

INFLUÊNCIA DO USO DE REVESTIMENTOS EM DIAMANTES NAS  
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS OBTIDOS VIA METALURGIA  
DO PÓ.

**STÊNIO CAVALIER CABRAL**

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.  
Centro de Ciência e Tecnologia – CCT  
Campos dos Goytacazes – RJ  
Dezembro - 2009

INFLUÊNCIA DO USO DE REVESTIMENTOS EM DIAMANTES NAS  
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS OBTIDOS VIA METALURGIA  
DO PÓ.

**STÊNIO CAVALIER CABRAL**

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

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
DEZEMBRO – 2009

INFLUÊNCIA DO USO DE REVESTIMENTOS EM DIAMANTES NAS  
PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS OBTIDOS VIA METALURGIA  
DO PÓ

**STÊNIO CAVALIER CABRAL**

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

Aprovado em 11 de dezembro de 2009.

Comissão Examinadora:

---

Prof. DSc. Eduardo Martins Sampaio , (IPRJ/ UERJ)

---

Prof. DSc. Ana Lúcia D. Skury, (LAMAV/ UENF)

---

Prof. DSc., Luis Augusto H. Terrones (LAMAV/UENF)

---

Prof. DSc. Marcello Filgueira (LAMAV/UENF) - Orientador

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

07/2010

Cabral, Stênio Cavalier

Influência do uso de revestimentos em diamantes nas propriedades de compósitos diamantados obtidos via metalurgia do pó / Stênio Cavalier Cabral. – Campos dos Goytacazes, 2009.

xiv, 107f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2009.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 100-107.

1. Grafitação 2. Metalurgia do pó 3. Diamante 4. Compósitos diamantados 5. Diamantes revestidos 1. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e

Dedico este trabalho a Deus, a minha noiva Juliele, a meu irmão Stéfano, a meus pais Simplício e Issis, a meu orientador Marcello Figueira e aos amigos, que souberam compreender as ausências as distancias e sempre me incentivaram a prosseguir e romper barreiras, realizar conquistas e alcançar novos horizontes.

## AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele, nada seria possível.

Ao professor e orientador deste trabalho Dr. Marcello Filgueira pela sua seriedade, paciência, amizade, compreensão, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho. Jamais vou esquecer de todos os momentos de aprendizagem, convívio e sábios conselhos.

Aos demais professores do LAMAV pela grande contribuição em minha formação.

Aos técnicos do LAMAV em especial a meu amigo Renan Guimarães pelas dicas e explicações precisas.

A toda minha família; e em especial a meu pai Simplício Corrêa Cabral, a minha mãe Issis Cavalier Cabral e a meu irmão Stéfano Tadeu Cavalier Cabral, pelo esforço, dedicação e compreensão pela distancia, por muitas ausências em momentos importantes, por muitas vezes não conseguir conter as lágrimas pela distancia e sempre vocês estiveram a meu lado para me fazer sorrir, mesmo nos momentos mais turbulentos e sinuosos desta minha caminhada.

A minha noiva Juliele Lauer Gomes por sua paciência, carinho, compreensão e amor dedicados a mim em toda minha caminhada sabendo compreender meus momentos difíceis e a distancia, minha ausência, e sempre me apoiando, ajudando e me dando força para continuar nesta batalha para alcançar meus objetivos.

Agradeço com apreço particular a todos os professores que contribuíram para enriquecer e iluminar meus caminhos de cultura e saber em especial aos professores da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Santa Marcelina, pelo vasto ensinamento em minha graduação, e as irmãs em especial a irmã Cristina pela compreensão e paciência na minha formação acadêmica.

A todos os amigos que muito me ajudaram e me deram força para prosseguir em especial a Luciano., Josemar..., Valtencir..., Anderson..., Antônio José..., Andre..., Sidnei (capitão)..., Hellen..., Adriano..., Renan..., Rômulo..., Vitor..., Cristiane..., Ciclone..., Wilber..., e a todos no momento não citados e que não me

privo de agradecer e em especialíssimo a Maria pela acolhida e sábios conselhos de mãe.

Agradecimento importante a CAPES pela bolsa de ensino que sem ela eu não conseguiria me manter e vencer mais esta caminhada.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação, a todos meus sinceros agradecimentos.

As dificuldades não foram poucas...

Os desafios foram muitos...

Os obstáculos, muitas vezes, pareciam intransponíveis.

Muitas vezes nos sentimos só, e, assim, o estivemos...

O desânimo quis contagiar, porém, a garra e a tenacidade foram mais fortes, sobrepondo esse sentimento, fazendo-nos seguir a caminhada, apesar da sinuosidade do caminho.

Agora, ao olharmos para trás, a sensação do dever cumprido se faz presente e posso constatar que as noites de sono perdidas, as distancias; o cansaço dos encontros e desencontros, os longos tempos de leitura, digitação, discussão; a ansiedade em querer fazer e a angústia de muitas vezes não o conseguir, por problemas estruturais e pessoais; não foram em vão.

Aqui estou, como sobrevivente de uma longa batalha, porém, muito mais forte e hábil, com coragem suficiente para vencer mais batalhas, apesar de todos os percalços...

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.	III
ÍNDICE DE TABELAS.	XII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.	01
1.1 Aspectos Gerais.	01
1.2 Objetivos.	02
1.3 Justificativa.	03
CAPITULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	04
2.1 Grafite e diamante.	04
2.2 Nucleação e Crescimento dos Diamantes em Condições de Altas Temperaturas e Altas Pressões em Presença de Catalisador/Solvente.	09
2.3 Grafitização de Diamantes.	11
2.4 Estudo de Diamantes Revestidos.	16
2.5 Revestimento de Diamantes.	19
2.5.1 Função dos Revestimentos.	19
2.5.2 Aumento da retenção.	19
2.6 Tipos de cobertura.	23
2.7 A Retenção dos Cristais de Diamante.	23
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.	31
3.1 Materiais a Serem Utilizados.	31
3.2 Mistura.	31
3.3 Sinterização (prensagem a quente).	31
3.4 Caracterização.	32
3.4.1 Preparação Metalográfica.	32
3.4.2 Microscopia Ótica.	33
3.4.3 Avaliação estrutural.	33

3.4.3.1 Espectroscopia Raman.	34
3.4.4 Análise Microestrutural.	35
3.4.5 Métodos de Caracterização das Propriedades Mecânicas.	36
3.4.5.1 Ensaio de Dureza.	36
3.4.5.2 Ensaio de Compressão.	36
3.4.5.3 Ensaio de Desgaste por Abrasão.	36
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.	39
4.1 Análise Micro-Estrutural.	39
4.2 Análise de Densidade e Dureza.	41
4.3 Análise dos Difractogramas de Raios – X.	44
4.4 Análise da Grafitização das Superfícies por espectroscopia Raman.	47
4.5 Fotomicrografias geradas por MEV e Análise de EDS.	71
4.6 Ensaio de Compressão Diametral.	90
4.7 Ensaio de Desgaste por Abrasão.	95
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Uma versão recente do diagrama de fases do carbono (BUNDY,1994, 1996).

Figura 2 – Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização sp (linear, 180°); (b) sp<sup>2</sup> (trigonal plana, 120°); (c) sp<sup>3</sup> (tetraédrica, 109°28') (Dresselhaus, 1981).

