturas mais altas, mas não teve recursos para obter o feito. Os diamantes sintéticos obtidos pela GE e ASEA resultaram do sistema metal-grafite, em condições de altas pressões e altas temperaturas (Bradley, 1966).

O diamante sintético teve seu uso difundido em decorrência da demanda do desenvolvimento tecnológico. A sua extrema dureza, elevada resistência à abrasão e inércia química são suas principais características, qualificando-o como um dos materiais abrasivos utilizados na indústria moderna. Atualmente observa-se que não existe nenhum ramo industrial cujo progresso técnico não tenha sido provido com a aplicação de ferramentas produzidas com diamantes (Skury, 2001).

Tanto o diamante natural quanto o diamante sintético tem usos industriais. No entanto, o diamante industrial sintético apresenta vantagens em relação ao diamante natural, por ser produzido em grandes quantidades (CETEM, 2008), e as propriedades do diamante sintético podem ser projetadas para usos específicos. Deste modo, o diamante sintético representa mais de 90% do uso industrial, no mundo (Oslon, 2002).

Segundo Danese (2008), a produção mundial de diamantes naturais, em 2006,

foi de 176,6 milhões de quilates e os principais produtores são: Rússia (21,84%), Botswana (19,53%), Austrália (17,05%), Congo (16,51%) e África do Sul (8,50%) que contribuíram, em 2006, com 83,43% da produção de diamante e detém 80% das reservas mundiais. A produção mundial de diamante industrial de qualidade é de cerca de cerca de 60 milhões de quilates (1kt – 0,2 g), e a produção de diamante sintético é de dez vezes a de diamante natural. Os Estados Unidos lideram a produção mundial de diamantes sintéticos, tendo produzido 308 milhões de quilates no ano de 2001. Dessa produção, estima-se que cerca de 10 milhões de quilates foram recuperados e reciclados a partir de coroas ou brocas de perfuração usadas na pesquisa mineral e na exploração de petróleo, ferramentas de diamante e resíduos contendo diamante (Oslon, 2002).

Segundo Skury (2001), monocristais e pó de diamantes são imprescindíveis em vários setores industriais, tais como a exploração, produção de ferramentas de corte e usinagem de metais e processamento de rochas. Os diamantes sintéticos passaram a ser utilizados em setores de ponta, tais como a fabricação de superligas, semicondutores e de outros materiais avançados.

Com o desenvolvimento do diamante sintético e a evolução tecnológica surge a necessidade de produzir diamantes com revestimento. Desde então cientistas e tecnólogos direcionaram para o desenvolvimento de diamantes revestidos.

Os diamantes revestidos entraram no mercado em 1966, através da General Electric para resolver um problema inicial, em que os cristais eram destacados para fora da liga resinóide, por causa da elevada temperatura na interface entre resina e o cristal. Um grupo completo de produtos para retificação foi eventualmente feito, cristais com revestimento de níquel e cristais com revestimento de cobre surgiram inicialmente. Produtos com revestimento de níquel foram usados primariamente para retificação com refrigeração de carbeto de tungstênio. Os produtos com revestimento de cobre, que melhoram a condutividade térmica do rebolo foram desenvolvidos para a retificação a seco de compostos de metal duro e aço. O Cristal de diamante RVG (Retificação Resinóide Vitrificada) tem forma alongada e irregular com os cantos irregulares para ficar bem ancorado no rebolo de liga resinóide ou vitrificada. A família RVG de diamantes fabricados continua hoje com uma linha importante de produtos (General

Electric Superabravisos, 2000). Na figura 1 podem ser vistos cristais de diamantes revestidos.



Figura 1– Cristais de diamante MBG 600 revestidos com Ni56 (General Electric Superabravisos, 2000).

Para a indústria de retificação, o diamante revestido significou mais economia por períodos de produção prolongados com menos tempo de parada para troca de rebolos. Para melhorar a ligação entre o diamante e a matriz das ferramentas de corte, uma maneira eficaz é adicionar grãos de diamantes com revestimento de elementos formadores de carbeto (Zang *et al.*, 2003).

Com o advento do diamante revestido, a constante necessidade de se dispor de materiais com melhores propriedades propiciou um grande número de pesquisas no que diz a respeito às ferramentas diamantadas, objetivando otimizar o processo de fabricação. Atualmente, a busca por um melhor desempenho dos equipamentos de corte e desbaste cresce proporcionalmente com suas aplicações em diversos setores da indústria.

Nas diferentes áreas de aplicação, o uso e substituição de alguns tipos de ferramentas por ferramentas diamantadas é crescente. As ferramentas diamantadas conhecidas como impregnadas, são produzidas por Metalurgia do Pó, uma técnica de processamento que oferece a facilidade da mistura de diferentes pós e, consequentemente a possibilidade de criar novos materiais compósitos com propriedades físicas e mecânicas especiais (Yamaguchi *et al.*, 1997). As ferramentas

diamantadas empregadas para o corte de rochas ornamentais são compósitos constituídos de partícula de diamante embebidos numa matriz ligante. Esses materiais são normalmente produzidos em grande escala pelas técnicas da Metalurgia do pó e, abrange uma larga escala de aplicações como processamento de rochas, engenharia civil, etc. Atualmente, a maioria destas ferramentas é produzida pela rota tradicional de prensagem a quente, que pode ser finalizada por infiltração metálica em alguns casos, mas também algumas destas ferramentas são produzidas por prensagem a frio e sinterização. Durante o processo, as partículas de diamante são ligadas à matriz metálica, por uma combinação de interações químicas e físicas, e se faz necessário um rígido controle dos parâmetros de processamento para evitar ataque, dissolução e/ou grafitização do diamante, o que pode afetar o desempenho final do corte (Del Villar, 2001). Neste tocante, as coberturas dos diamantes trazem benefícios a ferramenta, posto que aumenta a adesão química, ou física, ou mecânica com a matriz metálica, protege os diamantes do ataque catalítico dos metais presentes na matriz (durante o processamento da ferramenta, e durante o uso desta), e libera o calor gerado protegendo os diamantes de fenômenos de oxidação e grafitização.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar a oxidação e grafitização dos diamantes com revestimento de carbeto de titânio e diamantes sem revestimento, considerando as mesmas condições de temperatura e de tempo. Este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Utilização de diamantes com cobertura de carbeto de titânio a literatura é bastante escassa, principalmente a nível nacional;
- Avaliar o efeito da exposição de diamantes cobertos com carbeto de 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 dos diamantes após tratamento térmico, através de análise térmica (DTA e TGA) MEV, EDS, DRX e Microscopia Confocal a Laser.

### **1.3 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 consequentemente, possibilidade de haver grafitização com a oxidação.

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.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2.1 Morfologia do Grafite

Uma forma alotrópica do carbono é o grafite, sua estrutura cristalina é bem diferente da do diamante, como mostrado na figura 2, é também mais estável do que o diamante na pressão e temperatura ambiente. É composto por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal e, em camada o átomo de carbono se liga a outros três, estas camadas são mantidas juntas por forças de Van der Waals.



Figura 2 – Representação da estrutura cristalina do grafite (Dresselhaus et al., 1995).

### 2.2 Morfologia do Diamante

O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono. Sua célula unitária é cúbica e contém oito átomos de carbono, sendo um átomo de carbono em cada vértice, três no centro de cada face e quatro em posições adicionais no interior (Field, 1979), conforme pode ser observado na figura 3:



Figura 3 – Representação da estrutura cristalina do diamante (Dresselhaus, 1995).

O diamante é a substância mais dura conhecida, sendo constituído por átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup>. As fortes ligações C-C e a simetria da estrutura cristalina que é formada no diamante são a causa da sua dureza, que o faz um material estratégico para diversos setores da indústria (Villanueva, 2003).

### 2.3 Diagrama de Fases do Carbono

O diagrama de fases do carbono na figura 4 mostra a linha de fusão do grafite e do diamante, bem como as áreas de síntese dos vários métodos, propostos em 1969. Segundo Bundy (1995), as linhas sólidas presentes no diagrama representam o equilíbrio na interface entre as diferentes fases, pode-se notar que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), o grafite é a fase mais estável. Neste diagrama podem ser distinguidas três regiões termodinamicamente estáveis – grafite, diamante e carbono líquido. Estas regiões são separadas por três linhas limitantes das fases:

- (i) linha de equilíbrio grafite/diamante
- (ii) linha de fusão do grafite
- (iii) linha de fusão do diamante

Existem dois pontos triplos: grafite/líquido/vapor em 0,011 GPa e 5000 K e grafite/diamante/líquido a 12 GPa e 5000K (Bundy, 1955). A partir da análise do diagrama de fases, pode-se determinar quais as melhores condições (P, T) para receber diamantes desejados, ou seja, para determinar quais são os limites onde é possível a cristalização do diamante. Portanto, o diagrama de fases pode servir também como guia prático para o desenvolvimento da tecnologia de síntese (Skury, 2001).



Figura 4 – Diagrama de fases do carbono (Bundy et al., 1996).

A partir da análise do diagrama de fases, pode-se determinar quais são as melhores condições de pressão e temperatura para que ocorra a cristalização do diamante. Algumas regiões importantes são representadas por letras maiúsculas, listadas a seguir:

A – Síntese comercial do diamante a partir do grafite, na presença de catalisador;

B – Relação pressão/temperatura como limite para a transformação do grafite em diamante (transformação sólido/sólido);

C – Relação pressão e temperatura como limite para a ocorrência de uma transformação sólido/sólido de diamante em grafite;

D - Região onde um monocristal de grafite converte-se em diamante hexagonal;

B, E, F – Ciclo de conversão do grafite (ou do diamante hexagonal) em diamante cúbico;

G, H, I – Percurso no qual um monocristal de grafite é comprimido na direção do eixo c, à temperatura ambiente, visando sua conversão a diamante cúbico, sendo este caminho reversível após a diminuição da pressão (Bundy *et al.*, 1996).

Observando-se as linhas, pode-se concluir que a síntese de diamantes pode ser realizada em torno da região de P e T entre 4,4 GPa e 1150°C a 6,3 GPa e 1700°C (Vianna, 2006).

## 2.4 Propriedades e Características do Grafite e do Diamante

As propriedades físicas fundamentais do grafite no plano (ab) e do diamante, tais como alta condutividade térmica, ponto de fusão, módulo elástico, dureza, transparência, etc., tornam esses materiais atrativos à engenharia. As excelentes propriedades mecânicas e a sua inércia química fazem com que seja utilizado como um abrasivo em determinadas aplicações de desgaste. Recentemente, o diamante está sendo empregado como dissipador de calor, graças às características de seu coeficiente de expansão térmica e da sua condutividade térmica. Algumas propriedades do diamante e do grafite podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades do grafite (no plano ab) e do diamante (Dresselhaus *et al.*, 1995).

Propriedades	Grafite	Diamante
Estrutura Cristalina	Hexagonal	Cúbica
Grupo espacial	$D_{6h}^4$	0 <sub>h</sub> <sup>7</sup>
Distância interplanar (Å)	3,354	3,567
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,26	3,515
Condutividade térmica (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	30	~25
Módulo elástico (GPa)	1060	107,6
Compressibilidade (cm <sup>2</sup> . dyn <sup>-1</sup> )	2,98 x 10 <sup>-12</sup>	2,26 x 10 <sup>-13</sup>
Dureza Mohs	0,5	10
Band gap (eV)	-0,04	5,47
Mobilidade de elétrons (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	20,0	1800
Resistividade (Ω.cm)	50 x 10 <sup>-</sup> 6	~10 <sup>20</sup>
Constante dielétrica (ω)	3,0	5,58
Índice de refração (Visível)	-	2,4
Ponto de sublimação (K)	4450	4500
Coeficiente de expansão térmica (K <sup>-1</sup> )	-1 x 10⁻ <sup>6</sup>	~1 x 10 <sup>-6</sup>
Modo Raman mais intenso (cm⁻¹)	1582	1331

## 2.5 Síntese de Diamante

Desde o século XVIII, vários centros de pesquisas pelo mundo exploram a síntese de diamante para a obtenção e domínio a respeito desta importante e estratégica tecnologia. Como produto destas pesquisas, cientistas japoneses

desenvolveram a técnica de deposição química de vapor ativada através de filamento quente, para síntese de filmes de diamante a baixa pressão em 1960. Eles buscavam maiores taxas de crescimento comparada a técnica desenvolvida pela General Electric Company na década de 50, e que ainda hoje é usada na fabricação de diamante em pó, utilizando alta temperatura e alta pressão (Silva, 2008).

Os diamantes sintéticos normalmente utilizados pela indústria são produzidos nas seguintes formas: monocristalinos, com tamanho de até 10mm, pó de até 500µm, e policristalino chegando a ter 30mm de diâmetro máximo (Field, 1979).

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês "chemical vapor deposition", sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês "high pressure and high temperature", sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50. O primeiro relato de produção de diamante pelo homem, por qualquer método, mas especificamente pelo método a baixas pressões (CVD), é creditado a William Eversole, da Union Carbide, em 1952, e o processo HPHT foi desenvolvido pela General Electric a partir de 1955 (Ribeiro *et al.*, 2005).

A Figura 5 apresenta a região do diagrama de fase do carbono de interesse para síntese de diamantes (Bundy *et al.*, 1961; Kennedy and Kennedy, 1979; Prawer and Jamieson, 1992; Scandolo *et al.*, 1995). Pode ser verificado que a região de formação do diamante policristalino fica mais afastada da linha de equilíbrio termodinâmico do diagrama de fase do carbono, com maiores valores de pressão e temperatura. Em contrapartida, os valores de pressão e temperatura para síntese de diamantes monocristalinos e em pó, ficam mais próximos da linha de equilíbrio com valores de pressão e temperatura menores (Scandolo *et al.*, 1995).



Figura 5 – Região de síntese comercial via APAT dos diamantes. (Scandolo *et al.*, 1995).

Atualmente, as pesquisas científicas sobre a síntese de diamantes estão sendo direcionadas a fim de conferir novas propriedades aos cristais, como por exemplo, a semicondutividade elétrica, assim como desenvolver processos com maiores rendimentos e que exijam níveis menores de pressão e temperatura (Sideris Jr, 2007). Tanto o diamante natural como o diamante sintético podem ser empregados na fabricação de ferramentas diamantadas. A escolha do tipo mais adequado deve avaliar o desempenho e custo (Bianchi *et al.*, 2004).

#### 2.6 Grafitização de Diamante

O desempenho do diamante em ferramentas de corte produzidas pela técnica da metalurgia do pó está ligado a duas principais etapas que acontecem através da reação na interface matriz-diamante. Uma reação química é normalmente desejada entre a superfície do diamante e a matriz ligante, produzindo adesão via ligação química, como também por ancoragem mecânica. A ocorrência desta reação de ligação depende da

composição do pó metálico, do seu tamanho de partícula e distribuição, a existência de oxidação e redução de gases, e a temperatura e duração do processo (Zeren e Karagöz, 2006).

Na prensagem a quente, a sinterização tem que resultar em um projeto microestrutural apropriado sendo este satisfatório para a área de aplicação que vai ser utilizado. Em uma matriz heterogênea como pode ser observada na figura 6, depois do processo de sinterização, o problema é manter as dimensões das ferramentas de corte. Por isto, depois da sinterização, deve ser preservada a pressão constante durante o resfriamento, para controle dimensional. Para aumentar a resistência à abrasão das ferramentas de corte, são requeridos estágios severos de sinterização e matrizes mais homogêneas. Isto pode ser alcançado elevando as temperaturas de sinterização. Porém, este pode se tornar um problema devido à dissolução em potencial dos diamantes a temperaturas altas. Por esta razão, a fim de não danificar o diamante em um esforço para atingir máxima dureza, deve fazer primeiramente sinterizações mais longas a pressão máxima, a baixas temperaturas (Zeren e Karagöz, 2006).



Figura 6 – Matriz heterogênea com adição de diamantes (Zeren e Karagöz, 2006).

É conhecido que em ferramentas diamantadas para corte, que utilizam Fe ou Ni como ligante, o desgaste é mais rápido que com Al ou Cu, independentemente da dureza dos materiais. Este fenômeno é conhecido como catálise no desgaste dos diamantes, o que sugere uma transformação de fase do diamante no grafite, e a difusão do carbono no material (Zeren e Karagöz, 2006).