Figura 3 – Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite (Dresselhaus, 1995).

Figura 4 – Representação da estrutura cristalina cúbica de um cristal ideal de diamante (Dresselhaus, 1995).

Figura 05 – Matriz heterogênea com adição de diamantes (Zeren e Karagöz, 2006).

Figura 6 – MEV da amostra de Fe-20%pCu-1%pSiC, sinterizada em 1150 °C/ 25 min (Oliveira *et al.*, 2007).

Figura 7 – Resultados dos testes de Desempenho e Taxa de corte (Egan D. and Engels J.A 2004).

Figura 8 – Representação esquemática do diamante sem e com cobertura (Egan D. and Engels J.A 2004).

Figura 9 – Diamantes sem revestimento e diamante com revestimento (Egan D. and Engels J.A 2004).

Figura 10 – Diagrama esquemático da distribuição de forças atuantes em um cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de corte: serra diamantada [Webb, 1999].

Figura 11 – Cavidade no ligante decorrente da falha do cristal (protrusão) [webb, 2000].

Figura 12 A – Fadiga do ligante predizendo uma eventual falha do cristal de diamante [Webb, 2000].

Figura 12 B – Fadiga do ligante predizendo uma eventual falha do cristal de diamante [Webb, 2000].

Figura 13 – MEV de cristais de diamante após trabalho de corte mostrando boa retenção [Oliveira 2008].

Figura 14 – Os revestimentos adicionam massa e textura à superfície dos cristais [Jakobuss, 2000].

Figura 15 – Abrasímetro especial modificado microprocessado.

Figura 16 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 600°C. Aumento 400X.

Figura 17 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 650°C. Aumento 400X.

Figura 18 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 700°C. Aumento 400X.

Figura 19 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 750°C. Aumento 400X.

Figura 20 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 800°C. Aumento 400X.

Figura 21 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 850°C. Aumento 400X.

Figura 22 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 900°C. Aumento 400X.

Figura 23 – Densidade dos sinterizados de ferro puro. .

Figura 24 – Dureza Rockwell B dos sinterizados de ferro puro.

Figura 25 – Relação de Hall – Petch para os sinterizados de ferro. TMG = tamanho médio de grão e HRB = dureza Rockwell B.

Figura 26 - Difratoograma dos cristais de diamantes como recebidos do fabricante.

Figura 27 - Difratoograma dos cristais de diamantes sem cobertura, após sinterização por prensagem a quente.

Figura 28 - Difratoograma dos cristais de diamantes com cobertura metálico de Ti , após sinterização por prensagem a quente.

Figura 29 - Difratoograma dos cristais de diamantes com cobertura cerâmica de TiC , após sinterização por prensagem a quente.

Figura 30 - Espectroscopia Raman das diferentes amostras de diamante.

Figura 31 - Pontos 01, 02 e 03 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foram realizadas Espectroscopia Raman.

Figura 32 - Ponto 04 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foi realizada Espectroscopia Raman.

Figura 33 - Espectroscopia Raman do ponto1 na amostra de diamante como recebida.

Figura 34 - Espectroscopia Raman do ponto 2 na amostra de diamante como recebida.

Figura 35 - Espectroscopia Raman do ponto 3 na amostra de diamante como recebida.

Figura 36 - Espectroscopia Raman do ponto 4 na amostra de diamante como recebida.

Figura 37 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos na amostra de diamante como fornecido pelo fabricante.

Figura 38 - Varredura aleatória em um raio de 100 micrometros em torno do ponto 01 do diamante como entregue pelo fabricante e sem cobertura.

Figura 39 - Pontos 01 e 02 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

Figura 40 - Ponto 03 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

Figura 41 - Espectroscopia Raman do ponto 1 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

Figura 42 - Espectroscopia Raman do ponto 2 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

Figura 43 - Espectroscopia Raman do ponto 3 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

Figura 44 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

Figura 45 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 em diamante prensado a quente e sem cobertura.

Figura 46 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 03 em diamante prensado a quente e sem cobertura.

Figura 47 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 e 03 em diamante prensado a quente e sem cobertura.

Figura 48 - Pontos 01, 02 e 03 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 49 - Ampliação dos pontos 02 e 03 onde pode ter ocorrido grafitação na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 50 - Pontos 04 e 05 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 51 - Espectroscopia Raman do ponto 1 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 52 - Espectroscopia Raman do ponto 2, com um maior aumento da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 53 - Espectroscopia Raman do ponto 3, com um maior aumento da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 54 - Ampliação dos espectros dos pontos 02 (aquisição em 1s) e 03 (aquisição em 10s) da amostra prensada a quente de diamante com cobertura Ti.

Figura 55 - Espectroscopia Raman do ponto 4 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 56 - Espectroscopia Raman do ponto 5 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 57 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 58 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 59 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 04 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 60 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 e 04 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Figura 61 - Ponto 01 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

Figura 62 - Pontos 02 e 03 da Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

Figura 63 - Ponto 06 e 07 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

Figura 64 - Espectroscopia Raman do ponto 1 na amostra prensadas a quente de diamante com cobertura TiC.

Figura 65 - Espectroscopia Raman dos ponto 2 na amostra prensadas a quente de diamante com cobertura TiC.

Figura 66 - Espectroscopia Raman do ponto 3 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

Figura 67 - Espectroscopia Raman do ponto 6 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

Figura 68 - Espectroscopia Raman do ponto 7 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

Figura 69 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

Figura 70 - Varredura em um raio de 70 micrometros em torno do ponto 02 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

Figura 71- Micrografia ótica da face de um diamante grafitizado depois do grafite ser removido mostrando a forma inicial de grafitização. J. E. Field 1979.

Figura 72 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 50 x.

Figura 73 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 33 x.

Figura 74 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 300 x com os pontos 01, 02 e 03 de EDS.

Figura 75 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 01.

Figura 76 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 02.

Figura 77 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 03.

Figura 78 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 40 x de aumento.

Figura 79 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 300 x de aumento.

Figura 80 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 100 x de aumento.

Figura 81 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de Ti com aumento de 100 x com os pontos 01, 02, 03 e 04 de EDS.

Figura 82 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 01.

Figura 83 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 02.

Figura 84 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 03.

Figura 85 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 04.

Figura 86 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 25x.

Figura 87 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 43x.

Figura 88 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 120 x com os pontos 01, 02 e 03 de EDS.

Figura 89 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 01.

Figura 90 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 02.

Figura 91 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 03.

Figura 92 - Micrografia da amostra de diamante coberto com TiC.

Figura 93 - Diagrama de fases C-Ti (Metals Handbook).

Figura 94 - Diagrama de fases de Fe-Ti(Metals Handbook).

Figura 95 - Diagrama de fases de Fe-C(Metals Handbook).

Figura 96 – Pontos de deformação das amostras.

Figura 97 - Curvas similares apesar de serem diferentes como a força é altamente dependente da densidade do material. (Jonsén 2007).

Figura 98 - Estágios dos testes de compressão diametral (Jonsén 2007).

Figura 99 - Bandas de cisalhamento e a presença de pequenas trincas.

Figura 100 - Curva de tensão x deformação do compósito com base em diamantes sem revestimento.

Figura 101 - Curva de tensão x deformação do compósito com base em diamantes com revestimento de Ti.

Figura 102 - Curva de tensão x deformação do compósito com base em diamantes com revestimento de TiC.

Figura 103 - Comparativo entre resistência à abrasão e tempo de ensaio.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Principais propriedades do grafite (no plano ab) e do diamante (Dresselhaus, 1995).

Tabela II – Perda de peso para os grânulos processados, com relação aos comerciais.

Tabela III – Condições experimentais utilizadas na Difração de Raios - X.

Tabela IV - Tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ), tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ), e módulo elástico (E), para os compósitos diamantados sinterizados. Valores médios para 3 amostras de cada sistema.

**Resumo**

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do Fe na grafitação do diamante, que é um forte catalisador da grafitação de diamantes. Esta grafitação ocorre principalmente durante o processamento de compósitos - sinterização convencional ou prensagem a quente, e durante as operações de corte. Com o objetivo de evitar ou minimizar este efeito deletério, foram utilizados três tipos de diamantes; - um tipo sem cobertura para parâmetros comparativos, - um tipo de diamante com cobertura de material metálico Ti, - e um tipo de diamante com cobertura de material cerâmico TiC, por haver uma crescente utilização de diamantes revestidos processados pela metalurgia do pó para ferramentas diamantadas. Após a mistura Fe – diamante, a prensagem a quente foi realizada a 35MPa/900°C / 3 minutos - estas são as condições de prensagem a quente utilizadas na indústria de processamento de ferramentas diamantadas. Aspectos microestruturais foram observados por MEV e a difusão de Fe no diamante foi estudada por EDS. A Grafitação foi analisada por DRX e espectroscopia Raman. Os métodos de caracterização das propriedades mecânicas foram realizados por ensaios de compressão, e ensaios de desgaste por abrasão. Verificou-se que o Fe não ativou a grafitação sobre diamantes, nas condições de prensagem a quente.

**Abstract**

The present work has as main objective to study the Fe influence on the diamond graphitization, once Fe is a strong diamonds' graphitization catalyst. This graphitization takes place mainly during the composites' processing – conventional sintering or hot pressing, and during the cutting operations. Aiming at avoiding or minimizing this deleterious effect, it was used three types of diamonds: - one uncoated batch, - other Ti coated, and another TiC coated, because there is an increasing use of coated diamonds in powder metallurgy processed diamond cutting tools.

After the diamonds – Fe mixture, hot pressing steps were performed at 35MPa/900°C / 3 minutos – this is an industrial condition for processing diamond cutting tools. Microstructural aspects were observed by scanning electron microscopy – SEM, and the Fe diffusion into the diamonds was evaluated by x-ray energy dispersive spectrometry - EDS. The graphitization was analyzed by x-ray diffraction – XRD, and Raman spectroscopy. The mechanical properties methods used in this work were compression and wear resistance tests. It was verified that under the used hot pressing conditions, there occurred no further diamonds' graphitization.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.

### 1.1 Aspectos Gerais.

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

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

- 1) Metalurgia do pó convencional – após a mistura do pó de diamante com os pós dos metais (que atuam como matriz ligante para os diamantes), ocorre a prensagem a frio dessa mistura, formando corpos com geometria e dimensões desejadas, e por último a sinterização (tratamento térmico abaixo do ponto de fusão do elemento majoritário dentre os metais, que promove difusão, e coesão dos materiais);
- 2) Prensagem a quente – a mistura dos pós, de diamante e dos metais, é vertida em molde de grafite, cujos orifícios apresentam o formato e dimensões finais da peça a ser obtida, seguida da sinterização, que ocorre simultaneamente à prensagem.

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

O ligante mais utilizado para a adesão de diamantes em ferramentas impregnadas é o cobalto (Co). Face às flutuações do preço deste metal no mercado mundial (instabilidade), alto custo, problemas ambientais no beneficiamento, e ao fato de que poucos países são detentores de reservas e produção deste metal, pesquisadores, sobretudo de centros de pesquisas tecnológicos, vem desenvolvendo alguns novos ligantes metálicos, com substancial redução do teor de Co, onde tais produtos se baseiam no sistema ferro (Fe) - cobre (Cu), com adição mínima de 12% em peso de (Co)-Cobalto.

O grande problema é que 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,  $\text{Fe}_3\text{C}$  – cementita, e difundindo-se entre a rede cúbica do diamante, a expande para um reticulado hexagonal – estrutura gráfitica, 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 cristais de diamantes e com o ferro da matriz ligante, aumentando, inclusive a adesão.

A questão final é o custo-benefício do uso de diamantes revestidos - usa-se em situações onde o custo do material a ser cortado e/ou sua quantidade é elevada. Os revestimentos aumentam o preço dos diamantes em aproximadamente 12%, em média.

## 1.2 Objetivos.

Este trabalho visa avaliar a influência de revestimentos em diamantes sobre a resistência à abrasão de compósitos diamantados impregnados, utilizados amplamente em ferramentas diamantadas. Como objetivos apresentamos:

- ❖ Avaliação da possível grafitização dos diamantes durante a prensagem a quente;
- ❖ Determinação da influência dos revestimentos na resistência à compressão dos compósitos;
- ❖ Estudo dos mecanismos de desgaste dos compósitos e a influência dos revestimentos no mesmo;
- ❖ Avaliação da adesão diamantes-ligante, correlacionando esta com os tipos de diamantes (com e sem revestimento).

### **1.3 Justificativa.**

O Brasil é o quarto maior produtor de rochas ornamentais do mundo (konvenios, 2009), entretanto, importa ferramentas diamantadas. Esse contra-senso demonstra a necessidade de nacionalizar o desenvolvimento tecnológico e científico desse tipo de ferramenta.

Levando em conta: o considerável potencial geológico brasileiro; do Brasil se destacar, mundialmente, como produtor de rochas ornamentais; e, que nem todo tipo de ferramenta diamantada pode ser utilizada com êxito no corte de pedras específicas, verifica-se a necessidade de investir no desenvolvimento tecnológico da própria produção de ferramentas, tendo como base as pesquisas realizadas em nosso país. Assim, acredita-se que a nacionalização da produção de ferramentas diamantadas proporcionará uma redução dos custos no corte da pedra e aumento no lucro e venda.

## CAPITULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1 GRAFITE E DIAMANTE .

As duas formas alotrópicas de carbono mais conhecidas são o grafite e o diamante, sendo que a estabilidade entre estas duas espécies pode ser explicada através do diagrama de fases do carbono, mostrado na Figura 1, segundo Bundy *et al.* (1996). As linhas sólidas presentes no diagrama representam o equilíbrio na interface entre as diferentes fases. Neste diagrama nota-se que, em condições normais de temperatura (T) e pressão (P), o grafite é a fase mais estável. Podemos diferenciar ainda, pelo diagrama presente na Figura 1, algumas regiões importantes e representadas por letras maiúsculas, listadas a seguir:

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

B - Relação P/T limite para a transformação do grafite em diamante (transformação sólido-sólido);

C – Relação P/T 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)

O diagrama de fases do carbono serve para demonstrar a produção de diamante sintético. Além disso, é a partir deste diagrama de fases que muitos pesquisadores prevêm, ainda, a descoberta de uma variedade de outras novas fases de carbono bulk (Dresselhaus, 1997).