As superfícies do diamante são recobertas com uma camada amorfa de carbono durante toda a variação da temperatura de 650-1350°C, onde a presença da camada de carbono na superfície a baixas temperaturas, 650-750°C, não pode ser considerado para obter uma transformação de fase puramente física de diamante para grafite. Nenhum carbono na superfície é formado e nenhum ataque na superfície é encontrado para diamantes sem revestimento aquecidos a 1350°C em uma pressão superior de 1,06 Torr para longos períodos. Entretanto foi constatado que o carbono grafítico é formado com o deslocamento do hidrogênio para o interior do diamante quando este é aquecido a 1250°C em vácuo (Uemura, 2004).

Algumas pesquisas com hidrogênio têm revelado que a desorção química do hidrogênio na superfície do diamante é responsável pela grafitização. Se este for o mecanismo, então a desorientação deveria ser causada pela oxidação de hidrogênio, conduzindo a grafitização do diamante a temperaturas relativamente baixas, 650-750°C. No caso de metal ligante, é possível que os óxidos metálicos criados pela oxidação inicial na superfície do material ajam como agentes oxidantes e que a habilidade do óxido do metal para oxidar o hidrogênio, seja a origem da catálise de metal (Uemura, 2004). A chave para a catálise de metal é a difusão do oxigênio pela zona de corte para a ferramenta, isto ocorre com o tempo de corte da ferramenta que é consumida pela oxidação ou de alguma superfície inicial de metal criado durante o corte, ou o hidrogênio adsorvido na superfície do diamante (Uemura, 2004).

Para uma explicação sobre catálise de metal, cinco suposições são apresentadas:

 1– O início da grafitização é a dissociação do hidrogênio quimicamente na superfície do diamante;

2 – A dissociação de hidrogênio foi causada através da oxidação;

3 – A oxidação de hidrogênio é controlada pela energia livre padrão, pela formação de óxido de metal e, conseqüentemente, pelas pressões de vapor de água ao redor do diamante;

4 – A grafitização macroscópica é o resultado da oxidação parcial contínua da superfície do diamante;

5 – A força atrativa do íon metálico positivo que difunde no filme de grafite promove a difusão do oxigênio.

A primeira suposição é sustentada pelos resultados experimentais em que a temperatura de desorção para o hidrogênio é constante com a temperatura de grafitização observada, e existindo ligação C-H na superfície de diamante reconstruída pelo recozimento em vácuo a temperaturas até aproximadamente 1000°C. A suposição (2) é apoiada pelo fato de que são formados filmes de carbono a temperaturas relativamente baixas de 650–750°C, onde a energia livre padrão para a formação de H<sub>2</sub>O é mais baixa que a do CO. A terceira é apoiada pelos resultados experimentais em que o vapor de água reduz a taxa de ataque do oxigênio no diamante, para temperaturas abaixo de 750°C. Portanto, as suposições (4) e (5) parecem serem os problemas principais (Uemura, 2004).

Sabe-se que o diamante é um elemento metaestável e alotrópico do carbono. A estrutura do diamante permanece estável somente devido a uma dificuldade cinética na reconstrução de sua rede cristalina. Com o aumento da temperatura, essa dificuldade diminui. No vácuo, quando as temperaturas estão na faixa de 970-1670K, a grafite na superfície da partícula do diamante ocorre (Uspenskaya *et al.*, 1982; 1985). Quando as temperaturas são mais elevadas que 2070K, uma intensa camada de grafitização aparece no diamante (Fedoseev *et al.*, 1980). Se algumas partículas dos diamantes forem grafitizadas durante o processo de sinterização do compósito, o número de partículas de diamante é reduzido. Portanto, a estabilidade das partículas de diamante durante o processo de sinterização dos compósitos, pode afetar o desempenho do contato matriz diamante. Assim, é de grande significância examinar a tendência da grafitização dos compósitos de metal-diamante (Shao *et al.*, 2003). Segundo Shao e colaboradores (2003), a sinterização em alta temperatura de compósito cobre-diamante pode gerar grafitização de diamantes.

Com o estudo da grafitização de diamantes em partículas do compósito cobrediamante, fabricado por metalurgia do pó, as informações obtidas podem fornecer uma base para fazer a escolha de um diamante para constituir aos materiais dos compósitos de matriz com cobre. Acredita-se que a temperatura de início de grafitização está associada com a pureza do diamante em pó, pois as impurezas, como alguns elementos metálicos, reduzem a temperatura de início grafitização do diamante (Shao *et al.*, 2003). A grafitização do diamante é facilmente encontrada, na presença de uma pequena quantidade residual de oxigênio na atmosfera circunvizinha ao diamante em pó. (Breusov *et al.*, 1987). Quando o diamante reage com o oxigênio ou, CO ou CO<sub>2</sub> são produzidos óxidos, levando à formação de pequenas imperfeições (buracos) na superfície da partícula do diamante. Estas pequenas imperfeições provocam um aumento na superfície específica da partícula do diamante, o que resulta em uma aceleração na grafitização. A fim de diminuir o grau de grafitização, a sinterização de materiais compostos de cobre-diamante deve ser realizada no vácuo ou gás inerte.

Segundo Bródka *et al.* (2006), a grafitização de pequenos diamantes forma uma estrutura parecida com uma "cebola", constituído de grafite concêntrico em forma de conchas. Isto foi descoberto por Ugarte (1992), que observou que a fuligem de partículas de carbono e estruturas tubulares foi transformada em grafite com arranjo em formato de "cebola".

No entanto, a alta temperatura, grupos de nanodiamantes (ND-c) (Kuznetsov, 1994) pode ser transformada em carbono com uma dimensão uniforme, em grande quantidade. Usando a alta temperatura em ND-c no vácuo Yu *et al.* (2000), a grafitização das amostra de grupos de nanodiamantes foi observada nas temperaturas entre 1370 a 1870K, e foi sugerido que a transformação é iniciada na superfície e propaga no sentido do centro da partícula do diamante. Informações semelhantes sobre o processo de grafitização sugerido a partir de estudos realizados por Tomita *et al.*, (2002). Contudo, grupos de nanodiamantes (ND-c) foram transformados em grafite em a uma temperatura de 2000K, nesta temperatura, a estrutura foi transformada quase por completa em grafite, foi observado um grande número de ligações sp que foi atribuído a grande número de imperfeições ou defeitos estruturais nas conchas de grafite, um resíduo de diamante foi observado no centro da formação grafítica.

Os processos de grafitização de grupos de nanodiamantes (ND-c) foram também estudados em diferentes atmosferas de gás (Xu *et al.*, 2002), onde notou-se o aparecimento de grafitização em ND-c em temperatura de 940K, em atmosfera de argônio, enquanto que Qiao *et al.* (2006), mostraram que o processo começou no intervalo de temperatura entre 1370-1470K, e com todas as partículas transformadas em carbono a uma temperatura de 1670K. Também foi sugerido que o processo de

grafitização em fragmentos de grafite também implica na formação da grafitização entre ligações de folhas de grafite no diamante no plano (111) (Qiao *et al.*, 2006).

Métodos e simulações aplicando dinâmica molecular (MD) foram utilizados para estudar a estrutura de grupos de nanodiamantes (ND-c), em diferentes temperaturas. Verificou-se que em 1200K, grupos de nanodiamantes (ND-c) começavam a grafitizar, e ao elevar a temperatura a 1500K, começou a aparecer um grupo de conchas de grafite ao redor do núcleo do diamante. Os nanodiamantes (ND-c) a uma temperatura de 1800K são transformados em carbono, onde a grafitização é iniciada na superfície, e muito rapidamente envolve todo o nanodiamante, incluindo o seu núcleo a esta temperatura. Estes resultados estão em conformidade com os resultados experimentais (Xu *et al.*, 2002; Qiao *et al.*, 2006). Com o aumento da temperatura, a grafitização se tornou um processo mais rápido e mais eficiente.

A transformação da partícula do nanodiamante em carbono (grafitização) foi observada quase por inteira a 1500K, como já mencionado por Qiao *et al.*, (2006). Os 17% dos átomos sp<sup>3</sup> (diamantes) permanecidos são em geral partículas isoladas, com pontos de defeitos isolados, e separação semelhante aos pequenos diamantes, mais o grande conjunto dominante foi o de grafite.

Howes (1962) usou em seus experimentos diamantes octaédricos, expondo-os em vácuo 5x10<sup>-6</sup> torr a temperatura de 1700K por 20 horas e 1900K 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 <112> do plano octaédrico, como indicado na figura 7.



Figura 7 – Micrografia óptica de superfície {111} grafitizada após o grafite ser removido, mostrando a forma dos sítios onde a grafitização é iniciada. (Howes, 1962).

## 2.6.1 Grafitização dos Diamantes sob Vácuo

Segundo Sun e colaboradores (2000), a fim de caracterizar o comportamento térmico dos diamantes sob vácuo, filmes de diamante CVD sintetizados e depositados sobre cada substrato de Si (001) foram tratados termicamente por 1h sob vácuo (~ 10<sup>-6</sup> Torr) com as seguintes temperaturas: 700, 1100, 1400 e 1500K. Observando que quando uma temperatura de recozimento atinge 1420°C ou mais, os substratos de silício começam a derreter enquanto os filmes de diamante se apresentam escuros. No entanto, os filmes de diamante não mudaram a cor durante o processo de recozimento abaixo de 1500K. Sendo que após cada tratamento térmico, a morfologia, estrutura e a composição dos filmes de diamante foram caracterizados por MEV, DRX e espectroscopia Raman.

Chen *et. al.* (1999), relatam a grafitização do diamante nanoestruturado ao ar ambiente. Eles descobriram que, após tratamento térmico a 1070K ou superior, o diamante muda para grafite com uma redução substancial do tamanho das partículas. A baixa temperatura de grafitização do diamante sintético na forma de nano-filmes foi atribuída ao pequeno tamanho de cristalito e presença de fases distintas do diamante nas fronteiras de grão. Os cristalitos pequenos de nano-diamantes têm uma grande relação superfície-volume e uma energia de superfície muito elevada. A presença de fases, incluindo defeitos, carbono amorfo e etc, poderia induzir a grafitização do diamante. Isso também vale para o diamante policristalino, mas a taxa de grafitização não pode ser tão alto quanto o diamante nanoestruturado.

As figuras 8 (a) e 8 (b) mostra um comparativo da morfologia do diamante não recozido, e do diamante recozido a vácuo (em 1400K) por 1 h. Durante o recozimento, a morfologia dos grãos não mostram nenhuma mudança significativa. No entanto, quando o recozimento ocorrer a temperatura superior, a superfície do diamante se torna áspera e turva, o que indica que está ocorrendo a grafitização dos filmes de diamante. Como pode ser visto, não há aparentemente, orientação preferencial da grafitação do diamante (Sun *et al.*, 2000).



Figura 8 – A morfologia superficial dos filmes de diamante (a) não-recozido e (b) recozido a vácuo (1400K por 1 h).

Nos difratogramas de Raios-X dos filmes de diamante não recozidos e recozidos ao vácuo são comparados na figura 9. Os picos 20 para as fases (111), (220) e (311) não tem aparentes mudanças, por isso os perfis de difração de raios X em ângulos de maior incidência não foram mostrados. Entretanto, outra série de picos emergem na faixa de 20 de 20° e 30° para o aumento da temperatura de tratamento térmico, e essas característica são afiadas em 1400K. Os correspondentes valores d para 20 = 21.2°, 23,6° e 26,7° são muito semelhantes as da estrutura do grafite. Poderia ser inferida a partir da variação desses picos que, na temperatura ambiente os filmes

depositados de diamante são compostos por uma pequena quantidade da fase grafite. Ao aumentar a temperatura, o componente de fase de grafite se torna mais dominante (Sun *et al.*, 2000).



Figura 9 – Perfis de difração de raios-X dos filmes de diamante recozidos a vácuo para (a cima) 300, 700, 1100 e 1400K por 1 h, mostrando características de grafite, sem afetar as características dos picos de diamante.

# 2.6.2 Caracterização da Grafitização dos Diamantes do Ponto de Vista Quantitativo

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

$$\frac{dx}{dt} = Ce^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$
 (eq. 01)

Onde R é a constante dos gases, 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 10 apresenta a 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 10 – Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {110}. (Evans, 1979).

Durante a conversão octaédrica em dodecaédrica não há evidência da formação de grafite na superfície {100}. Entretanto pode ser mencionado que a taxa de grafitização 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. A figura 11 mostra a superfície {110} totalmente coberta por uma camada de carbono enquanto a superfície {100} não.


Figura 11 – Diamante aquecido a 2150K por 5 minutos com superfície {110} altamente grafitizada e superfície {100} levemente grafitizada (Evans, 1979).

De acordo com os estudos de Evans (1979), outra amostra contendo superfície extensa {111} foi aquecida em temperaturas entre 2150 e 2300K e o grau de grafitização foi medido por mudanças de densidade da amostra. A figura 12 indica a taxa de grafitização, onde pode inferir que a energia de ativação a zero de pressão seria de 1060 próximo a 80 KJ/mol.



Figura 12 – Curva de arrhenius para taxa de grafitização da superfície {111}. (Evans, 1979).

# 2.6.3 Fatores que Influenciam a Taxa de Grafitização

### a) Temperatura e tempo

A temperatura e o tempo de aquecimento são os parâmetros principais para se obter ou não grafitização em diamantes.

## b) Ambiente da amostra

A presença de oxigênio tende a favorecer a oxidação, já em vácuo, a grafitização depende de vários outros parâmetros.

# c) Dependência da superfície cristalográfica

Foi concluído que a grafitização da superfície {100} inicia-se a 1120K, enquanto as superfícies {111} e {110}, inicia-se a 970K. Acima de 1300K as taxas de grafitização tornam-se iguais. Através do que foi apresentado ao longo da grafitização quantitativa dos diamantes, pode-se concluir que superfícies {111} e {110} possuem maior afinidade a grafitização em relação à superfície {100}.

## d) Dependência da pressão

Segundo Pantea *et al.* (2001), foram testados diamantes sintético com faces {111} e {100} e diamante natural {111}. Em baixas pressões (0,1 GPa), o processo de grafitização das superfícies {111} e {100} são iniciados em regiões próximas a superfícies defeituosas, em temperaturas em torno de 1770K. A 2 GPa, a grafitização das superfícies {100} iniciou-se em 1870K, e a 1 GPa a 1800K.

## e) Dependência do tamanho da partícula do diamante grafitizado

Foram testadas nano, sub-micro e micro partículas. A tabela 2 apresenta as temperaturas os respectivos tamanhos de partícula testados segundo os trabalho de Quian et *al.* (2004). No mesmo trabalho pode-se observar os resultados das taxas de grafitização mostrado na figura 13.

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	
30-40µm		1073		1273	1373	1473	1673

Tabela 2 – Temperatura e tamanhos de partículas das amostras testadas (Quian *et al.*, 2004).



Concluiu-se que um menor tamanho de partícula apresenta uma grafitização mais acentuada. 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 dos defeitos de superfície. A figura 14 mostra imagens de diamantes aquecidos a 1473K em 2GPa com diferentes tamanhos de partículas, sugerindo uma grafitização mais pronunciada em menores tamanhos, a grafitização é a região escura na figura 14.



Figura 14 – Micrografias obtidas através de MET dos diamantes aquecidos a 1473K em 2GPa (a) nanodiamante (5 nm), (b) nanodiamante (50 nm) e (c) diamante micrométrico (250 nm). (Quian *et al.*, 2004).

### 2.7 Oxidação dos Diamantes

Existe um grande interesse no estudo da oxidação dos diamantes para o desenvolvimento da aplicação dos mesmos em dispositivos eletrônicos (Howe *et al.*, 2001). Devido à grande variedade de condições de trabalho na indústria, inclusive a possibilidade de trabalho em altas temperaturas, a oxidação dos diamantes é prejudicial para suas aplicações (Lee *et al.*, 2006).

Como já é bem conhecido e bastante divulgado na literatura, a reação do carbono hibridizado em sp<sup>3</sup> com o oxigênio, formam os produtos gasosos CO e  $CO_2$ . (Howe *et al.*, 2001). A oxidação do diamante promove mudanças em diversas propriedades, tais como: reatividade química, condutividade elétrica, entre outras (John, 2002).

#### 2.7.1 Parâmetros que Influenciam na Oxidação dos Diamantes

Segundo Howe *et al.* (2001), a temperatura e quantidade de oxigênio que cobre a superfície do diamante, são os fatores mais influentes para oxidação dos mesmos. Através de experimentos e modelo computacional, Howe *et al.* (2001), a temperatura de exposição de amostras de diamante entre 973K e 1773K e 0% de oxigênio, o principal efeito foi mudança da natureza das ligações químicas de sp<sup>3</sup> para sp<sup>2</sup>, caracterizadas pela mudança de fase (grafitização). Em temperaturas próximas a 973K 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>. Em temperaturas próximas a 773K 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>. Em temperaturas próximas a 773K 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 *et al.*, 2001).

A figura 15 apresenta uma micrografia feita em microscopia eletrônica de transmissão, do padrão de difração eletrônica de camadas de carbono formadas durante um tratamento de um diamante CVD a uma temperatura de 1741°C, a uma pressão parcial de oxigênio de 6x10<sup>-10</sup> Pa por 600 minutos. O anel de difração marcado no canto direito da foto sugere a natureza amorfa da camada de carbono.



Figura 15 – Micrografia obtida através do microscópio eletrônico de transmissão, diamante CVD tratado a uma temperatura de 1741 °C a uma pressão parcial de oxigênio de 6x10<sup>-10</sup> Pa por 600 minutos (Howe *et al.*, 2001).

# 2.7.2 Tipo da Rede e Cristalografia do Diamante

No trabalho de Evans *et al.* (1962), foram apresentados os efeitos da oxidação na produção de camadas de grafite na superfície de diamantes. Foi medida a taxa de oxidação de diamantes aquecidos entre 970 a 1270K, em atmosferas contendo oxigênio a uma pressão entre 6 e 50 Torr. Segundo seus 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, como pode ser observado na figura 16.



Figura 16 – 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).

Evans *et al.* (1962), relata que a aparência das superfícies após a oxidação foi bem interessante. A 970K as faces {111} e {110} foram cobertas com uma cinzenta camada de carbono, enquanto a face {100} estava limpa. Em temperaturas acima de 1120K, todas as três faces foram cobertas com camada de carbono.

A diferença na superfície é ilustrada na figura 17 onde são mostradas quatro faces {110} e duas faces {100} reagidas a 1100K, a uma pressão de 0,4 torr de oxigênio. As quatro faces {110} foram cobertas com uma opaca camada de carbono enquanto as faces {100} não.



Figura 17 – Espécie de diamante com quatro faces {110} e duas faces {100} (Evans *et. al.*, 1962).

# 2.7.3 Influência Quanto ao Tipo do Diamante (natural / industrial)

Tankala *et al.* (1990), avaliou o comportamento da oxidação de filmes de diamantes sinterizados por filamento quente com deposição química a vapor (HFCVD) e comparou com o diamante natural e filmes de diamante sinterizados por microondas de plasma com deposição química a vapor (MPCVD). Foi utilizada análise termogravimétrica para avaliar a perda de peso e conseqüentemente taxa de oxidação dos filmes em temperaturas até 1073K no ar.

As figuras 18 e 19 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 amostra. A tabela 3 apresenta as taxas de oxidação em diferentes tipos de diamantes.



Figura 18 – Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme HFCVD. (Tankala *et al.*, 1990).



Figura 19 – Perdas de peso em função do tempo em condições isotérmicas para o filme MPCVD. (Tankala *et al.*, 1990).

Tabela 3 – Taxas de oxidação em (x 10 <sup>-3</sup> mg/cm²-s) de diferentes tipos de diamantes a
uma temperatura de 973K e uma pressão parcial de oxigênio de 150 Torr (Tankala et
<i>al</i> ., 1990).

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

No trabalho de Tankala *et al.* (1990), através de curvas de Arrhenius calculou-se 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.

### 2.7.4 Influência dos Defeitos, Impurezas e Regiões de Maior Energia

No trabalho de Joshi *et al.* (1989), foi estudada 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 a 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 20 mostra uma micrografia apresentando a oxidação de um filme de diamante a uma temperatura de 700°C e um tempo de exposição de 20 minutos. É possível observar que a oxidação inicial é obtida em interfaces selecionadas, possivelmente contornos de grão ou regiões defeituosas.

As figuras 21 e 22 retratam respectivamente o material em 600°C e 800°C ambos com tempos de exposição de uma hora (Joshi *et al.*, 1989).



Figura 20 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 700°C e 25 min. (Joshi *et al.*, 1989).



Figura 21 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 600°C e 1 h. (Joshi *et al.*, 1989).



Figura 22 – Micrografia do filme de diamante oxidado em oxigênio puro a 800°C e 1 h. (Joshi *et al.*, 1989).

Na figura 23 pode-se observar a perda de peso do grafite, diamante natural e diamante CVD em função da temperatura de queima, 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 23 – Taxas de perda de peso para 1- grafite pirolítico, 2- grafoil, 3- diamante tipo natural, 4- filmes de diamante CVD tipo C.2 e C.3 (Joshi *et al.*, 1989).

### 2.7.5 Oxidação dos Diamantes ao Ar Ambiente

Segundo estudos de Sun e colaboradores (2000), partículas de diamante sintético 0,5-50µm aquecidas a temperaturas na faixa de temperatura de 300-1500K com análise termogravimétrica (TGA) em 5K-min<sup>-1</sup> temperatura incremento. E amostras analisadas através de Raman espectroscopia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de raios-x difração (XRD, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1,54 Å), antes e após a análise térmica a uma temperatura intermediária.

Os perfis de DRX apresentam três picos em 20 (43,9°, 75,3° e 91,5°), correspondente as respectivas orientações (111), (220) e (311). A intensidade do pico em relação às três faces é de 100:25:16. O pico do plano (400) deve aparecer na difração de raios-X no espectro  $20 = 119,50^{\circ}$ . A intensidade dos picos apresentada na difração de raios-X não mostrou nenhuma mudança aparente antes e após o aquecimento enquanto que partículas de diamante sintético mostram luz amarela após o aquecimento. É compreensível que os perfis de difração de raios X não sofrem mudança, porque a técnica de DRX recolhe informação mais do aglomerado, do que da superfície (Sun *et al.*, 2000).

O perfil de TGA na figura 24 mostra que a oxidação começa com aproximadamente 750K, e a curva exibe um pequeno ombro e depois diminui monotonamente até 1170K, quando o diamante foi completamente tratado termicamente. O ombro pode ser atribuído à adsorção de oxigênio em o estágio da reação do precursor (Sun *et al.*, 2000).

Na imagem obtida a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura apresentada na figura 25, após o aquecimento a uma temperatura de 1070K pode-se verificar que ocorre preferencialmente a erosão sobre os planos que possuam simetria  $C_{3v}$ . No entanto, os planos retangulares não sofreram alteração, apesar da localização do defeito (Sun *et al.*, 2000).



Figura 24 – O perfil de TGA para a partícula de diamante sintético mostra que a oxidação ocorre a 750K (Sun *et al.*, 2000).



Figura 25 – A imagem da partícula de diamante sintético no MEV demonstra que os átomos de oxigênio penetram no plano (111) em todo o curso da reação (Sun *et al.*, 2000).

### 2.8 Cristais Revestidos

Diamantes revestidos são materiais comuns para a usinagem de pedra natural. Nesse caso, as propriedades da matriz metálica, bem como a ligação entre os diamantes e a matriz metálica são cruciais para determinar o desempenho dos compósitos diamantados na usinagem (Yu *et al.*, 2006). A fim de melhorar a retenção dos diamantes na matriz durante a usinagem, uma série de técnicas foram testadas, entre as quais a técnica de revestimento de diamantes, utilizando elementos de formação de carbetos para revestir os cristais antes de misturá-los ao pó da matriz, esta técnica mostrou-se eficiente (Egan, 2004).

De acordo com os dados reportados na literatura a figura 26 apresenta, segmentos diamantados sinterizados com diferentes temperaturas obtendo diferentes valores de dureza: S (baixo), M (médio) e H (alto), mostram que diamantes com revestimento Ti-Cr apresentam melhores resultados de resistência ao desgaste em relação aos segmentos sem revestimento (Xu and Li, 2004).



Figura 26 – Desempenho dos segmentos com diamantes revestidos e não revestidos em relação à resistência ao desgaste (Xu and Li, 2004).

Segundo Webb (2000), revestir os cristais de diamantes com uma camada fina de metal, pode ser uma ótima opção para os problemas relacionados à retenção, sem alterar a composição da matriz ou o processo de sinterização, ou limitar o desempenho da ferramenta. Um revestimento pode acrescentar textura à superfície plana e lisa do diamante, permitindo melhor adesão mecânica com a matriz, e durante o processo de sinterização estes revestimentos reagem quimicamente com o pó do qual a matriz é formada para formar carbetos, ligas ou fases duras que fortalecem a ligação entre o diamante e a matriz.

Como podemos observar na figura 27 (a), os diamantes sem revestimento não possuem elevada adesão química com a liga por causa da forte reação, já os diamantes revestidos mostram ter uma boa adesão com a liga, como pode ser observado na figura 27(b).



Figura 27 – Diamantes extraídos da matriz metálica, após sinterização (a) diamante sem revestimento (b) diamante com revestimento (Element Six, 2008).

## 2.9 A Matriz

Os materiais compósitos podem ser classificados pela sua origem. Assim, são materiais compósitos naturais aqueles fabricados pela natureza ou, quando fabricados pelo homem, aqueles em que a fase reforçante é parte integral do material, como por exemplo, os chamados compósitos *in-situ*. Já os compósitos produzidos pela adição

artificial dos constituintes são classificados como materiais compósitos sintéticos (Fogagnolo, 2000). Como por exemplo, os compósitos diamantados onde é adicionado o diamante sintético à matriz como reforço.

Em engenharia, a primeira classificação que se faz é quanto à matriz. Assim, as três principais categoriais são os materiais compósitos de matriz cerâmica, materiais compósitos de matriz polimérica e materiais compósitos de matriz metálica (Fogagnolo, 2000).

### 2.9.1 Matriz Cerâmica

Os materiais cerâmicos apresentam alto ponto de fusão, alta dureza, alto módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão e baixa densidade. Estas qualidades fazem esta classe de materiais interessantes para fins estruturais; Porém, sua inerente fragilidade e, consequentemente, sua baixa tenacidade e baixa confiabilidade em serviços constituem um sério obstáculo tecnológico. Neste sentido, um dos principais objetivos de se reforçar um material cerâmico, ou seja, fabricar um material compósito de matriz cerâmica é aumentar sua tenacidade e confiabilidade. No entanto, a maior barreira à utilização mais ampla desta classe de materiais compósitos é seu alto custo de fabricação (Fogagnolo, 2000).

#### 2.9.2 Matriz Metálica

Em comparação com os materiais cerâmicos, os materiais metálicos apresentam maior densidade e inferiores módulos de elasticidade, ponto de fusão e resistência à abrasão, enquanto que sua tenacidade é consideravelmente superior. Já em comparação com os materiais poliméricos, os metais apresentam resistência mecânica e ponto de fusão notavelmente superior. Estas características fazem que os metais apresentem grande importância para aplicações estruturais e também sejam susceptíveis para a otimização de suas propriedades mediante adição de reforços cerâmicos (Fogagnolo, 2000).

Desta forma, os materiais compósitos de matriz metálica (MMC – Metal Matrix Composites) reforçados com materiais cerâmicos são capazes de prover uma temperatura limite de operação mais alta, maiores resistência mecânica e tenacidade, maior resistência a fluência, maior resistência ao desgaste, maior estabilidade térmica, comparados aos mesmos metais utilizados como matriz sem reforço (Foltz, 1998).

O papel da matriz metálica nas ferramentas diamantadas é a retenção dos grãos de diamante pelo maior tempo possível. Com o uso crescente dos diamantes sintéticos na indústria de pedra natural, há uma grande demanda para o aumento da conservação dos grãos de diamante na matriz a fim de fazer um melhor uso do diamante (Xu and Li, 2004).

O ferro é elemento muito utilizado em ferramenta diamantadas devido as suas propriedades de resistência e seu baixo custo, apesar disso o mesmo apresenta um grande problema, pois o Fe é um forte agente catalítico da transformação reversa do diamante em grafite – grafitização, e durante a sinterização (convencional, ou, por prensagem a quente) este fenômeno ocorre, de forma que a ferramenta sofre redução em desempenho e tempo de vida útil. Com a temperatura, o Fe reage com os átomos de carbono das superfícies dos diamantes, formando, principalmente, Fe<sub>3</sub>C – cementita, e difundindo-se entre a rede cúbica do diamante, a expande para um reticulado hexagonal – estrutura grafítica, promovendo a degradação parcial ou até total de alguns cristais de diamante. Assim sendo, se faz necessário o uso de diamantes química e fisicamente protegidos do ferro, onde emprega-se alguns revestimentos sobre os diamantes, seja cerâmico, metálico, ou um misto de ambos, o que forma uma barreira física ao ataque catalítico do ferro, bem como estes revestimentos reagem quimicamente com os átomos de carbono das superfícies dos dia superfícies dos cristais de diamantes e com o ferro da matriz ligante, aumentando, inclusive a adesão (Cabral, 2009).

Ao longo das últimas décadas, estudos foram realizados na tentativa de melhorar a retenção dos diamantes na matriz metálica das ferramentas diamantadas para corte (Evens, 1977; Su e Xu, 2003). Em comparação com a adição dos elementos formadores de carbetos, revestimentos como o de Ti, Cr e W são encontrados em cristais de diamantes para serem mais eficazes, a partir da ligação metalúrgica adequada que pode ser formado entre os grãos de diamante e a matriz metálica. No entanto, a maioria dos estudos anteriores relacionados a aplicação dos grãos de diamantes revestidos tem se concentrado principalmente na interface entre o diamante e a matriz (Xu and Li, 2004). Na figura 28 (a) pode ser observada a matriz antes do trabalho abrasivo sem mostrar os grãos de diamante revestidos, e na figura 28 (b), a matriz se desgasta depois do trabalho abrasivo e os grãos de diamante aparecem nitidamente.



(a) Matriz antes do trabalho abrasivo
(b) Matriz depois do trabalho abrasivo
Figura 28 – Comparação da matriz antes e depois do trabalho abrasivo (Xu and Li, 2004).

#### 2.9.3 Matriz Polimérica

Os materiais poliméricos apresentam ponto de fusão, dureza e módulo de elasticidade inferiores em comparação aos materiais cerâmicos e metálicos, o que dificulta o seu emprego como materiais estruturais. Porém, estas mesmas características tornam os polímeros uma classe de material potencial para a melhoria mediante a introdução de reforço. Sua baixa densidade e baixo ponto de fusão simplificam os processos de fabricação, baixam os custos de produção e tornam extensiva sua aplicação. As principais desvantagens desta classe de compósitos são a alta sensibilidade frente à radiação e umidade e a baixa estabilidade dimensional devido ao alto coeficiente de expansão térmica (Fogagnolo, 2000).

De acordo com as referências (Aigueira *et al.*, 2003; Filgueira and Pinatti, 2001), o desgaste da ferramenta abrasiva inicia-se através do desgaste da matriz seguida do desgaste das partículas abrasiva, causando o seu abaulamento ou planificação – embotamento do grão abrasivo. Com o aumento do desgaste da matriz polimérica causa diminuição da área na qual a partícula abrasiva se sustenta sobre tal matriz (Figura 29), com o aumento do desgaste até um ponto crítico, a partícula abrasiva se desprende e uma nova camada de abrasivos começa a surgir. Esse desprendimento das partículas, para o surgimento de uma nova camada é chamada de "pull out", apresentado na figura 29. Tal mecanismo tem como influência a quantidade de partículas abrasivas em relação à matriz, quanto maior este número menor será a área da matriz ligante para reter as partículas, consequentemente, maior será o número de abrasivos soltos (Luo *et al.*, 2001), podendo levar a danos no processo desbaste/polimento nas superfícies do material a ser trabalhado.