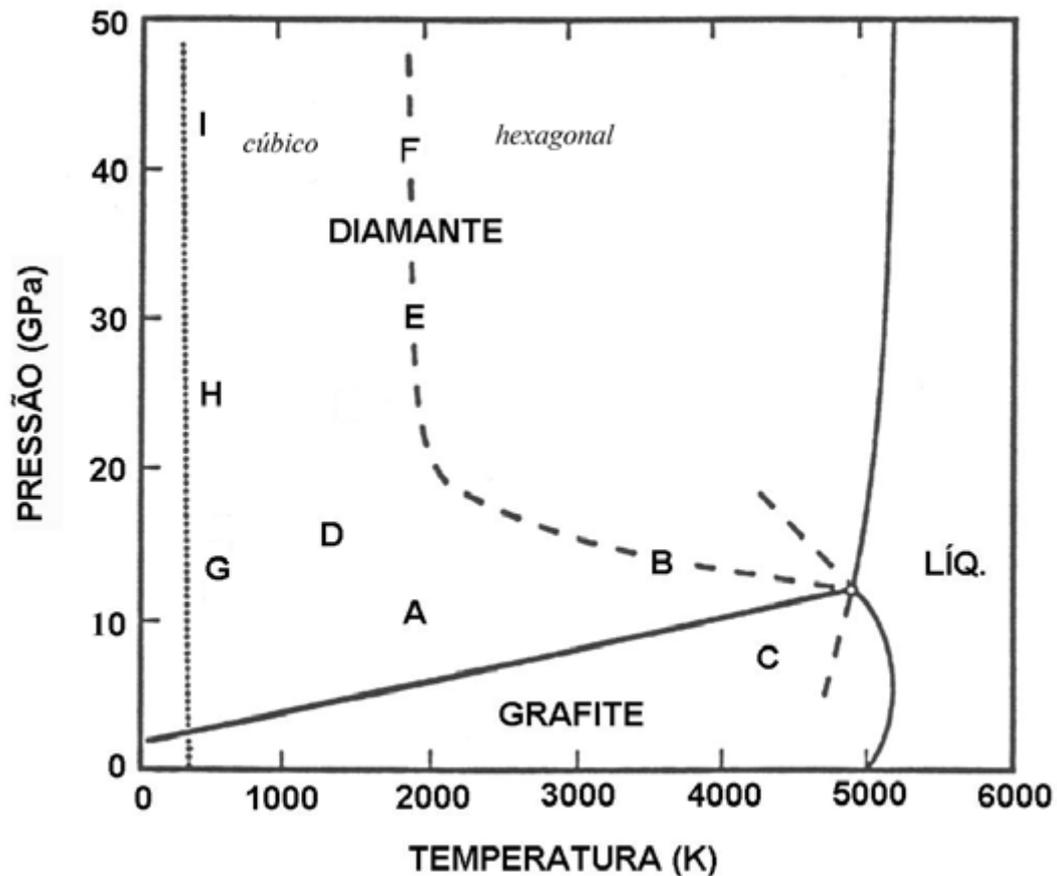


Figura 1 - Uma versão do diagrama de fases do carbono (Bundy *et al.*, 1996).

O grafite é um material que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal altamente anisotrópica, exibindo um brilho semimetálico, uma boa condutividade elétrica no plano basal ( $ab$ ) e pequena condutividade ao longo do eixo  $c$  – vide Figura 3. Já o diamante é um material isolante (band gap = 5,5 eV) que apresenta uma fase cúbica isotrópica (Dresselhaus *et al.*, 1995; Russel, 1980). Em termos de propriedades mecânicas, o grafite é um material extremamente mole (possui altos valores de módulo elástico), enquanto que o diamante é o material natural mais duro (não deformável). Dentre todos os materiais, o diamante, juntamente com o grafite, exibe as maiores condutividades térmicas e os maiores pontos de sublimação (Kotz e Treichel, 1996). As principais propriedades apresentadas pelo grafite (no plano  $ab$ ) e pelo diamante encontram-se listadas na Tabela I.

A origem das diferentes propriedades apresentadas pelo carbono no grafite e no diamante, é que eles são igualmente formados por um arranjo de ligações covalentes entre átomos de carbono, pode ser justificada pelas diferentes estruturas destes materiais.

O carbono possui número atômico seis ( $Z=6$ ), o que lhe confere a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . A partir desta configuração, um átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, podendo estar hibridizado de três formas diferentes,  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , conforme mostrado na Figura 2 (Dresselhaus e Dresselhaus, 1981). A formação dos orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  no carbono é devido a sobreposição dos orbitais  $s$  e  $p$  da camada de valência.

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

Propriedade	Grafite	Diamante
Estrutura cristalina	Hexagonal	Cúbica
Grupo espacial	$D_{6h}^4$	$O_h^7$
Distância interplanar (Å)	3,354	3,567
Densidade ( $g.cm^{-3}$ )	2,26	3,515
Condutividade térmica ( $W.cm^{-1}.K^{-1}$ )	30	~25
Módulo elástico (GPa)	1060	107,6
Compressibilidade ( $cm^2.dyn^{-1}$ )	$2,98 \times 10^{-12}$	$2,26 \times 10^{-13}$
Dureza Mohs	0,5	10
Band gap (eV)	-0,04	5,47
Mobilidade de elétrons ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	20,0	1800
Resistividade ( $\Omega.cm$ )	$50 \times 10^{-6}$	$\sim 10^{20}$
Constante dielétrica ( $\omega$ )	3,0	5,58
Índice de refração (visível)	-	2,4
Ponto de fusão (K)	4450	4500
Expansão térmica ( $K^{-1}$ )	$-1 \times 10^{-6}$	$\sim 1 \times 10^{-6}$
Modo Raman mais intenso ( $cm^{-1}$ )	1582	1331

No carbono  $sp^3$  (Figura 2-c), todos os quatro elétrons de valência encontram-se igualmente distribuídos em quatro orbitais híbridos degenerados do tipo  $sp^3$ . Nesta configuração, o átomo de carbono central possui seus 4 elétrons localizados nos vértices de um tetraedro regular. As ligações formadas são do tipo  $\sigma$ , e o ângulo formado entre estas ligações é de  $109^\circ 28'$ .

Para o carbono  $sp^2$  (Figura 2-b), 3 elétrons encontram-se igualmente distribuídos em três orbitais híbridos degenerados e simétricos (ligações  $\sigma$ ) e o quarto elétron restante no orbital p é capaz de formar uma ligação  $\pi$  (p-p) com outro orbital p. A configuração estrutural apresentada neste caso é do tipo trigonal plana ( $120^\circ$ ).

Já o carbono  $sp$  (Figura 2-a), dois elétrons formam dois orbitais híbridos simétricos (ligações  $\sigma$ ) e os dois elétrons restantes formam duas ligações do tipo  $\pi$ . A configuração estrutural para a hibridização  $sp$  é linear, com um ângulo de  $180^\circ$  entre as ligações.

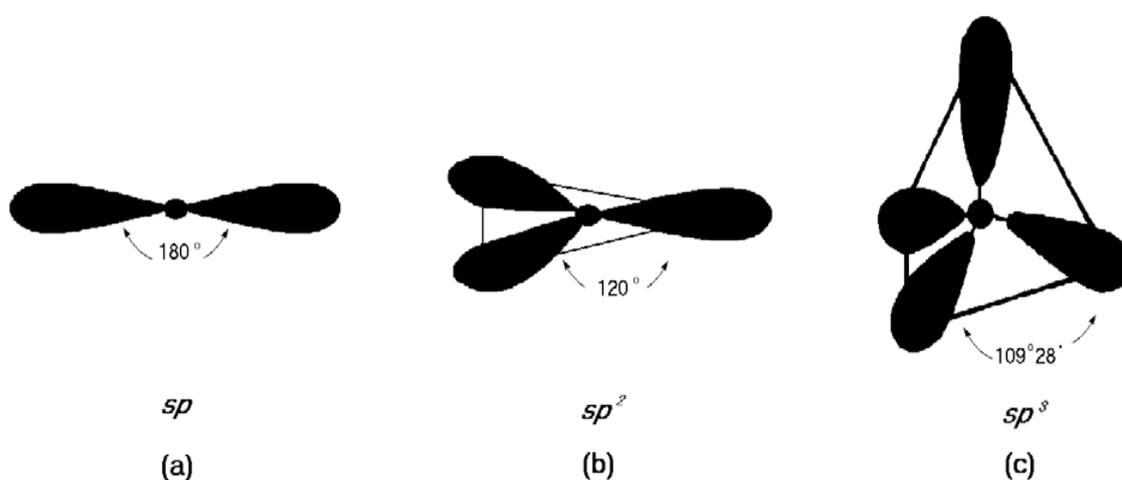


Figura 2 – Estruturas de hibridização possíveis do átomo de carbono: (a) hibridização  $sp$  (linear,  $180^\circ$ ); (b)  $sp^2$  (trigonal plana,  $120^\circ$ ); (c)  $sp^3$  (tetraédrica,  $109^\circ 28'$ ) (Dresselhaus e Dresselhaus, 1981).

A estrutura cristalina do grafite é formada por várias camadas, sendo que nestas camadas os átomos de carbono estão arranjados de forma a constituir uma espécie de “colméia” (Figura 3). Os átomos de carbono encontram-se ligados por ligações covalentes, onde a distância entre estes átomos no plano basal é de  $1,42 \text{ \AA}$ , e a hibridização é do tipo  $sp^2$ . A distância interplanar entre duas camadas (ou folhas) de grafite consecutivas ao longo do eixo  $c$  é de  $3,354 \text{ \AA}$  (mais que duas vezes maior que a distância de ligação C-C), sendo que as interações entre os átomos de carbono de camadas distintas são formadas por forças fracas do tipo Van der Waals (Dresselhaus *et al.*, 1995). Estas fracas interações permitem que uma folha de grafite possa deslizar sobre uma outra camada de grafite, garantindo uma ótima propriedade lubrificante para estes materiais (Dresselhaus *et al.*, 1995).

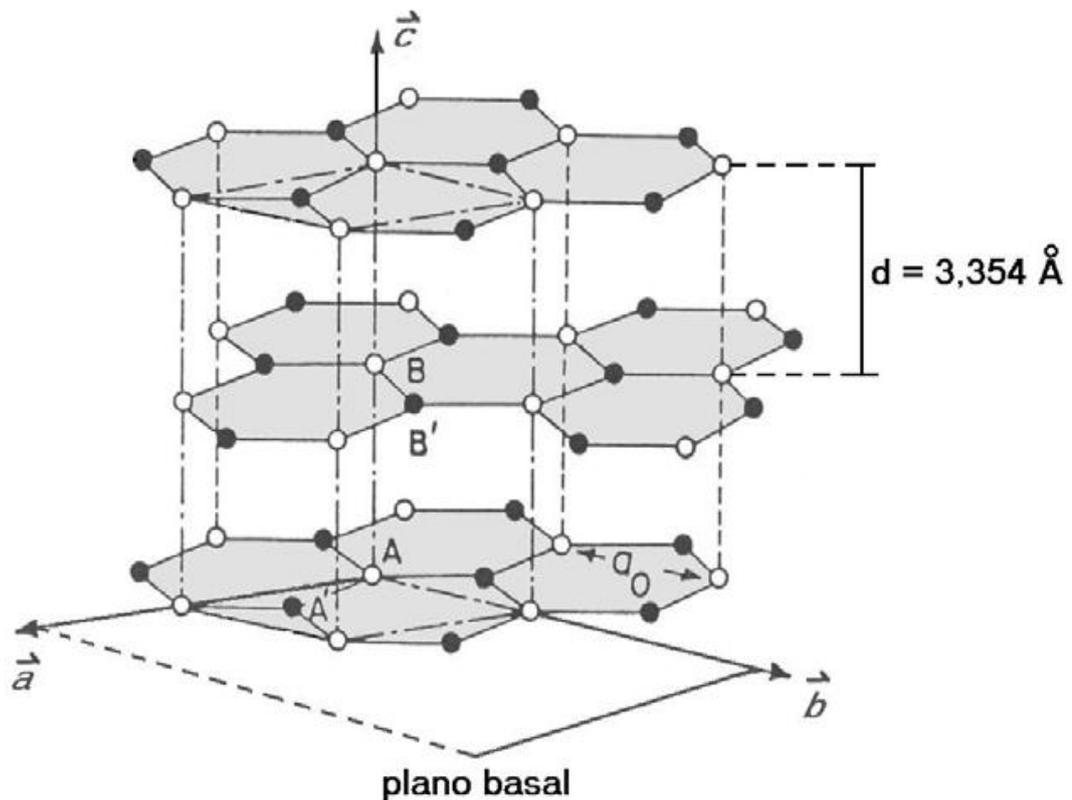


Figura 3 – Representação da estrutura cristalina hexagonal de um monocristal de grafite (Dresselhaus *et al.*, 1995).

Por outro lado, a estrutura cristalina do diamante é completamente diferente. No diamante, cada átomo de carbono encontra-se covalentemente ligado a quatro outros átomos de carbono localizados nos vértices de um tetraedro regular, com uma distância interplanar de 1,54 Å, apresentando uma hibridização do tipo  $sp^3$  (Figura 4) (Dresselhaus *et al.*, 1995).

Tanto o grafite como o diamante são materiais que podem ser produzidos em laboratório. O grafite natural pode ser encontrado em diferentes partes do mundo, podendo apresentar alguns milímetros de comprimento e larguras tipicamente menores que 0,1mm. Porém, o grafite natural contém defeitos em sua estrutura, apresentando planos entrelaçados (ou enrolados) e também impurezas químicas tais como Fe e outros metais de transição (Dresselhaus *et al.*, 1995). Esta desordem tem um significativo efeito no valor do tamanho do cristalito ao longo do plano basal e também na distância interplanar, uma vez que a interação entre os átomos de

carbono de diferentes planos torna-se fraca. Como consequência disso, impurezas podem entrar em alguns sítios tanto no plano basal como entre os planos do grafite, acarretando na presença de átomos (ou moléculas) dopantes, intercaladas entre tais planos.