Figura 29 – Representação esquemática do mecanismo de desgaste do compósito com matriz polimérica.

# 2.10 Aspecto de Retenção dos Cristais

Os diamantes de engenharia avançada fornecem atributos específicos de tamanho, forma, e resistência ao impacto, necessários para obter um ótimo desempenho para diferentes tipos de materiais, condições e operações. Um fator chave que assegura um desempenho superior e máxima vida útil da ferramenta diamantada é a retenção dos cristais individuais. Um desempenho satisfatório para estas ferramentas é determinado pelo grau de retenção do cristal na matriz metálica, no qual pode ser quantificado como a seguinte razão (Webb, 2000):

# R = <u>(área de contato)(tensão compressiva na matriz)</u> força de contato

Ou

# R = <u>(fricção entre a matriz e o diamante)</u> força de contato

A área de contato (entre o cristal de diamante e matriz ligante) multiplicada pela tensão compressiva na matriz é igual à força de fricção entre a matriz e o diamante.

Uma boa retenção com a matriz ligante é alcançada se R é maior que 1, e maiores valores para a retenção são alcançados com um ligante adequado que exibe elevada tensão compressiva de sinterização, bem como um enorme nível de fricção e adesão entre o diamante e a matriz (Webb, 1999). A figura 30 mostra as forças e a geometria de um cristal ligado em um segmento, considerando que área de contato é em relação à matriz e o diamante.



Figura 30 – Diagrama esquemático da distribuição de forças atuantes em um cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de corte: serra diamantada (Webb, 1999).

Na indústria de ferramentas diamantadas, as aplicações mais amplas são muito restritas. Tendo como base estudos anteriores, o pull-out do diamante é considerado um defeito para estes tipos de ferramentas (Ozcelik, 2004). No uso das ferramentas

diamantadas, a matriz deve segurar com firmeza o grão de diamante, para que com uma altura protusiva adequada o diamante possa obter uma alta produtividade de corte.

Portanto, para melhorar a resistência de união entre os diamantes e a matriz de ligação, é de vital importância prolongar a conservação do diamante na ferramenta. O conhecimento teórico existente da exploração de diamantes revela que, se a matriz proporcionar um bom molhamento dos diamantes, uma elevada força de ligação é adquirida (Dai *et al.*, 2002). O revestimento de diamantes com metais de transição, como Ti, W e etc, que são referidos como elementos formadores de carbetos e que podem reagir fortemente com o diamante, tem sido introduzido amplamente aos metais de base, a fim de garantir que o diamante possa ser quimicamente ligado aos componentes da matriz metálica (Xu e Li, 2003; Webb, 1999).

Pode ser visto na tabela 4 que o uso de diamantes revestidos pode, evidentemente, melhorar a altura protusiva do grão de diamante. Obviamente, pela técnica de revestimento, a condição de ligação entre os diamantes e a matriz é melhorada. Isso acontece porque no processo de prensagem a quente, algumas alterações químicas ocorrem na interface da camada de revestimento e a matriz de ligação, produzindo uma liga na camada de revestimento sobre o diamante, que atua como uma ponte de transição para que a matriz segure o diamante (Guo *et al.*, 2006).

Espécies	Camada de	Tamanho médio	Máxima altura	Percentagem
	revestimento	dos grãos de	protusiva dos	de
		diamante	diamantes	protusividade
N1	Não revestido		148 µm	36.7%
N2	Ti - revestido		167 µm	41.4%
N3	W - revestido	403 µm	192 µm	47.6%
N4	W+Co revestido		208 µm	51.6%

Tabela 4 – Máxima altura protusiva para espécies de diamantes com diferentes revestimentos (Guo *et al.*, 2006)

Segundo os dados da literatura, pode-se analisar na tabela 5 e na figura 31 que a utilização de diamantes com diferentes revestimentos pode melhorar a tensão de

ruptura transversal, em relação aos diamantes não revestidos na matriz. Mostrando que revestimentos de W e (W+Co) apresentam as melhores condições de tensão de ruptura transversal.

Tabela 5 – Tensão de ruptura transversal para espécies de diamantes com diferentes revestimentos (Guo *et al.*, 2006).

Espécies	Camada de	Tensão de ruptura transversal		rsal
	revestimento			
		Sem grãos de	Com grãos de	(σ-σ <sub>dia</sub> )/σx100
		diamante	diamante	(%)
		σ (MPa)	σ <sub>dia</sub> (MPa)	
N1	Não revestido		1016	17.9%
N2	Ti - revestido		1078	12.9%
N3	W - revestido	1238	1118	9.7%
N4	W+Co revestido		1123	9.3%





De acordo com os dados reportados da literatura, pode-se verificar na tabela 6, que após revestidos, tanto a resistência a compressão quanto resistência ao impacto de diamantes com revestimento de (W+Co) foram severamente diminuídas, em comparação com os diamantes revestidos com W. Isso porque tanto a temperatura e o tempo do processo de revestimento depositando por vaporização o revestimento de (W+Co), são superiores ao processo de revestimento de W, tornando as propriedades dos diamantes revestidos com (W+Co) degradadas mais severamente. Portanto, diamantes com revestimento de W pode ser o ideal para melhorar as propriedades dos diamantes (Guo *et al.*, 2006).

Espécies	Revestimento	Resistência a		Resistência ao		Forma do cristal
		compressão (Kg)		impacto (TI)		depois de ser
						revestido
		Antes	Depois	Antes	Depois	
N1	W		33		81	Intacto
N2	Ti	34	32.5	80	79	Intacto
N3	W+Co		27		70	Parcialmente danificados

Tabela 6 – Propriedades dos diamantes com diferentes recobrimentos (Guo *et al.*, 2006).

## 2.11 Aspecto de Retenção na Superfície dos Grãos de Diamante após Sinterização

A retenção do diamante na matriz ligante é um fator crítico para determinar o desempenho das ferramentas de aplicação. A adição de uma camada quimicamente ligada a partícula de diamante, resulta em uma melhoria significativa na retenção de diamante através da formação de uma ligação químico/ metalúrgica entre o revestimento e circundantes da matriz (Aumentando o número efetivo de cristais na superfície da ferramenta disponíveis para o corte). Como conseqüência da melhoria na retenção dos grãos de diamante, a altura média de protusão dos cristais estão

efetivamente aumentando contribuindo com um aumento da taxa de corte máxima atingível. Além disso, o revestimento protege a superfície do cristal de diamante do ataque de catalisadores durante o processo de sinterização (Element Six, 2008). A seguir as figuras 32, 33 e 34 mostram as amostras que após o processo de sinterização sofreram testes de tensão de ruptura transversal, sendo apresentado o MEV das superfícies de fratura com (matriz impregnada com diamantes, a superfície dos cristais de diamante sem revestimento e a superfície dos cristais com revestimento), como visto os diamantes com revestimento estão mais aderidos a matriz do que o diamante sem revestimento.



Figura 32 – Matriz metálica onde os diamantes ficam aderidos (Yu et al., 2006).



Figura 33 – Diamante sem revestimento aderido à matriz metálica (Yu et al., 2006).



Figura 34 – Diamante revestido aderido à matriz metálica (Yu et al., 2006).

## 2.12 Influência da Espessura do Revestimento

A espessura da camada dos revestimentos dos diamantes pode variar de nanômetros a micrometros de acordo com do tipo de revestimento, para que assim possa melhorar suas propriedades junto à matriz da ferramenta diamantada.

Segundo dados reportados da literatura, a comparação de diferentes espessuras de revestimentos de W nos diamantes como pode ser visto na tabela 7. Observa-se que a tensão de ruptura transversal é evidentemente afetada pela espessura da camada de revestimento. Em comparação com amostras sem diamantes, e com diamantes com espessuras de 10µm, tem-se uma diminuição menor de tensão de ruptura transversal do que em diamantes com espessura de 6µm e 14µm. Isto porque, quando a camada de revestimento é muito fina, a camada de revestimento sobre os diamantes não é distribuída uniformemente e leva a uma fraca ligação química na interface entre o diamante e a matriz. No entanto, quando a camada de revestimento é muito espessa, ela tende a se desprender do diamante. Portanto, diamantes revestidos com W, com espessura de 10µm, podem ser perfeitamente compatíveis com a matriz de ligação para segurar a firmemente os diamantes (Guo *et al.*, 2006).

Tabela 7 – Tensão de ruptura transversal das espécies de diamantes com diferentes
espessuras da camada de revestimento (Guo <i>et al</i> ., 2006).

Espécies	Espessura da camada de revestimento	Tensão de ruptura transversal		
		Sem grãos de	Com grãos de	$(\sigma - \sigma_{dia}) / \sigma x 100$
		diamante	diamante	(%)
		σ (MPa)	σ <sub>dia</sub> (MPa)	
N5	6	1238	1032	16.6
N6	10	1238	1092	11.8
N7	14	1238	1046	11.5

A espessura da camada de revestimento pode também afetar a ligação. Revestimentos muito finos ou muito grossos podem levar a um fácil descascamento da cobertura do diamante na matriz (Guo *et al.*, 2006).

#### 2.13 Propriedades dos Grãos Revestidos

O grão abrasivo é responsável pelo corte, o ligante tem como função manter o grão abrasivo no lugar. Para cada tipo de serviço, deve ser encontrada a combinação ideal entre os tipos de abrasivos, o ligante e a granulometria dos abrasivos. O tamanho do grão abrasivo é indicado pela classificação de peneiras correspondente ao tamanho, conforme tabelas de Classificação Internacional de Peneiras. A medida é feita em mesh/polegada, variando de 8 (grosseira) até 1200 mesh (ultrafina).

A dificuldade em avaliar o comportamento de um grão de diamante é um problema que sempre preocupou fabricantes e usuários de ferramentas diamantadas. Embora alguns atributos importantes, tais como o tamanho, resistência a fratura e a estabilidade térmica do grão, têm sido reconhecidos como regras básicas na seleção do grão para uma determinada aplicação. A seleção do grão de diamante mais adequado torna-se complexo. A primeira grande complexidade reside na dificuldade em se identificar a condição exata de tensões sobre um grão individual, durante uma determina aplicação. A natureza do processo de corte é influenciada por uma infinidade de grãos, a qual resulta em uma distribuição randômica das forças de corte operantes na interface grão-peça (Davis *et al.*, 1996).

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 µm a grãos maiores que 3mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica. Essa diversidade de característica permitir 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).

A qualidade do revestimento tem grandes efeitos sobre as propriedades do diamante revestido. Assim, no método de avaliação para o revestimento do metal é

necessário controlar o processo de revestimento, e usar corretamente os grãos revestidos. É sabido que o diamante puro é um material isolante elétrico, mas que se transforma em condutor após ser revestido com revestimento condutor. A condutibilidade é determinada principalmente pelas propriedades do revestimento (Zang, *et al.*, 2003).

#### 2.14 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 carbeto que pode ser aplicado por diferentes processos de revestimento (Neubauer *et al.*, 2009).

#### 2.14.1 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 à 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). Pode ser visto na tabela 8 os revestimentos mais utilizados e suas aplicações típicas.

Tabela 8 – Revestimento de diamantes e suas aplicações típicas (Diamond Innovations, 2004).

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

#### 2.14.1.1 Diamantes Revestidos com Níquel

De acordo com Jakobuss (2000), um revestimento de níquel é normalmente aplicado ao diamante para uso em discos, para usinagem de cerâmicos, e usam matriz ligante de resina. Esse revestimento reforça o cristal na matriz ligante, fornecendo rugosidade microscópica e aumentando a área superficial do cristal. Um revestimento de níquel "encravado" aumenta muito mais o grau de irregularidade, e a área de superfície do cristal, e também fortalece a interface entre o diamante e a matriz de resina.

Revestimentos de níquel são amplamente utilizados em matriz de resina nas ferramentas diamantadas, pois o revestimento de níquel pode aumentar a rugosidade da superfície e também melhorar a retenção do diamante na matriz. No entanto revestimento de níquel na superfície do diamante é muito caro devido o alto preço deste metal. A fim de obter um custo de revestimento melhor, podem ser utilizadas ligas, como por exemplo, liga de ferro-níquel (Tan *et al.*, 2009). Na figura 35 pode ser observado o revestimento de ferro-níquel sobre os cristais de diamantes (a) com aumento de 100 vezes e o (b) com aumento de 1000 vezes.



Figura 35 – MEV dos grãos de diamante revestidos com a liga de níquel e ferro, (a) X100 (b) X 1000 (Tan *et al.*, 2009).

O revestimento de diamante à base de liga de níquel observado na figura 36 é recomendado para ser usado em sistemas de liga de resinas fenólicas, para aumentar a retenção mecânica do diamante na matriz da liga, melhorar a vida do rebolo e o acabamento superficial (Diamond Innovations, 2004).



Figura 36 – Revestimento à base de liga de níquel (Diamond Innovations, 2004).

Como pode ser observado na figura 37 um revestimento duplo é feito no diamante. Este é um projeto inovador da diamond innovations, uma camada intermediária mais as super-pontas aumentam a retenção do cristal.



Figura 37 – Esquema de revestimento duplo em diamante (Diamond Innovations, 2004).

A série MBG possui revestimento especial para ligas metálicas macias contendo elevada porcentagem de cobre e ligas de cobre. Apresenta excelente retenção na liga por causa da superfície pontiaguda, como pode ser visto na figura 38, protege efetivamente o diamante da erosão da liga.



Figura 38 – Diamante super-pontiagudo para matrizes de ligas macias (Diamond Innovations, 2004).

# 2.14.1.2 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 à 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 de compostos eletrodepositados, 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 mostrado na figura 39 é geralmente adequado para ligas de cobalto, contendo ferro, aço e/ ou bronze. Oferece melhor retenção do diamante por ligação química, e minimiza a degradação do diamante no processamento dos sistemas de ligas de bronze e cobalto (Diamond Innovations, 2004).



Figura 39 - Revestimento à base de liga de titânio (Diamond Innovations, 2004).

## 2.14.1.3 Diamantes Revestidos com Carbeto de Silício

O carboneto de Silício não existe no estado natural (exceto nos meteoritos). Foi descoberto ocasionalmente Edouard Goodrich Acheson, que tentava produzir diamante. Obtém-se reduzindo sílica pura a 2200°C pelo carbono (Vieira, 2004). De acordo com a seguinte reação química:

# $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$

A forma mais simples do SiC apresenta a estrutura do diamante na qual átomos de carbono alternados são substituídos por átomos de silício. Esta estrutura cúbica é chamada de  $\beta$ . As outras estruturas (ortorrômbica e hexagonal) são chamadas de  $\alpha$ . A diferença entre essas estruturas é simplesmente a maneira como as camadas de átomos se organizam. Todas as estruturas de SiC são compostas de duplas camadas hexagonais, uma camada de átomos de carbono sob a forma hexagonal situada em cima de uma camada hexagonal de átomos silício (Shaffer, 1998).

O SiC é bem conhecido devido as suas aplicações como material refratário. Este material possui excelente condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. A associação dessas duas propriedades lhe confere resistência ao choque térmico. Sua condutividade térmica é bastante afetada pela presença de impurezas dissolvidas na estrutura cristalina (Shaffer, 1998).

A dureza do SiC é uma propriedade que garante a sua comercialização. Esta propriedade do SiC varia de acordo com a direção cristalográfica . Este material possui

elevada abrasividade. O SiC apresenta fratura em forma de "concha", o que o torna extremamente efetivo em operações que requeiram requeira remoção de material (Shaffer, 1998).

Segundo dados reportados da literatura partículas de diamante são revestidos com uma camada fina de SiC pela reação de vapor de SiO com o diamante. O processo de crescimento da camada de SiC pode ser separado em duas etapas. Na primeira etapa, uma fina camada de SiC com uma espessura de cerca de 15 nm é formada devido a reação entre vapor de SiO e o diamante. Na segunda etapa, grânulos SiC são depositados sobre a camada de SiC pela reação de vapor de SiO e CO. A resistência à oxidação dos diamantes com revestimento de SiC é melhorada (Morisada, 2004).