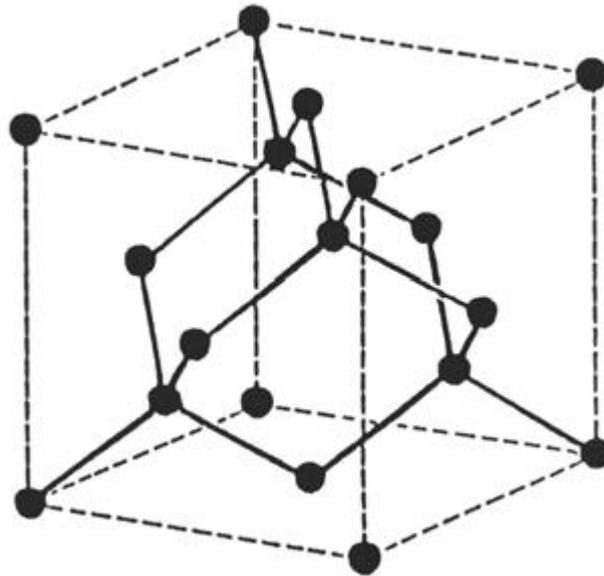


Figura 4 – Representação da estrutura cristalina cúbica de um cristal ideal de diamante (Dresselhaus *et al.*, 1995).

## 2.2 Nucleação e Crescimento dos Diamantes em Condições de Altas Temperaturas e Altas Pressões em Presença de Catalisador/Solvente.

Após o primeiro sucesso alcançado na síntese de diamantes, grande interesse foi dedicado ao estudo na área de nucleação e crescimento de cristais de diamante com morfologia compatível para aplicação na indústria. Podem ser somente obtidos em condições termodinâmicas estritamente limitadas. Portanto, a síntese de diamantes, realizadas em alta pressão e alta temperatura, requer um ajuste cuidadoso dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximos à linha de equilíbrio (Shulshenko *et al.*, 1992).

Muitas das propriedades dos diamantes, tais como condutividade térmica e resistência mecânica, dependem da perfeição da estrutura do monocristal, a qual é governada pela cinética de crescimento, bem como pelas condições de cristalização (Novikov *et al.*, 1991).

Antes do crescimento do cristal, ocorre a nucleação, a qual pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea, o núcleo é formado

exclusivamente no carbono a partir da solução supersaturada de C–Metal. Já a nucleação heterogênea resulta do crescimento do cristal em um corpo estranho ou semente, (o qual pode ser um diamante colocado na zona de reação) (Caveney, 1992). Defeitos estruturais, tais como superfícies de partículas estranhas, discordâncias ou lacunas, constituem sítios de alta energia, os quais são capazes de induzir uma nucleação preferencial (Jena *et al.*, 1992).

A supersaturação é a força motriz para a adsorção dos átomos de carbono na superfície do diamante em crescimento; posteriormente os átomos adsorvidos se difundem resultando numa nucleação bidimensional (Caveney, 1992).

A diferença entre os potenciais químicos do grafite e do diamante é o fator termodinâmico que funciona como estímulo para a transformação grafite-diamante; tanto o sinal quanto o valor desta diferença dependem dos parâmetros termodinâmicos (P, T) do processo. O relacionado energético limiar com a transição grafite-diamante, ou seja, da formação dos “núcleos críticos” (processo de nucleação), aumenta significativamente quando o processo de cristalização do carbono ocorre em solução de metais fundidos (Strong e Hanneman, 1967).

Entretanto, nem todos os metais, capazes de dissolver o carbono, podem auxiliar o processo de transformação grafite-diamante (Bundy, 1963; Wentorf, 1974).

Os parâmetros básicos que determinam o crescimento dos cristais são a pressão e a temperatura, bem como a quantidade de centros de cristalização que se formam no estágio de nucleação, a qual depende do tipo de material carbonáceo utilizado como fonte de carbono. A composição da mistura reativa exerce significativa influência na velocidade do crescimento dos cristais.

Foi estabelecido que a formação inicial dos cristais de diamantes ocorre na parte central da camada metálica ao redor do grafite onde é atingida a temperatura de fusão do metal e a supersaturação necessária do carbono dissolvido no metal (Fedoseev *et al.*, 1978).

O diamante em crescimento está sempre dentro da fusão metálica, a qual forma uma camada fina (filme) ao lado da camada de grafite, sendo ela um meio de separação entre diamante e fonte de carbono (Zeren e Karagöz, 2006).

Durante o crescimento, o cristal de diamante está separado do grafite por uma fina camada de metal fundido, através da qual ocorre a transferência do carbono. Ao abandonar a superfície do grafite, os átomos de grafite ou grupos de átomos (cristalitos) difundem através da camada de metal e compõem a rede

crystalina do diamante. Portanto, pode-se dizer que o crescimento dos cristais é caracterizado por três processos: dissolução do carbono, difusão dos átomos de carbono e cristalização do diamante (Kanda, 1985).

A temperatura e a pressão de síntese são os fatores determinantes da força motriz do processo. Já foi determinado que quanto maior é a pressão, em temperatura constante, mais rapidamente ocorre o processo de síntese e maior é o número de centros de cristalização formados. Com o aumento simultâneo da pressão e da temperatura, eleva-se a taxa de nucleação e também o tamanho médio dos cristais obtidos (Devashsih e Bellare, 2000).

Durante o estudo da influência da composição do metal solvente sobre o processo de nucleação do diamante, Novikov (1983) estabeleceu que quando se introduz Ge, Sn, Sb ou Cu no sistema básico da liga Ni-Mn, o valor da pressão mínima necessária para a formação espontânea dos diamantes aumenta com o aumento da concentração desses elementos.

O conhecimento do mecanismo do processo de síntese permite que o pesquisador tenha a possibilidade de influir ativamente sobre o processo, podendo estabelecer relações entre pressão, temperatura, qualidade e tamanho dos cristais a serem obtidos.

### **2.3 Grafitação de diamantes.**

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 apropriado projeto microestrutural, satisfatório para a área de aplicação que deve ser utilizado. Em uma matriz heterogênea, Figura 5, depois do processo de sinterização, o problema de manter as dimensões das ferramentas de corte pode ser observado. 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 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, devem-se fazer primeiramente sinterizações mais longas a pressão máxima e então a baixas temperaturas (Zeren e Karagöz, 2005).

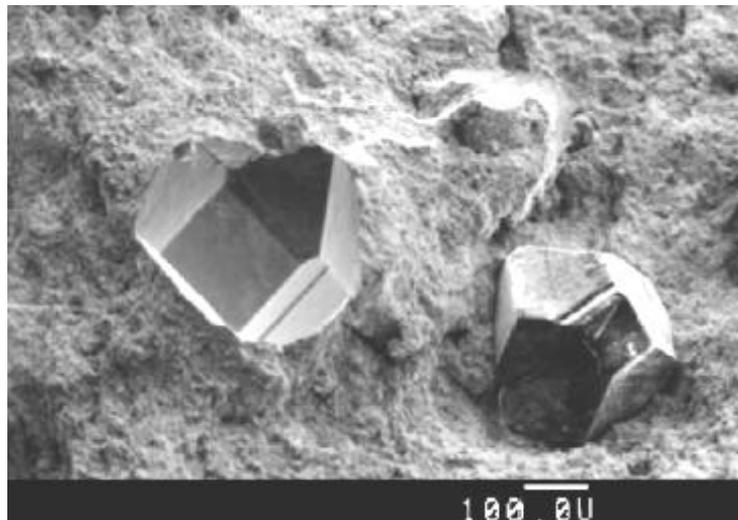


Figura 05 – Matriz heterogênea com adição de diamantes (Zeren e Karagöz, 2006).

É conhecido que em ferramentas diamantadas para corte, que utilizam Fe ou Ni como ligante, o desgaste é muito 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 cobertas 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 relativamente, 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 aquecido a 1350°C em uma pressão a vácuo a mais de 1,06 Torr para longos períodos. Entretanto foi constatado que o carbono grafítico é formado com a evolução de

hidrogênio no diamante quando este é aquecido a 1250°C em vácuo (Uemura, 2004).

Algumas pesquisas com hidrogênio têm revelado que a desabsorção química do hidrogênio na superfície do diamante é responsável pela grafitização. Se este for o mecanismo, então a desorientação deveria ser causado 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 aquele hidrogênio, é a origem da catálise de metal (Uemura, 2004).

A chave para a catálise de metal é a difusão do oxigênio pela interface 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 interrompido 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 desabsorção para o hidrogênio é constante com a temperatura de grafitização observada e existindo ligação C-H muito pequeno na superfície de diamante reconstruída preparado 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 o 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 970-1670 K, a grafitação na superfície da partícula do diamante tem lugar (Uspenskaya *et al.*, 1982; 1985). Quando as temperaturas são mais elevadas que 2070 K, uma intensa camada de grafitação aparece no diamante (Fedoseev *et al.*, 1980). Se algumas partículas dos diamantes foram grafitizadas durante o processo de sinterização do compósito, o número de partículas de diamante será 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 grafitação das partículas dos diamantes em alta temperatura durante o processo de sinterização dos compósitos de cobre-diamante (Shao *et al.*, 2003). Segundo Shao e colaboradores (2003) a sinterização em alta temperatura de compósito cobre-diamante pode gerar grafitação de diamantes.

O objetivo do estudo Shao *et al.* (2003) foi o de estimar a grafitação de diamantes em partículas do compósito cobre-diamante, fabricado por metalurgia do pó. As informações obtidas podem constituir uma base para fazer a escolha de um diamante para constituir aos materiais dos compósitos Cu-matriz.

Acredita-se que a temperatura de início de grafitação está associada com a pureza do diamante em pó neste trabalho. Pois as impurezas, como alguns elementos metálicos, reduzem a temperatura de início grafitação do diamante (Shao *et al.*, 2003).

A grafitação do diamante é facilmente encontrada, na presença de uma pequena quantidade residual de oxigênio na atmosfera circunvizinha do 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 (buracos) provocam um aumento na superfície específica da partícula do diamante, o que resulta em uma aceleração na grafitação. A fim de diminuir o grau de

grafitização, a sinterização de materiais compostos de cobre-diamante deverá ser realizada no vácuo ou gás inerte.

Segundo Bródka *et al.*, (2006) a grafitação 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 cebola com uma dimensão uniforme, em grande quantidade. Usando a alta temperatura em ND-c no vácuo Yu *et al.* (2000) a grafitação das amostra de grupos de nanodiamantes foi observada nas temperaturas entre 1370 a 1870 K, 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 grafitação sugerido a partir de estudos realizados por Tomita *et al.* (2002). Contudo, grupos de nanodiamantes (ND-c) foram transformados em grafite em forma de cebola a uma temperatura de 2000 K, nesta temperatura, a estrutura foi transformada quase por completa em grafite em forma da cebola, foi observado um grande número de ligações SP que foi atribuído ou grande número de imperfeições ou defeitos estruturais nas conchas de grafite, um resíduo de diamante foi observado no centro da formação gráfica em forma de cebola.

Os processos de grafitação de grupos de nanodiamantes (ND-c) foi também estudados em diferentes atmosferas de gás (Xu *et al.*, 2002), onde notou-se o aparecimento de grafitação em ND-c em temperatura de 940 K, em atmosfera de argônio, enquanto que Qiao *et al.* (2006) mostraram que o processo começou no intervalo de temperatura entre 1370-1470 K, e com todas as partículas transformadas em carbono cebolas a uma temperatura de 1670 K. Também foi sugerido que o processo de grafitação em fragmentos de grafite também implica na formação da grafitação 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 1200 K, grupos de nanodiamantes (ND-c) começavam a grafitar, e ao elevar a temperatura a 1500 K, começou a aparecer

um grupo de conchas de grafite ao redor do núcleo do diamante. Os nanodiamantes (ND-c) a uma temperatura de 1800 K são transformados em um carbono cebola, onde a grafitação 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 grafitação se tornou um processo mais rápido e mais eficiente.

O aquecimento de um conjunto de nanodiamantes em 1500 K foi estudado por Leyssale *et al.*, em 2008, pela dinâmica molecular (MD). A transformação da partícula do nanodiamante em um carbono cebola (grafitação) foi observada quase por inteira a esta temperatura, como já mencionado por Qiao *et al.* (2006). Os 17% dos átomos  $sp^3$  permanecidos são em geral partícula isoladas, com pontos de defeitos isolados, e separação semelhante aos pequenos diamantes, mais o grande conjunto dominante foi o de grafite

#### **2.4 Estudo de diamantes revestidos.**

Recentemente Oliveira *et al.* (2007), utilizou dois tipos de pérolas diamantadas comerciais (A e B) e três tipos de pérolas por eles processadas (C: SiC média dimensão das partículas 8  $\mu\text{m}$ , D: SiC tamanho médio de partícula 23  $\mu\text{m}$ ; E: diamantes e matriz sem revestimento metálico e sem adição do SiC). Sendo que as pérolas C e D possuíam diamantes com cobertura de SiC.

A Tabela II mostra a perda de massa após testes de resistência ao desgaste.

Pode-se observar que as pérolas B mostram uma resistência ao desgaste duas vezes superior ao das esferas A. Isto pode ser atribuído à composição da matriz e do metal, onde B apresenta cobalto (60% em peso) como o principal elemento e de silício (28% em peso) e de tungstênio (12% em peso) são os outros elementos caracterizando uma matriz composta de diamante para uso em ferramentas de corte de materiais duros, tais como concreto, enquanto as pérolas A contêm na sua composição matriz de cobre (32% em peso), silício (26% em peso), ferro (22% em peso) e zinco (20% em peso) caracterizando uma matriz para corte para ser utilizada em mármore. Ao comparar os resultados de desgaste das pérolas C e D, pode-se observar que D é duas vezes melhor do que C. Isto pode ser explicado pelo fato de que as pérolas C apresentam difusão de partículas 8  $\mu\text{m}$  SiC,

segregado durante a fase líquida, em sinterização visto na Figura 6. Ele sugere que as partículas 23  $\mu\text{m}$  SiC encontram mais obstáculos, seguindo o fluxo de cobre líquido, retendo em certa quantidade, a segregação do SiC. (Oliveira *et al.*, 2007).