#### 2.14.2 Métodos de Revestimento de Diamantes

De acordo com a literatura existem muitos métodos de revestimento de diamantes, entre eles estão eletrodeposição, o método PVD e o método CVD que demonstram que podem ser usado para revestimento de partículas ou pó.

#### 2.14.2.1 Método de Eletrodeposição

O diamante é pouco usado por si só como material de engenharia, devido ao seu alto custo e friabilidade. No entanto, os materiais compósitos diamantados têm sido usados em muitas aplicações mecânicas. A fabricação do revestimento de diamantes pode ser obtida através da eletrodeposição do metal de revestimento, a partir de uma solução contendo suspensão de partículas (Tsubota *et al.*, 2005; Ida *et al.*, 2003). A vantagem do processo de eletrodeposição é o seu baixo custo em relação aos processos de revestimento por spray e sputtering (Moon, 2007).

A qualidade da eletrodeposição está relacionada principalmente ao brilho, à aderência e à rugosidade do material depositado. O brilho adequado é conseguido através da utilização de aditivos, que auxiliam no refinamento e na orientação do material depositado. A aderência à superfície é melhorada a partir de processos químicos, que atacam e preparam a superfície que irá receber o depósito, enquanto que a rugosidade está relacionada diretamente ao material depositado.

Essencialmente, o tamanho das partículas depositadas, é tanto menor quanto menor for a velocidade de deposição. Velocidades de deposição muito altas dão origem a depósitos disformes e com baixa aderência (Lima, 2008).

O revestimento dos grãos de diamante a partir do processo de eletrodeposição pode ser feito através de um banho dos diamantes num eletrólito, composto de um ácido específico, um sulfato e cloreto do metal a ser depositado. Além da elevação da temperatura para valores entre 55 e 60°C, aplicação de uma densidade de corrente através de uma fonte e eletrodos de Pt, para que possa estimular o processo de eletrodeposição, e um agitador mecânico usado para suspender as partículas de diamante no eletrólito. Na eletrodeposição a aplicação de uma densidade de corrente libera no eletrólito o metal a ser depositado estimulando o processo de deposição do determinado metal sobre as partículas de diamante (Moon *et al.*, 2007). A figura 40 mostra um esquema do sistema de eletrodeposição:



Figura 40 – Esquema do sistema de eletrodeposição (Moon *et al.*, 2007).

Devido a sua alta resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, revestimentos de Ni sobre diamantes são utilizados nos compósitos diamantados, para proteção destas pelo atrito (Moon *et al.*, 2007). Pode-se então revestir os diamantes com Ni através do processo de eletrodeposição, a figura 41 mostra este revestimento
de acordo com a variação da densidade de corrente. Aumentando a densidade de .corrente, obtém-se uma superfície mais contínua, e menos porosa



Figura 41 – Imagens de MEV do recobrimento de diamantes com Ni revestidos por eletrodeposição com variação na corrente contínua (a) 10, (b) 20, (c) 40 e (d) 80 mA/cm<sup>2</sup> (Moon *et al.*, 2007).

### 2.14.2.2 Método CVD

No processo CVD, os reagentes específicos e gases diluentes inertes são introduzidos em determinada quantidade (com fluxo controlado) em uma câmara de reação, logo depois os gases difundem até a superfície do substrato e os reagentes são adsorvidos na superfície, então os átomos adsorvidos reagem formando um filme e os subprodutos da reação são dessorvidos e removidos da câmara. A energia necessária para a reação pode ser provida por diferentes fontes como calor e fótons, no entanto a energia térmica é a mais utilizada

Para o revestimento de diamantes via um processo CVD, utilizado, por exemplo, um revestimento de tungstênio, a fim de fornecer um revestimento uniforme sobre a partícula de diamante, pode-se fazer uso de reator de tambor rotativo. Dois gases podem ser utilizados como produtos químicos para o revestimento WF<sub>6</sub> +H<sub>2</sub>, a rotação do reator é responsável por um movimento permanente de partículas de diamante, enquanto o gás de reação constituído pela mistura de hexafluoreto de tungstênio e hidrogênio que reagem na zona de aquecimento resultando em um filme de tungstênio sobre os diamantes. Ao selecionar as condições de deposição (temperatura, fluxo de gás reagente, velocidade do barril rotativo) de uma forma adequada, um revestimento homogêneo de W pode ser obtido sobre as partículas de diamante, através deste método pode-se variar a espessura do revestimento de tungstênio de 100nm a 2µm (Neubauer *et al.*, 2009). A seguir na figura 42 a perspectiva esquemática do Tambor rotativo no processo CVD:



Figura 42 – Perspectiva esquemática do Tambor rotativo no processo CVD (Neubauer *et al.*, 2009)

## 2.14.2.3 Métodos PVD

O processo PVD tem um grande número de vantagens, como a possibilidade de modificar a interface partícula/metal por um pré-tratamento de plasma, a facilidade na realização de intercalar multicamadas, e até mesmo a grande variedade de elementos ou ligas que podem ser depositados (Bunshah *et al.*,1982; Eisenmenger-Sittner *et al.*, 2004).

O sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de grande variedade de materiais, incluindo alumínio, ligas de alumínio, platina, ouro, titânio, tungstênio, ligas de tungstênio, molibdênio, silício, óxido de silício e silicetos. Apresenta uma séria de vantagens como o controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo, controle das propriedades dos filmes, como cobertura em degrau e estrutura do material depositado, deposição multicamadas com utilização de alvos múltiplos. As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de Argônio, são geradas em plasma de descarga luminosa. A descarga luminosa se alto sustenta, e é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC (com tensão em torno de 1.5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, catódo, e o suporte da amostra positivo, ânodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. Quando o material alvo é um dielétrico (portanto não condutor) é necessário utilizar um campo de rf para manter a descarga. Isto se deve ao fato do dielétrico ficar carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão entre o cátodo e o ânodo até um valor abaixo do qual a descarga não mais se processa (Granneman *et al.*, 1994).

No entanto, um dos principais desafios para o método PVD, sobre o revestimento é fornecer um revestimento de espessura uniforme para estruturas com 3 dimensões. Para estruturas simples isto pode ser realizado tanto por movimento da peça responsável pela deposição ou girando o material a ser depositado durante o processo de deposição. Contudo, um grupo de partículas a serem revestidas necessitam de diversas medidas adicionais para evitar aglomeração ou mútuo sombreamento, tais como utilização de métodos baseados na vibração ou agitação (Simões *et al.*, 2002; Kersten *et al.*, 1998).

Para deposição de filmes finos de Mo, o sputter, um equipamento de deposição PVD pode ser utilizado. A deposição por sputter é um método de pulverização de revestimento, no qual são necessárias as partículas de diamantes em movimento, para obter uma cobertura uniforme e evitar os efeitos de sombreamento. Portanto pratos rotativos são utilizados, estes são alinhados com o eixo horizontal em um ângulo específico (que depende do tamanho das partículas, a carga da cápsula, da velocidade de rotação), permitindo um permanente movimento das partículas de diamante (Neubauer *et al.*, 2009). A seguir na figura 43 está apresentado o dispositivo de revestimento de diamante PVD:



Figura 43 – Dispositivo para revestimento de diamantes PVD (Neubauer et al., 2009).

A partir dos dados estudados na revisão bibliográfica, as 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 principalmente na literatura a nível nacional e certamente podem contribuir para o melhor entendimento de como ferramentas diamantadas podem ser melhoradas com utilização de cristais de diamantes recobertos além de contribuir com o desenvolvimento científico-tecnológico nacional.

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

## 3.1 Apresentação

Este capítulo descreve o material utilizado neste trabalho, diamantes sem cobertura e recobertos, os parâmetros técnicos, e posteriores etapa de caracterização, para investigar os danos técnicos sofridos pelos diamantes. A Figura 44 mostra todo o roteiro experimental das amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

### Matéria Prima

- Amostras de diamantes sem cobertura;
- Amostras de diamantes recobertos com TiC.

### Preparação dos Diamantes

Tratamento térmico dos diamantes sem cobertura a 1200°C por 60, 180 e 360 minutos;

 Tratamento térmico dos diamantes com cobertura de TiC a 1200°C por 60, 180 e 360 minutos.

## Caracterização

- Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Análise da Perda de Massa;
- Difração de Raios-X;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e (EDS);
- Microscopia Confocal a Laser.

Figura 44 – Fluxograma das etapas experimentais.

### 3.2 Materiais Utilizados

Foram utilizadas amostras de diamantes sem cobertura e recobertos com carbeto de titânio, fornecidas pela empresa Element Six. Na tabela 9 pode-se notar os dados referentes a cada tipo de diamante que foi estudado. Tanto os diamantes sem cobertura quanto dos diamantes recobertos com TiC apresentam tamanho médio de partícula de 600 µm (30/40 Mesh). São diamantes de morfologia cubo-octaedral, e são largamente empregados em ferramentas de corte destinadas ao setor de rochas ornamentais e construção civil (discos, serras, brocas e pérolas de fios diamantados).

Тіро	Modelo	N. do Item	N. do lote
Diamante sem cobertura	SDB1085 3040 D602	105-200-0049-99	2170216
Diamante recoberto a base de TiC.	SDBTFR 3040 D602	105-500-1694-99	2170423

Tabela 9 – Dados referentes às amostras utilizadas no presente trabalho.

### 3.3 Tratamento Térmico

Foram tratadas termicamente seis lotes de diamante, sendo três lotes sem cobertura e três recobertas com TiC, os diamantes formam tratados a 12000°C por 60, 180 e 360 minutos. O tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo da BP Engenharia, como pode ser observado na figura 45, com objetivo de estudar as possíveis transformações ocasionadas pelo tratamento térmico como a oxidação e/ou grafitização. Após o tratamento térmico, foi observada a oxidação e/ou grafitização das camadas mais próximas à superfície dos diamantes. As camadas grafitizadas e oxidadas foram observadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Confocal a Laser.



Figura 45 – Forno resistivo utilizado na sinterização convencional.

A temperatura de 1200°C empregada neste trabalho justifica-se pelo fato dos diamantes serem submetidos ciclicamente a esta temperatura, quando do seu uso, durante o corte geração de calor na zona de corte, e, principalmente, pelo fato desta de ser a temperatura visual de sinterização de compósitos diamantados para ferramentas de corte.

### 3.4 Métodos de Caracterização

As amostras inicialmente foram caracterizadas via análise térmica e medição de perda de massa, com a utilização Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA). Através da Microscopia Eletrônica de Varredura foi feita a caracterização microestrutural das amostras, e os difratogramas de raios-X foram utilizados para caracterização estrutural.

Após caracterização inicial, as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1200°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 que são os princpais danos térmicos ocorrentes em diamantes.

#### 3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

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.

Na 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, geralmente de forma linear com a temperatura ou tempo. Um gráfico de massa ou percentual de massa em função do tempo ou temperatura é chamado de termograma, ou curva de decomposição térmica.

Já na 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 libera calor ficando por um curto período com a temperatura maior do que a referência. Da mesma maneira, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor do que a referência.

No presente trabalho foram utilizados os métodos térmicos Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) a uma taxa de aquecimento de 5ºC/min ao ambiente, no sistema de análise térmica da marca Shimadzu, com objetivo de verificar nos diamantes as temperaturas de transformação em relação à oxidação e grafitização.

#### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (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. A análise da microestrutura das amostras foi realizada no microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550 disponível no LAMAV/CCT/UENF.

A preparação das amostras para o MEV, consiste em aderi-las em um suporte específico de alumínio através de uma fita de carbono dupla face. Foi necessária a metalização de ouro da amostra, pois a mesma não é condutora.

Após o tratamento térmico, uma das formas de aliviar a efetividade do mesmo, será através dos componentes estruturais, porosidade, formação de fases, entre outros. MEV é uma técnica utilizada para avaliação microestrutural das amostras após tratamento térmico.

#### 3.4.3 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 µm 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, obtendo informações sobre a formação de novos compostos,

composição química da amostra e, a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios-X característicos.

#### 3.4.4 Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X foi uma das técnicas utilizadas para a determinação de estruturas presentes nas 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. Para identificar os componentes presentes nas amostras, os resultados obtidos foram comparados com padrões tabelados pelo JCPDS (Joint Comitle of Powder Diffraction Standards).

Após o tratamento térmico, foi notado o aparecimento de novas fases, como óxidos e grafite. A técnica de DRX foi utilizada para a caracterização estrutural das amostras após o tratamento térmico. Os parâmetros utilizados foram: radiação Cu k  $\alpha$ , 2e= 5 - 120°, passo de 0,2°/seg.

#### 3.4.5 Microscopia Confocal a Laser

A Microscópia Confocal a Laser obtém imagens planas tendo como fonte de luz de varredura o laser de alta velocidade, na direção XY. Este tipo de microscopia adquire informações de cor através da observação de campo claro. A imagem 3D é criada com a movimentação da lente objetiva na direção Z. O eixo Z é fornecido por uma unidade de peso em coordenação com uma escala linear. O microscópio OLS LEXT 4000 está equipado com um sistema de óptica confocal que só capta a imagem em foco, ao mesmo tempo elimina reflexos. Além disso, a tecnologia confocal pode ser usada como um sensor de altura.

Neste trabalho a Microscopia Confocal a Laser teve como objetivo avaliar a superfície dos diamantes bem como fornecer informações sobre a textura da superfície horizontal e rugosidade. Foi utilizado o microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000. O microscópio laser obtém uma resolução mais alta diminuindo o comprimento de onda de uma fonte de luz. Este microscópio possui uma boa resolução devido ao emprego de um laser de 405nm. Ele permite a medição da rugosidade em linha e plano, podendo

ser verificada a rugosidade de toda a superfície. Segundo Silva (2011), a altura de crista apresentada é predominante na formação da rugosidade. Através da altura de crista presente no perfil pode-se avaliar a rugosidade da amostra.

### **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos no presente trabalho, bem como as explicações para os mesmos.

### 4.1 Caracterização das Amostras antes do Tratamento Térmico

Para identificar o efeito da exposição a elevadas temperaturas nos diamantes estudados, é de grande importância a caracterização dos mesmos antes da realização do tratamento térmico. Inicialmente foi realizada análise térmica de uma amostra sem revestimento e outra com revestimento de carbeto de titânio, ambas não tratadas termicamente, para identificação dos eventos térmicos ocasionados pelo incremento da temperatura, o resultado pode ser observado nas figuras 46 e 47 para o diamante sem cobertura, 48 e 49 para o diamante contendo cobertura de carbeto de titânio.

## 4.1.1 Análise Térmica das Amostra de Diamante sem Cobertura não Tratada Termicamente

As figuras 46 e 47 mostram os resultados obtidos na análise térmica da amostra de diamante sem cobertura não tratada termicamente, ambos os métodos térmicos de análise (DTA e TGA), mostram o início do evento térmico próximo a 900°C, que pode ser atribuído ao fenômeno de grafitização, logo os resultados obtidos atestam a temperatura utilizada ao longo dos experimentos como suficiente para observação dos fenômenos a partir dos danos térmicos causados ao diamante. A figura 47 indica que a 1100°C, há uma perda de massa de aproximadamente 70%, o que sugere uma forte atividade oxidativa, e provavelmente acompanhada de grafitização.



Figura 46 - Curva de análise térmica diferencial (DTA) para diamante sem cobertura



Figura 47 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivativa (DrTGA) para o diamante sem cobertura.

## 4.1.2 Análise Térmica da Amostra de Diamante Revestido com TiC não Tratada Termicamente

As figuras 48 e 49 mostram os resultados obtidos na análise térmica da amostra de diamante com cobertura de carbeto de titânio não tratada termicamente. Podem ser observados três eventos térmicos, sendo que um a temperatura de aproximadamente 1000°C, um segundo a temperatura de aproximadamente 845°C e um terceiro a temperatura de aproximadamente 565°C. Então os resultados obtidos atestam a temperatura utilizada ao longo dos experimentos como suficiente para observação dos fenômenos que levam aos danos térmicos aos diamantes com cobertura de carbeto de titânio. Avaliando a figura 48, o pico a 505,76°C pode ser atribuído à oxidação do Ti (oriundo da dissociação do TiC), formando TiO<sub>2</sub> com a estrutura do anatásio. Em temperaturas próximas a 800°C, ocorre a transformação alotrópica anatásio em TiO<sub>2</sub> na estrutura do rutilo. Tudo isto acompanhado com a dissociação do TiC, face à descarbonetação devida à oxidação. O trabalho de Gutiérrez e Castellanos (2010), elucida à transformação alotrópica do TiO<sub>2</sub>, via difração de Raios-X.



Figura 48 – Curva de análise térmica diferencial (DTA) para o diamante com cobertura de carbeto de titânio

A figura 49, mostra que a 1100°C ocorre perda de massa da ordem de 30%, ou seja substancialmente menos quando comparada à perda de massa de 70% a 1100°C para diamantes sem cobertura. Este resultado, por si só, já é um indicativo do efeito protetivo da camada de TiC sobre diamantes, contra os danos térmicos.



Figura 49 – Curva de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica com derivada (DrTGA) para o diamante com cobertura de carbeto de titânio

#### 4.2 Difratograma do Diamante sem Revestimento antes do Tratamento Térmico

O difratograma da amostra de diamante sem cobertura não tratado termicamente, apresenta o background pouco ruidoso e consideráveis intensidades. Sendo comparado o difratograma encontrado com os padrões cristalográficos encontrados no software PCPDWIN, para identificação dos picos apresentados na análise qualitativa por difração de raios-X da amostra de diamante sem cobertura não tratado termicamente.

Os picos principais encontrados no difratograma obtido para amostra de diamante sem cobertura podem ser observados na figura 50. O pico de maior intensidade no ângulo 20 relacionado ao diamante, um pico de média intensidade relacionado ao diamante, e ainda um pico de menor intensidade, associado ao grafite,

que pode também ser observado na ficha cristalográfica comparada, sendo que este pico evidencia a presença de grafite residual da produção do diamante.

No difratograma dos diamantes sem cobertura e não tratados termicamente foram observados os picos referentes ao carbono, na fase diamante e na fase grafite. Entretanto, nos trabalhos de Donneta *et al.* (2000) e Cabral (2009), não foram observados indícios de fases residuais presentes, via DRX.



Figura 50 – Difratograma do diamante sem revestimento, antes do tratamento térmico.

## 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem Revestimento antes do Tratamento Térmico

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura, foi verificada a morfologia dos cristais de diamantes sem revestimento e não tratados termicamente. As figuras 51 e 52 demonstram cristais sem sinais de defeitos, desgastes, oxidação e grafitização. A figura 51 mostra apenas 7 cristais sendo que a grande maioria dos cristais apresenta o mesmo aspecto, e a figura 52 apresenta uma superfície livre de defeitos e imperfeições bem como a dos outros cristais estudados.



Figura 51 – Micrografia de cristais de diamante sem revestimento e sem tratamento térmico.



Figura 52 – Micrografia do diamante sem revestimento e não tratado termicamente.

# 4.4 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem Revestimento antes do Tratamento Térmico

Através da Espectrometria por dispersão de energia foi realizada a análise química dos elementos presentes na amostra, na qual constatou a presença de carbono em maior quantidade, como pode ser observado no mapeamento na figura 53.







Figura 53 – Mapeamento do diamante sem revestimento e sem tratamento térmico da amostra (a) apresentando os elementos C (b) e O (c).

Comprovando os resultados obtidos pela difração de raios-X apresentado na figura 53, nota-se uma maior porcentagem de carbono em relação ao oxigênio pode-se considerar normal, pois, a amostra não recebeu tratamento térmico e consequentemente não sofreu ações degradativas. O oxigênio pode ser atribuído a um princípio de oxidação em determinadas superfícies, conforme observado pelos pequenos defeitos ("buracos") presentes na figura 53 (a). Os resultados da análise quantitativa são apresentados na tabela 10, demonstrando os elementos que foram encontrados no mapeamento e suas porcentagens.

Tabela 10 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante sem revestimento, e antes do tratamento térmico.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	35.473	86.992
0	0.423	13.008

A figura 54 apresenta o EDS dos diamantes sem revestimento e sem tratamento térmico, com os picos característicos dos elementos presentes, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos contidos na camada superficial do diamante.



Figura 54 – Espectrometria por dispersão de energia do diamante sem revestimento, antes do tratamento termicamente.

#### 4.5 Difratograma do Diamante Revestido com TiC antes do Tratamento Térmico

Por motivo de comparação com o diamante sem revestimento, é necessária a caracterização da amostra de diamante com revestimento de TiC e não tratado termicamente, logo que os dados obtidos são úteis para identificação das transformações ocasionadas pelo tratamento térmico.

O resultado da análise por difração de raios-X para amostra de diamante com cobertura a base de TiC é apresentado na figura 55. O difratograma da amostra de diamante com cobertura de carbeto de titânio não tratado termicamente, apresenta um background pouco ruidoso, picos pouco alargados e consideráveis intensidades, com exceção dos picos relacionados ao TiC, que se mostram em baixa intensidade, além de apresentar um pico com relativa intensidade relacionado ao TiO, que pode ser atribuído a oxidação do titânio presente no revestimento do diamante durante o processo de revestimento. Sendo que o difratograma obtido foi comparado aos padrões cristalográficos do software PCPDWIN para análise qualitativa da amostra, levando em consideração que neste experimento foi utilizado o mesmo padrão de radiação CuKα1 do software. A elevada intensidade do pico de TiO pode ser explicada pelo fato do

tamanho médio de cristal de diamante de 600 µm, de forma que o filme de óxido formado sobre o TiC se fez marcante pela baixa quantidade de cristais por amostra analisada via DRX. Ocorre também para isto, o espalhamento da difração entre as faces, e entre cristais separados dos diamantes, justificando a baixa intensidade de TiC. Importante também ressaltar que o filme de TiC é descontínuo, conforme veremos a seguir (figura 56b), explicando a elevada intensidade dos picos e diamante.



Figura 55 – Difratograma do diamante revestido com TiC e antes do tratamento térmico.

## 4.6 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante Revestido com TiC antes do Tratamento Térmico

Através de microscopia eletrônica de varredura, foi analisada a morfologia dos cristais de diamante com revestimento de carbeto de titânio e não tratados termicamente. As figuras 56 (a) e (b) demonstram cristais sem sinais de defeitos tais como desgastes oxidação e grafitização, apresentando apenas pequenas imperfeições devido ao processo de produção dos mesmos.

Segundo Oliveira (2005), o revestimento protege o cristal de diamante das substâncias agressivas das ligas diante a sinterização e reduz a ocorrência de cristais a

serem arrancados da matriz, aumentando assim a utilização de cada um dos cristais de diamante na matriz, proporcionando maior vida útil à ferramenta e evitando a degradação do diamante pelo ataque de substâncias solventes.

A figua 56 (b) mostra cristal individual de diamante com cobertura de TiC. Observa-se um grande defeito, gerado, provavelmente pelas altas pressões decorrentes de processo de síntese do diamante, e pelos gradientes e pressão e temperatra deste processo, denominado HPHT, conforme visto na revisão bibliográfica.

O filme descontínuo de TiC é de aparência rugosa, de forma a conferir ganho em aderência mecânica, durante a sinterização com ligante metálico, visando a manufatura de ferramentas de corte.



Figura 56 – Micrografias dos diamantes com revestimento de TiC e não tratado termicamente.

## 4.7 Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) do Diamante Revestido com TiC antes do Tratamento Térmico

Através da técnica de Energia dispersiva (EDS) foi realizado o mapeamento pontual dos elementos presentes na amostra, através da qual foi constatada uma maior quantia de titânio em relação ao carbono e o oxigênio, sendo este resultado esperado devido à superfície do diamante ser recoberto com TiC. O resultado desta análise de EDS pode ser observado na figura 57.





Correlacionando as figuras 57 (c) e (d), com a tabela 11, observamos que a quantia de oxigênio é ligada ao Ti, oriundo da dissociação do TiC. Isto certamente ocorreu durante a depreciação do filme de TiC sobre os diamantes, considerando a avidez do Ti pelo O, o que é bastante realístico, pois as figuras 57 (c) e (d) mostram que Ti e O ocupam as mesmas localizações na superfície da amostra estudada.

Na tabela 11, estão relacionadas as porcentagens dos elementos presentes nos diamantes revestidos com TiC sem tratamento térmico, bem como o elemento contaminante oxigênio em menor quantidade.

Tabela 11 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante revestido com TiC e sem tratamento térmico.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	5.786	18.322
0	0.741	15.805
Ti	14.030	65.873

A figura 58 apresenta o EDS dos diamantes com revestimento de TiC e sem tratamento térmico, com os picos característicos dos elementos presentes, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos contidos na camada superficial do diamante.



Figura 58 – Espectrometria por dispersão de energia do diamante com revestimento de TiC e sem tratamento térmico.

## 4.8 Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

Através da difração de raios-X foram identificados detalhes acerca das mudanças de fase ocorridas devido ao tratamento térmico dos diamantes. Pode-se observar na figura 59 o resultado referente à análise para amostra de diamante não revestida e tratada termicamente por 60 minutos. Segundo análise do mesmo, verifica-se a presença de dois picos principais referentes a fase do diamante, entretanto, o difratograma apresenta um background mais ruidoso do que a não tratada e os picos com intensidades menores, o que caracteriza a obtenção de fases amorfas, como o carbono amorfo, além da ausência do pico relacionado ao grafite residual da produção do diamante. De acordo com dados obtidos, esta condição caracteriza a agressividade do tratamento térmico para o material estudado, de modo que ocorreu a degradação do material.



Figura 59 – Difratograma do diamante sem revestimento, com tratamento térmico de 60 minutos a 1200ºC.

Através da comparação entre o difratograma obtido e as fichas cristalográficas notou-se que não houve grande diferença dos valores de 2θ apresentado, além de se tratar de um material conhecido o que levou a confirmação que os picos encontrados são característicos do diamante.

## 4.9 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Diamante sem Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

De acordo com a micrografia apresentada na figura 60, pode-se observar a morfologia dos cristais de diamante sem revestimento e tratados termicamente por 60 minutos a 1200°C. Nesta figura são apresentados 6 cristais de diamantes, todos apresentando danos térmicos, sobretudo da porção central inferior da figura 60.

Observa-se grande diferença em relação aos cristais antes do tratamento térmico como pode se visto na figura 51. Nota-se a degradação térmica, através da mudança de morfologia com o arredondamento das arestas cortantes, presença de fissuras e crateras.



Figura 60 – Micrografia dos diamantes sem revestimento e tratados termicamente a 60 minutos.

Na micrografia apresentada na figura 61 pode-se observar claramente estruturas triangulares que caracterizam sítios de grafitização, e estas também foram observadas no trabalho de Howes, (1962). Pode-se inferir que, mesmo não havendo picos de grafite no difratograma para a amostra de diamante sem cobertura tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C, existem indícios de grafitização do material pelas estruturas observadas.

Segundo Evans *et al.* (1962), a grafitização pode ocorrer em direções e planos cristalográficos preferenciais (planos mais compactados), como pode ser observado na figura 61. De acordo com a ficha cristalográfica do diamante cúbico onde, o pico principal refere-se a família {111} de planos, que são planos super-compactos da estrutura cúbica, tal fenômeno também pode ser observado ao longo dos experimentos realizados, o que indica a presença de grafitização.



Figura 61 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 60 minutos.

# 4.10 Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) do Diamante sem Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

Observa-se na figura 62, o mapeamento da 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 mudança significativa observada no EDS, apenas o incremento do carbono. Nota-se que não houve a segregação de elementos químicos, como o oxigênio o que indica que o mecanismo inicial de dano térmico antecede a grafitização, sendo um mecanismo concorrente deste último, que é denominado oxidação. Isto é bastante congruente, pois para o caso dos diamantes, o que se sugere que ocorre é a formação inicial de sítios de oxidação, de forma triangular, que se formam em faces prioritárias, segundo maior fator de empacotamento atômico, e que progride, formando núcleos de grafitização, onde os triângulos se transformam em "buracos".







Figura 62 – Mapeamento do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 60 minutos da amostra (a) e dos elementos C (b) e O (c).

Os resultados da análise quantitativa é revelado na tabela 12, do mapeamento obtido através de EDS. Foi observada a presença de carbono e oxigênio, devido os diamantes não serem revestidos com TiC.

Tabela 12 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 60 minutos.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	241.328	62.944
0	20.689	37.056

A figura 63 apresenta o EDS dos diamantes sem revestimento com 60 minutos de tratamento térmico, com os picos característicos dos elementos presentes, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos contidos na camada superficial do diamante.



Figura 63 – EDS do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 60 min

## 4.11 Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 60 Minutos e 1200°C

Na figura 64 é apresentado o resultado da análise por difração de raios-X para a amostra de diamante revestida com carbeto de titânio, tratada termicamente por 60 minutos a 1200°C. Em relação ao difratograma obtido, verificam-se dois picos de grande intensidade relacionados ao  $TiO_2$  na forma de rutilo, além de três picos de menor intensidade relacionados ao revestimento de TiC e um pico de baixa intensidade relacionado ao titânio. Comparando-se com o diamante com revestimento e sem tratamento, este não apresenta os picos relacionados ao diamante, além de não apresentar o pico do TiO que tinha aparecido antes do tratamento. Sendo comparado com o diamante sem revestimento e com mesmo tempo de tratamento este difratograma apresenta picos de relativa intensidade da fase dióxido de titânio, que pode ser atribuído a transformação de fase devido ao tratamento térmico. Isto é forte evidência do processo oxidativo, e a inexistência de picos de diamantes indica que a espessura deste filme de  $TiO_2$  é considerável.



Figura 64 – Difratograma do diamante revestido com TiC depois do tratamento térmico de 60 minutos a 1200 °C.

É de se estranhar, a primeira vista, a presença do pico de Ti metálico. Isto pode ser explicado via oxidação de TiC, formando CO e/ou CO<sub>2</sub> e liberando o Ti, o qual se oxida formando TiO, e depois TiO<sub>2</sub>. O background ruidoso é atribuído à fração amorfa do carbono.

# 4.12 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

A figura 65 mostra os cristais de diamante recobertos com TiC, tendo como propósito dificultar a degradação do diamante através da oxidação e grafitização. Apresentando como diferença em relação aos cristais do mesmo material não tratado termicamente com a presença de uma camada superficial sendo desprendida dos cristais, com a presença de carbeto de titânio, e de óxidos de titânio formados após o tratamento como pode ser comprovado da difração de raios-X na figura 64.

É fato que a aplicação de revestimentos tem como objetivo principal amenizar ou até mesmo evitar a grafitização e oxidação dos diamantes (Cabral, 2009). Já, através do tratamento térmico pode-se avaliar o comportamento dos diamantes sob altas temperaturas, bem como a degradação da camada superficial e a transformação reversa de fase.



Figura 65 – Micrografia dos diamantes revestido com TiC e com tratamento térmico de 60 minutos.

Na figura 66, pode-se notar a soltura da cobertura do diamante, isto pode ocorrer devido à provável reação o TiC da cobertura com o oxigênio presente na atmosfera. Devido à formação de óxidos de titânio bem como a presença do carbeto de titânio, ambos presentes na camada superficial desprendida da superfície do diamante, serem responsáveis por protegerem os cristais de diamante submetidos ao tratamento térmico, sendo que essas observações são de grande interesse, pois a morfologia cubo-octaédrica dos diamantes praticamente não sofreram alteração. Vale a pena comparar a figura 65 com a 60, para observamos, nas condições térmicas apresentadas, que a cobertura de TiC proporcionou a integridade morfológica dos diamantes. Segundo Cabral (2009), conforme indicado nos resultados de resistência a abrasão do compósito Fe-Diamante revestido com TiC, o carbeto de titânio é benéfico na aderência mecânica na matriz.



Figura 66 – Micrografia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 60 minutos.

# 4.13 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 60 Minutos a 1200°C

Foi realizado o mapeamento elementar dos diamantes revestidos com TiC como pode ser visto na figura 67, visando avaliar a distribuição dos elementos presentes na superfície do diamante. E os resultados da análise qualitativa, bem como os picos característicos são apresentados na figura 68. Pode-se notar uma boa distribuição dos elementos iniciais bem como a presença de oxigênio o que indica uma oxidação da camada superficial do revestimento de TiC. Observou-se também que não ocorreu segregação da composição química.



Figura 67 – Mapeamento do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 60 min da amostra (a) e dos elementos C (b), O (c) e Ti (d).

Os resultados da análise quantitativa, da amostra de diamante revestido com TiC após 60 minutos de tratamento térrmico é apresentado na tabela 13, demonstrando os elementos que foram encontrados no mapeamento e suas porcentagens.

Tabela 13 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante revestido e com tratamento térmico.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	22.625	64.306
0	0.919	16.182
Ti	3.220	19.512

A figura 68 apresenta o EDS dos diamantes revestidos com TiC, com os picos característicos dos elementos presentes tais como carbono, oxigênio e Titânio, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos contidos na camada superficial do diamante.



Figura 68 – EDS do diamante com revestimento de TiC e com tratamento térmico de 60 minutos.

## 4.14 Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 180 Minutos a 1200°C

Na análise da figura 69, apresentando o difratograma da amostra de diamante sem cobertura, observando um background com maior intensidade de ruídos, e com picos relacionados à presença do diamante menos intensos, comparados com o mesmo para um tempo de 60 minutos de tratamento apresentados na figura 59, além de apresentar picos que indicam a presença de grafite na amostra com tempo de 180 minutos de tratamento. O que leva a indicar que o incremento do tempo de realização do tratamento térmico, causa maior transformação de fase, no caso pronunciada grafitização.



Figura 69 – Difratograma do diamante sem revestimento, com tratamento térmico de 180 minutos a 1200 °C.

# 4.15 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 180 Minutos a 1200°C

As figuras 70, 71 e 72, apresentam a morfologia dos cristais de diamante sem revestimento após tratamento térmico de 180 minutos, mostrando marcas de degradação tais como em forma de triângulo características da fase grafite, além de crateras que se tratam da evolução das formas triangulares na degradação, segundo Evans, (1962).



Figura 70 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 180 minutos.

Sendo que essas marcas triangulares encontradas no diamante sem revestimento após tratamento térmico não foram encontradas nos diamantes com revestimento de TiC com o mesmo tratamento. Através da análise dos resultados da difração de raios-X e da microscopia eletrônica de varredura, observa-se que quanto maior o tempo de tratamento, mais intensa é a transformação do diamante na fase grafite, além da evolução das formas triangulares para crateras e por também obter maior quantidade de fase amorfa (carbono), a qual recobre a superfície do diamante dificultando a visualização das marcas características da transformação de fase.


Figura 71 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 180 minutos.



Figura 72 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 180

minutos.

# 4.16 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

Segundo o mapeamento apresentado na figura 73 da amostra de diamante sem revestimento após o tratamento térmico de 180 minutos, mostrando que apesar da transformação do diamante nas fases grafite e carbono amorfo, não ocorreram mudanças significativas no mapeamento da superfície com EDS, não verificando segregação de quaisquer elementos químicos.



(a)







Figura 73 – Mapeamento do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 180 minutos da amostra (a) e dos elementos C (b) e O (c).

Na tabela 14, são apresentados os resultados da análise quantitativa do mapeamento da amostra de diamante sem revestimento após tratamento térmico de 180 minutos.

Tabela 14 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante sem revestimento e sem tratamento térmico de 180 minutos.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	173.699	64.691
0	14.961	35.309

A figura 74 apresenta o EDS dos diamantes sem revestimento e com tratamento térmico de 180 minutos, com os picos característicos dos elementos presentes, sendo que a altura dos picos está relacionada com a porcentagem dos elementos contidos na camada superficial do diamante.



Figura 74 – EDS do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 180 minutos.

### 4.17 Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

É apresentado no difratograma da amostra de diamante com cobertura de TiC tratado termicamente por 180 minutos na figura 75. Segundo análise do mesmo, verifica-se que, semelhante ao comportamento das amostras de diamante sem cobertura, quando o aumento do tempo de tratamento térmico gera visivelmente diminuição na intensidade dos picos principais, e aumento dos ruídos no difratograma caracterizando um aumento da fase amorfa.

Segundo comparação do difratograma da amostra de diamante com revestimento de TiC tratada por 180 minutos na figura 76, com o difratograma da amostra revestidas com TiC com tratamento de 60 minutos apresentado na figura 64, observa-se um aumento na intensidade para os picos dos óxidos de titânio formados, sendo isto normal, pois com aumento do tempo de tratamento térmico maior, mais  $TiO_2$  é formado, além da presença do pico da fase do diamante que ocorreu devido a um maior desprendimento do revestimento de TiC, conforme veremos a seguir, nas figuras 76 e 77.



Figura 75 – Difratograma do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180 minutos.

#### 4.18 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

Observando as figuras 76 e 77, que apresentam as imagens da morfologia dos diamantes com cobertura de TiC após tratamento térmico de 180 minutos, e analisando junto com o resultado da difração de raios-X da mesma, sendo que o difratograma não indicou formação de novas fases, mais apenas aumento na intensidade dos picos dos óxidos formados, além da presença do pico de diamante que pode ser comprovado, pois apresentam um maior desprendimento do revestimento de TiC, verificados pelo maior tempo de tratamento térmico em comparação da amostra com tratamento de 60 minutos.

Através da comparação das figuras 76 e 77 com as amostras de diamante sem cobertura tratadas durante 60 e 180 minutos, estas amostras apresentam superfícies mais regulares e menos defeituosa, evidenciando a proteção do revestimento de TiC e da proteção dos óxidos de titânio formados durante o tratamento térmico.



Figura76 – Micrografia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180

minutos.



Figura 77 – Micrografia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180 minutos.

### 4.19 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 180 Minutos e 1200°C

A figura 78 mostra o mapeamento da amostra de diamante com revestimento de TiC, após o tratamento térmico de 180 minutos, sendo observada uma superfície do diamante onde se encontra o revestimento de TiC, mostrando que não ocorreu segregação dos elementos C, O e Ti. Apenas apresentando maior porcentagem de titânio devido á presença de carbeto de titânio e óxidos de titânio no revestimento após o tratamento.Os resultados da análise quantitativa são apresentados na tabela 15, demonstrando os elementos que foram encontrados no mapeamento e suas porcentagens, na amostra de diamante com revestimento de TiC após tratamento térmico de 180 minutos. A figura 79 mostra o espectro de EDS, qualitativo, e os dados quantitativos são fornecidos na tabela 15, na qual observa-se pequena quantia de carbono (formada provavelmente de diamante – vide DRX da figura 75. Sugere maior quantidade de TiO<sub>2</sub>, justificando os resultados da tabela 15.



Figura 78 – Mapeamento do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180 minutos da amostra (a) e dos elementos C (b), O (c) e Ti (d).

Tabela 15 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180 minutos.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	0.580	2.188
0	3.164	41.700
Ti	12.749	56.112



Figura 79 – Espectrometria por Dispersão de Energia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 180 minutos.

### 4.20 Difratograma do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

É apresentado na figura 80 o difratograma do diamante sem cobertura, após tratamento térmico de 360 minutos, que comparando com as amostras de diamantes com tempos inferiores de tratamento térmico, esta apresenta um background totalmente ruidoso, sem a presença de qualquer pico relacionado a fases cristalinas, o que leva a notar uma totalidade de fase amorfa pelo menos a uma profundidade desde a superfície, necessária para que não sejam detectadas fases cristalinas pela difração de raios-X. Verificando-se, a partir destes dados, que a agressividade do tratamento térmico foi suficiente para recobrir a superfície da amostra de carbono amorfo, totalmente. E mais, análise microestrutural posterior, onde aparecem "crateras" que chegam a quase partir os diamantes, sugerem que houve forte grafitização em todo o cristal, integralmente o seu volume, vide figuras 81 e 82.



Figura 80 – Difratograma do diamante sem revestimento, com tratamento térmico de 360 minutos a 1200 °C.

#### 4.21 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do Diamante sem Revestimento Depois do Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

Através da análise da morfologia das figuras 81 e 82, que apresentam as micrografias da amostra de diamante sem revestimento após tratamento térmico de 360 minutos. Observa-se crateras e fissuras na superfície dos diamantes, devido a degradação térmica sofrida, caracterizando o alto grau do ataque que a amostra foi submetida após o tratamento térmico. Além de apresentar também diminuição das arestas cortantes. Assim sendo, os resultados de difração de raios-X, juntamente com a investigação microestrutural, mostram que nestas condições (manutenção da temperatura de 1200°C durante 360 minutos, já não há mais indícios de processo oxidativo, e sim de intensa atividade de transformação térmica do diamante em carbono amorfo na superfície, mas certamente ocorre forte grafitização no "bulk".



Figura 81 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360

minutos.



Figura 82 – Micrografia do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360 minutos.

# 4.22 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

O mapeamento da amostra de diamante sem cobertura após tratamento térmico de 360 minutos é apresentado na figura 83, onde a análise desta amostra apresenta uma distribuição contínua e regular do carbono no mapeamento por EDS, através desta análise juntamente com análise do difratograma e das micrografias do mesmo, verificase que na superfície desta contém carbono amorfo.





A figura 84 juntamente com a tabela 16 mostram qualitativamente e quantitativamente que o teor de oxigênio é apreciavelmente reduzido quando comparado com o teor apresentado na tabela 14, do tempo de tratamento de 180 paa 360 minutos. Isto, novamente, revela que o mecanismo de oxidação não é mais reinante a 360 minutos, e sim a extensiva grafitização domina, como dano térmico.

Tabela 16 –	Resultado da	análise quantita	ativa realizada	por EDS	do diamante	sem
	revestimento	e com tratame	nto térmico de	360 minu	utos.	

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	43.999	87.719
0	0.565	12.281



Figura 84 – EDS do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360 minutos.

# 4.23 Microscopia Confocal do Diamante sem Revestimento após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

As figuras 85 e 86, mostram as micrografia confocal a laser em 3D do diamante e da área superficial dos mesmos, sem revestimento tratado termicamente a 360 minutos, bem como a rugosidade superficial do mesmo. Podem ser observados os sítios de grafitização em planos preferenciais do diamante. O perfil de rugosidade apresenta vales de menor profundidade na parte central do diamante, o que define uma boa rugosidade. Sendo a presença do vale mais profundo caracterizada pela morfologia octaédrica do diamante.



Figura 85 – Microscopia Confocal do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360 minutos.



Figura 86 – Microscopia Confocal do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360 minutos e perfil de rugosidade.

A figura 87, mostra a micrografia colorida confocal a laser em 3D dos diamantes sem revestimento e tratado termicamente a 360 minutos. As cores servem para identificar a altura de visualização dos diamantes, bem como do revestimento. Os padrões em azul são definidos no nível limite inferior, acima deste são utilizados padrões de verde e amarelo até o nível do topo dos diamantes, já os tons de laranja, rosa e vermelho são utilizados na camada superficial mais alta da amostra em geral. Isto posto, observa-se que o diamante da direita se apresenta bastante adequada, pois apresenta apenas as colorações azul e verde.



Figura 87 – Microscopia colorida Confocal do diamante sem revestimento e com tratamento térmico de 360 minutos.

# 4.24 Difratograma do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

A análise da difração de raios-X da amostra de diamante com revestimento de TiC após tratamento térmico de 360 minutos, apresentado na figura 88, comparado com a amostra de diamante com revestimento de TiC após tratamento de 180 minutos na figura 75, mostra que, apesar do maior tempo de tratamento para o difratograma da figura 88, ambos apresentam picos relacionados aos óxidos de titânio, carbeto de titânio e do diamante. Entretanto, a amostra com menor tempo de tratamento apresentou um pico relacionado ao Ti. Esta é compreensível, pois com mais tempo, mais óxido de Ti é formado. Em comparação da amostra de diamante com revestimento de TiC após tratamento térmico de 360 minutos em relação à amostra de diamante sem revestimento após tratamento de 360 minutos, observa-se que a amostra com revestimento apresenta picos relacionados as fases dos óxidos de titânio, carbeto de titânio e ao diamante, além de um background ruidoso, relacionado às fases amorfas do carbono, sendo que a amostra sem revestimento, para o mesmo tempo de tratamento, não apresentou nenhum pico aparente, porém apresenta um background ruidoso. A presença de diamante como vista na figura 88, mostra com clareza a importância da cobertura de TiC como proteção para os cristais de diamante.



Figura 88 – Difratograma do diamante revestido com TiC depois do tratamento térmico de 360 minutos a 1200ºC.

#### 4.25 Microscopia Eletrônica e de Varredura do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

As micrografias da amostra de diamante com cobertura de TiC após tratamento térmico são apresentados na figuras 89 e 90, os cristais de diamantes são total ou

parcialmente, recobertos na superfície por uma camada de óxidos de titânio formados a partir do tratamento térmico além do carbeto de titânio, do revestimento inicial, que não sofreu decomposição térmica. Comparando-se esta amostra de diamante com revestimento de TiC com a amostra de diamante sem cobertura para o mesmo tempo de tratamento vide figuras 81 e 82, verifica-se uma menor quantidade de defeitos superficiais além da preservação das arestas cortantes da amostra com revestimento.



Figura 89 – Micrografia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 360 minutos.



Figura 90 – Micrografia do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 360 minutos.

# 4.26 Espectrometria por Dispersão de Energia do Diamante Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

Na figura 91 apresenta-se o mapeamento da amostra de diamante revestido com TiC após tratamento térmico de 360 minutos, sendo observada parte da amostra recoberta com TiC e óxidos de titânio, formados após o tratamento térmico, verifica-se uma distribuição contínua e homogênea dos elementos carbono, oxigênio e titânio presentes na superfície da amostra.





H 20 um

(d)





Figura 91 – Mapeamento do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 360 minutos da amostra (a) e dos elementos C (b), O (c) e Ti (d).

Com a elevação do processo oxidativo, face ao maior tempo de exposição a  $1200^{\circ}$ C, observa-se na figura 92 e na tabela 17 que as presenças de Ti e O são marcantes, e que o teor de O aumentou, face à formação extensiva de TiO<sub>2</sub>, conforme ilustrado na figura 88.

Na tabela 17, são apresentados os resultados da análise quantitativa da amostra de diamante com revestimento de TiC após tratamento térmico de 360 minutos, apresentando os elementos que foram encontrados no mapeamento e suas porcentagens. O resultado da análise qualitativa é apresentado no EDS na figura 92, bem como os picos característicos.

Tabela 17 – Resultado da análise quantitativa realizada por EDS do diamante revestido com TiC e com tratamento térmico de 360 minutos.

Elementos	Intensidade	Peso (%)
С	6.078	14.271
0	5.000	45.620
Ti	11.209	40.109



Figura 92 – EDS do diamante revestido com TiC e tratado termicamente a 360 minutos.

# 4.27 Microscopia Confocal Revestido com TiC após o Tratamento Térmico de 360 Minutos e 1200°C

A figura 93 apresenta a micrografia em 3D dos diamantes revestido com TiC, tratado termicamente a 360 minutos. A observação da área superficial bem como o volume, pode ser feita utilizando um limiar definido em um perfil de superfície, que permite a visualização e a medição do volume ou da área superficial, acima e abaixo do nível limite. Observa-se em alguns diamantes o desprendimento da camada de superficial, ou seja, do revestimento de TiC e TiO<sub>2</sub>



Figura 93 – Micrografia do diamante revestido com TiC tratado termicamente a 360 minutos.

As figuras 94 e 95, mostram as micrografias confocal a laser em 3D da área superficial do diamante revestido com TiC, tratado termicamente a 360 minutos. Na primeira micrografia pode-se notar a área superficial de maneira geral contendo parte da cobertura de TiC e TiO<sub>2</sub>, o restante se desprendeu devido a um tempo maior de tratamento térmico. Na segunda micrografia, pode-se observar a rugosidade superficial em linha e o perfil de rugosidade, onde nas laterais apresenta uma rugosidade superficial maior, devido ao desprendimento da cobertura de TiC e TiO<sub>2</sub>. Já na parte central, observa-se uma menor rugosidade onde o revestimento de TiC está presente.



Figura 94 – Micrografia Confocal a laser do diamante com revestimento de TiC e com tratamento térmico de 360 minutos.



Figura 95 – Mcroscopia Confocal a laser do diamante com revestimento de TiC e com tratamento térmico de 360 minutos.

#### **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**

Neste trabalho, destacam-se as seguintes conclusões:

- Foi observado que os diamantes com cobertura de TiC perdem menos massa em relação aos diamantes sem cobertura.
- 2- Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as amostras de diamante sem cobertura apresentaram maior transformação do diamante em grafite e em carbono amorfo.
- 3- Com o aumento do tempo de tratamento térmico, as amostras de diamante com cobertura de TiC, formam óxidos de titânio protetores na cobertura do diamante.
- 4- As amostras de diamante com cobertura de TiC após tratamento térmico, sofrem descascamento do revestimento devido ao tratamento térmico gerar o desgaste da cobertura, além das contrações térmicas.
- 5- As amostras de diamante com cobertura de TiC, não sofrem consideráveis transformações de fases do diamante nas fases do carbono.
- 6- A amostra de diamante sem cobertura, com a progressão do tratamento térmico verifica-se um aumento da transformação de fase do diamante em grafite e em carbono amorfo, confirmado através dos difratogramas e das micrografias.

#### **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES**

Diante das conclusões apresentadas, e com objetivo de aperfeiçoamento, propõe-se:

- 1- O estudo destas amostras de diamantes com e sem cobertura de TiC, com tratamento térmico e com variação do ambiente de exposição das amostras.
- 2- O estudo das amostras de diamantes com e sem cobertura de TiC com tratamento térmico ao vácuo e comparar as mesmas ao tratamento em condições ambientes.
- 3- Variação da temperatura do tratamento térmico juntamente com a variação dos tempos de tratamento das amostras com e sem cobertura de TiC
- 4- Produção de compósitos a partir das amostras de diamantes sem e com cobertura de TiC, e caracterização dos mesmos.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Aigueira, R. B *et al.*, (2003). Um novo Compósito Diamantado Aplicado ao Polimento de Pedras Ornamentais. In: 58° Congresso Internacional da ABM. Rio de Janeiro/RJ. p.2022-2031.

Berman, R., Simon, F.E., (1955). The graphite – diamond equilibrium. Zeitschrift fuer Elektrochemil und Angewandte Psysikalische chemie, vol. 59, p.333-8 CODEN: ZEAPAA, ISSN: 0372-8323.

Bianchi, E. C., Aguiar, P. R., Silva, E. J. da, Freitas, C. A., Bianchi, A. R. R., (2004). Avaliação do desempenho de corte de diferentes grãos adiamantados. Cerâmica 50. p. 362-367.

Bradley, R. S., (1966). Synthetic diamond. In the Manufactured Carbon by H.W. Davison *et al.* Pergamon Press – Oxiford. p.103.

Breusov, O. N., Drobishev V. N., Ivanchihina G. E., *et al.*, (1987). Effect of high temperature vacuum annealing on properties of detonation synthetic diamond, Proceedings of International Symposium on Physico-chemical Properties of Ultra-hard Materials, Academy of Science, Kiev, p.48–53.

Bródka, A., Zerda, T.W., Burian, A., (2006). Graphitization of small diamond cluster Molecular dynamics simulation, Diamond & Related Materials 15, p.1818–1821.

Bundy, F. P., Hall. H.J., Strong, H. M., and. Wentorf, R. H., (1955). Man – diamonds. Nature, 176. p.51-54.

Bundy, F. P., Bovenkerk, H. P., Strong, H. M., R. H, (1961). "Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond". Journal of Chemical Physics. v.35, n.2. p.383-391.

Bundy, F. P., (1995). The pressure – temperature phase and reaction diagram for carbon. Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 383. P.3.

Bundy, P. P., Bassett, W. A., Weathers M. S., Hemley, R. J., Mao, H. K., Goncharov, A. F. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. Carbon, v. 34, n.2, p. 141-153.

Bunshah, R. F. *et al.*, (1982). Deposition Technologies for Films and Coatings – Developments and Applications. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA. ISBN 0-81550906-5.

Cabral, C. S., (2009). Influência do uso de revestimento em diamantes nas propriedades de compósitos diamantados obtidos via metalurgia do pó. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

CETEM, (2008). Diamante. Comunicação técnica elaborada para o livro Rochas e minerais industriais: Usos e especificações. Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia – Rio de Janeiro- RJ.

Chen, J., Deng, S. Z., Chen, J., Yu, Z. X., and Xu, N. S. (1999). *Appl. Phys. Lett.* 74 3651.

Dai, Q. L., Xu, X. P., and Wang, Y. C., (2002). Materials Science and Engineering. Vol. 20. N°3. p.465-468.

Davis, P. R., Fish, M.L., Peacock, S., Wright, D.N., (1996). An indicator system for saw grit. Industrial Diamond Review. 56. n. 570. p.78-87.

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

Danese, L.C., (2008). Diamante. In: Sumário Mineral – DNPM.

Del Villar, M. *et al.*, (2001). Consolidation of diamond tools using Cu-Co-Fe based alloys as metallic binders. Powder Metallurgy. n1. v.44, p. 82-90.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C., (1995). Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press.

Egan, D. and Engels J.A., (2004). The use of coated diamonds in diamond impregnated tools IDR Vol 64 No 603 p.34-38.

Eisenmenger-Sittner, C., Neubauer, E., Schrank, C., Brenner, J., Thomastik, C., (2004). Surface and Coatings Technology. Vol. 180-181. p. 413-420.

Element Six (2008). SDB Active Coated Series. Product Sheet. In: (www. e6.com).

Evans T. (1979) em The Properties of Diamonds, Academic, London, p. 403–424.

Evans T., Phaal C. (1962), Proceedings of the 5th Biennial Conferenceon Carbon, 1, Pergamon Press, New York.

Evens, D., (1977). Industrial Diamond Review Vol. 37. p.306.

Fedoseev D. V., Buhovets V.L., Vnukov S. P., *et al.*, (1980) Surfacial graphitization of diamond at high temperatures, Surface 1. p.92–99 (in Russian).

Field, J. E., (1979). "Properties of Diamond". Akad. Press. Londres, p.674.

Filgueira, M., Pinatti, D. G., (2001). Processing of Diamond Composites for Cutting Tools by Powder Metallurgy and Rotary Forging. In: 3<sup>rd</sup> International Latin-American Conference on Powder Technology. Florianópolis/SC. p. 266-272.

Fogagnolo, J. B., (2000). Estudo do Processo de Fabricação de Materiais Compósitos de Matriz de Alumínio por Metalúrgia do Pó, via Moagem de Alta Energia e Extrusão.

(Tese de Doutorado Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas – SP.

Foltz, J. V., (1998). "Metal Matrix Composites." Advanced Materials & Process. vol. 154. n°6. p.19-23.

General Electric Superabrasivos, (2000). Superabrasivos Fabricados Uma Arte e Uma Ciência. A evolução dos produtos superabrasivos revolucionou a indústria como nós conhecemos. Catálogo de superabrasivos. Ohio, EUA.

Grannerman, E. H. A., Vac, J., (1994). Science Technology. B. Vol. 12. p.2741.

Guo H., Huang, G., Huang, H., and Xu, X., (2006). Comparison of Different Diamond Coatings in Co-based Bond Matrix for Wire Saws. Materials Science Forum. Vols.532-533. p.385-388.

Gutiérrez M. P., Castellanos M. A., (2010). Estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.Encuentro Internacional e Interdiciplinario en Nanociencia y Nanotecnologia. Nan Mex`10. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Howe, S. Y., Joles L. E., Cormack A. N. (2001). The oxidation of diamond. School of Ceramic Engineering and Materials Science Alfred University, Alfred, NY 14802.

Howe J. Y., Joles L. E., Cormack A. N. (1962). The oxidation of diamond. School of Ceramic Engineering and Materials Science Alfred University, Alfred, NY 14802.

Ida, S., Tsubota, T., Hirabayashi, O., Nagata, M., Matsumoto, Y., Fuhishima, A., (2003). Diamond and Related Materials, 12. p.601.

Jakobuss, M., (2000). The Dynamics of Diamond Retention in Grinding Whel Systems. Proceeding of the Intertech. July, 17-21. Vancover/Canada. John, P., Polwarta, N., Troupea, C.E., Wilson, J.I.B., (2002). The oxidation of (100) textured diamond. Diamond and Related Materials 11. p.861-866.

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

Kennedy, C. S., Kennedy, G. C., (1979). "The equilibrium boundary between graphite and diamond". Journal of Geophysical Research, v.81. n.4. p.2467-2469. Kersten, H., Schmetz, P., Kroesen, G.M.W., (1998). Surface and Coatings Technology. Vol. 91. p.64-68.

Kersten, H., Schmetz, P., Kroesen, G. M. W., (1998). Surface and Coatings Technology. Vol. 91. P.64-68.

Kuznetsov, V. L., Chuvilin, A.L., Butenko, Y.V., Mal'kov, I.Y., Titov, V.M., (1994.) Chem. Phys. Lett. 222 343.

Lee, J. K., Michael, W., Anderson, F., Gray, A., John, P., (2006). Explosive oxidation of HPHT diamond particles. Diamond & Related Materials 15 p.1206 – 1209.

Lima, A. R., (2008). Construção de Nanoestruturas e Caracterização por SEM E RBS (Dissertação de Mestrado em Ciências). Instituto de Física. Universidade de São Paulo USP. São Paulo-SP.

Luo, S. Y., *et al.*, (2001). Performance of Powder Filled Resin-Bonded Diamond Whells in the vertical dry Grinding of Tungsten carbide. p.329-336.

Mantel, C. L., (1968). Carbon and Graphite hand book. Interscience Publishers, USA, p. 670-690.

Moon, Y-S., Lee, J-H., Oh, T-S., Byun, J-Y., (2007). Fabrication of Diamond Dispersed Nickel Composite Coating by Electropating Method to Enhance the Mechanical Property of Coating. Key Engineering Materials. Vols. 345-346. p.1597-1600. Morisada, Y., Miyamoto, Y., Moriguchi, H., Tsuduki, K., Ikegaya, A., (2004). Growth Mechanism of Nanometer-Sized SiC and Oxidation Resistence of SiC-Coated Diamond Particles. University Osaka, Japan.

Neubauer E., Kladler, G., Eisenmenger-Sittner, Hell, J., Prentice, C., Angerer, P., Ciupinski., (2009). Interface Desing in Copper-Diamond composites by using PVD and CDV coated diamonds. Advanced Materials Research. vol. 59. p.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 – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Oslon, N. D., (2002). Industrial diamond. In: Mineral Industry Survey – USGS, 2001, Annual Review, p. 23. 1-23. 9.

Ozcelik, Y., (2004). IDR, vol. 64. N°4. p.60-65.

Pantea, C., Gubicza, T., Ungar, G., Voronin, A., Zerda, T. W., (2001). Dislocation density and graphitization of diamond crystals. PhysRevB.66.094106.

Prawer, S., Jamieson., D.N., (1992). "Investigation of carbon near the graphite-diamondliquid triple point". Physical Review Letters, v.9. n.20, p.2991-2994.

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 42 p.2691–2697.

Qiao, Z., Li, J., Zhao, N., Shi, C., Nash, P., (2006). Chem. Phys. Lett. 429 479.

Ribeiro, M. C. *et al.*, (2005). Boron-doped CVC diamond films. Part I. History production and characterization. Química Nova. São Paulo. v. 28: 01-09.

Scandolo, S., Bernasconi, G. L., Chiarotti, G. L., Focher, P., Tosatti, E., (1995). "Pressure-induced transformation path of graphite to diamond". Physical Review Letters, v.74. n.20. p.4015-4018.

Shaffer, P. T. B., (1998). "Engineering Properties of Carbides". Engineered Materials Handbook, v.4, Ceramic and Glasses. pp. 806-807.

Shao, W. Z., Ivanov, V. V., Zen, L., Cui, Y.S., (2003). A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials. Letters 58. p.146-149.

Sideris Jr., A. J., (2007). Obtenção de Diamantes de Altas Pressões e Altas Temperaturas Utilizando Ligas Mg-Ni Como Catalisadores-Solventes. (Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros.Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Silva, W. M., (2008). Estudo do Crescimento de Filme de Diamante Através do Ataque à Grafite pelo Hidrogênio em um Reator de Deposição Química a vapor Ativado por Filamento Quente. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia Especiais/Mecânica Especial e Controle). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. São José dos Campos – SP. p. 25.

Silva, S. V. S. A., (2011). Obetenção e Caracterização de Material Compósito Nanoestruturado no Sistema cBN-AI-TiB<sub>2</sub>. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Simões, F., Trindade, B., Santos, J.A., Froes, F.H., (2002). Proceedings of High Performance PM Conference – Coimbra.

Skury, A. L. D., (2001). Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafite Nacionais no Sistema Mn-Ni-C. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. p.1.

Su, H. F., and Xu, H. J., (2003). Diamond and Abrasives Engineering. N° 4. p.19. Sun, C.Q., Xie H. W., Zhang, W., Hing, P., (2000). Preferential oxidation of diamond {111} J. Phys. D: Appl. Phys. 33 p.2196–2199.

Tan, L., Wang, Y., Zang, J., Zang J., (2009). Electroplating Nickel-iron Alloy on the Diamond Surfece. Key Engineering Materials Vols. 416. p.164-167.

Tankala, K., Debroy, T., Alam, M., (1990). Oxidation of diamond films syntherized by not filament assister chequical vapor deposition. J. Mater. Res., Vol.5, nº.11. p.2483-2489.

Tomita, S., Fujii, M., Hayashi, S., Yamamoto, K., (2002). Chem. Phys. Lett. 305

Tsubota, T., Tanni, S., Ishida, Nagata, M., Matsumoto, Y., (2005). Diamond and Related Materials, 14. p.608.

Uemura, M., (2004). An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds Tribology International 37 p.887–892.

Ugarte, D., (1992). Onion-like grafitic particles Carbon, Volume 33, Issue 7, Pages 989-993.

Uspenskaya, K. C., Tormashev, U. N., Fedoseev D.V., (1982). Oxidization and graphitization of diamond in condition of low pressure atmosphere, Journal of Physics and Chemistry 56 (2) 495–496 (in Russian).

Vianna, W. S., (2006). Estudo da Influência dos Parâmetros Diretos e Indiretos Sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes Usando Sistema de Automação Desenvolvido. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Vieira, A. M. R. A., (2004). Aspectos Termo-Mecânicos na Maquinagem por Abrasão de Materiais de Construção Mecânica. (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Villanueva, A. E. L., (2003). Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões. (Dissertação de Mestrado em Física). Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Xu, N. S., Chen, J., Deng, S.Z., (2002). Diamond Relat. Mater. 11 249.

Xu, X. P, Li, Y., (2004). Quantitative Study of Coated Diamonds Sawing. Key Engineering Materials. Vols. 259-260. pp.225-232.

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.

Yamaguchi, K., Takakura, N., Imatani, S., (1997). Journal of Materials Processing Technology. 63. p. 364-369.

Yu. V. Butenko, V.L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, V.N. Kolomiichuk, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, B. Segall, J. Appl. (2000) Phys. 88 4380.

Yu, Yiqing, Tie, Xiaorui, Xu, Xipeng (2006). Comparison of Bending Strength for Metal-Diamond Composites of Two Bond Matrices. Materials Science Forum. Vol. 523- 533. pp. 285-288. Wang, Y. H. et al., (2001). Key Engineering Materials. Vol. 202-204. pp.147.

Webb, S. W., (1999). Diamond Retention in sintered cobalt bond for stone cutting and drilling. Diamond and Related Materials. v.8. pp.2043-2052.

Webb, S. W., (2000). Crystal Retention Improves ROI and Performance of Diamond Tools. Proceeding of the Interch 2000. July, 17-21. Vancover/Canada.

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.

Zeren M., Karagöz S., (2006) Defect characterization in the diamond cutting tools. Materials Characterization 57 111–114.

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. p. 1339-1342.