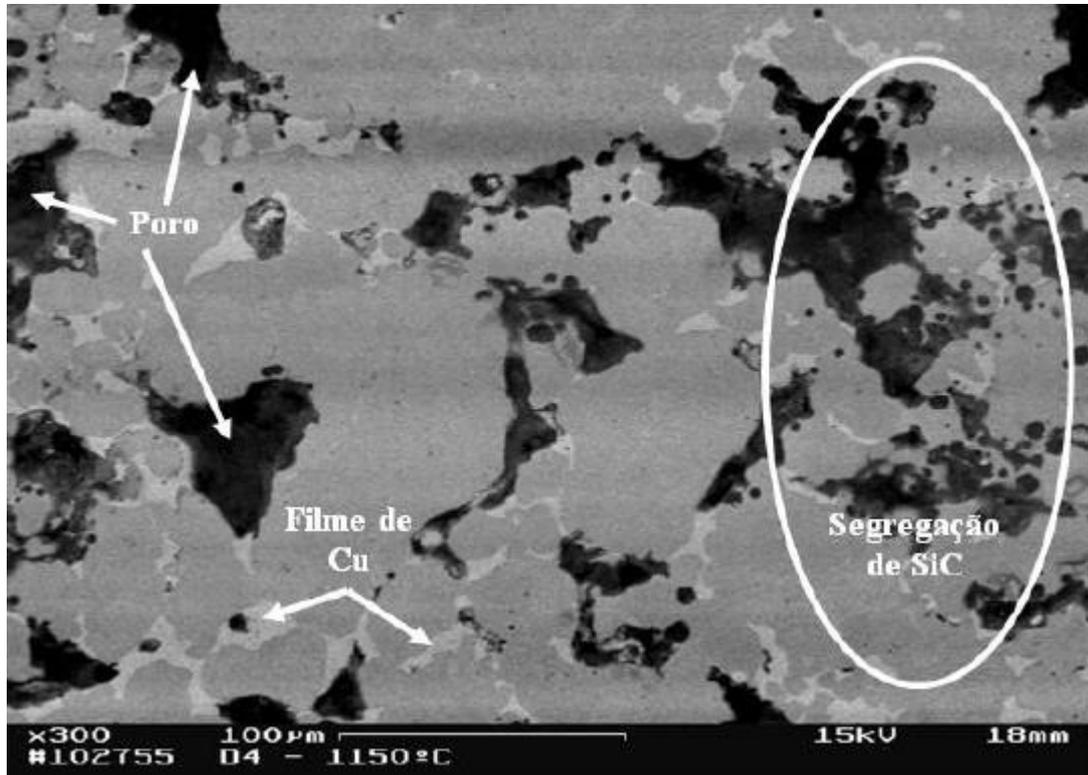


Figura 6 – MEV da amostra de Fe-20%pCu-1%pSiC, sinterizada em 1150 °C/25 min (Oliveira *et al.*, 2007).

Pode ser visto que a pérola D apresentou resistência ao desgaste semelhante (desempenho) a uma pérola A, que qualificou as pérolas processadas de D para os ensaios em condições reais futuras. Se a resistência ao desgaste das pérolas D é comparada à resistência de desgaste da pérola de B, vê-se que o último é duas vezes melhor, devido ao uso do Co e do W na matriz. Estas análises exploratórias sugerem que a matriz ferrosa processada pode ser usada em ferramentas diamantadas para cortar pedras menos duras, tais como mármore. Estudando a pérola E, em comparação com as pérolas C e D, pode notar que as pérolas processadas com diamantes revestidos e com adição de partículas do SiC mostram a resistência ao desgaste 20 vezes superior. Este resultado é atribuído à alta qualidade dos diamantes usados com o SiC/Ni e do revestimento usado especialmente em matrizes ferrosas. Este revestimento protege os diamantes do

ataque do ferro (que causa a grafitização), assim como melhora a adesão com a matriz do metal (Oliveira *et al.*, 2007).

Tabela II - Perda de massa das pérolas produzidas neste trabalho, em confronto com a das pérolas comerciais importadas após ensaio de resistência ao desgaste por abrasão/2 minutos. (Oliveira *et al.*, 2007),

Pérola	Massa antes de testar $m_i$	Massa depois do teste $m_f$	Perda de massa
Comercial A: Fe–Cu– Zn–Si–Diamante	7.3840g	7,3726g	0,0114g
Comercial B: W–Co– Si–Diamante	4,7834g	4,7783g	0,0051g
Pérola C: Fe–Cu–SiC– Diamante(*)	1,9457g	1,9211g	0,0246g
Pérola D: Fe–Cu–SiC– Diamante(**)	1,9210g	1,9082g	0,0128g
Pérola E: Fe–Cu–SiC– Diamante( diamante sem revestimento)	1,8220g	1,5870g	0,2350g

OBS: OBS: (\*) SiC (8  $\mu\text{m}$ ); (\*\*) SiC (23  $\mu\text{m}$ ). As massas iniciais das pérolas produzidas são inferiores às das comerciais porque as comerciais apresentam um tubo interno de cobre, colocado por brasagem, e o cabo de aço inox 316 trançado, passante entre o orifício das pérolas.

É importante ressaltar, que no processamento das pérolas diamantadas foi utilizado carбето de silício (SiC) nas granulometrias de 8 e 23  $\mu\text{m}$  na mistura ligante, sendo que este último ficou mais homogêneo na mistura e proporcionou um maior controle da taxa de desgaste da matriz do compósito diamantado, gerando assim os melhores resultados.

## **2.5 Revestimento de Diamantes.**

Os revestimentos protegem o cristal de diamante das substâncias agressivas das ligas, e reduz a ocorrência de cristais a serem arrancados das matrizes metálicas, aumentando assim a utilização de cada um dos cristais de diamante das matrizes metálicas, propiciando maior vida útil à ferramenta, e evitando a degradação do diamante pelo ataque de substâncias solventes (Oliveira, 2005).

### **2.5.1 Função dos revestimentos.**

Os revestimentos sobre os diamantes têm dois grandes papéis que exploram diferentes propriedades de revestimento, e têm efeitos diferentes sobre o comportamento de seu uso. O primeiro é aumentar a retenção do diamante na matriz, por formar um elo químico e/ou mecânico entre o diamante e a matriz. O segundo papel é o de proteção da superfície do diamante contra ataques catalíticos de alguns materiais tais como ferro, níquel e cobalto podendo desta forma grafitizar o material.(Oliveira, *et al* 2008)

### **2.5.2 Aumento da retenção .**

Segundo Konstanty, 1991; De Chalus, 1994 a melhor retenção de diamantes em uma matriz, baseia-se no revestimento formando uma ligação química e/ou mecânica com o diamante, e também formando um elo com o material da matriz que o rodeia. Se ambas as reações forem realizadas, acontecerá à melhor retenção do diamante na matriz metálica, via melhor aderência da matriz ao diamante.

Melhorar a retenção do diamante tem implicações no comportamento da ferramenta. São três os efeitos sobre o comportamento da ferramenta:

Primeira, modificação da perda do diamante na superfície da ferramenta; Segunda, esta por sua vez, resultará na modificação do comportamento do desgaste do diamante na ferramenta; e Terceira os requisitos para a ferramenta funcionar podem mudar (Egan D. and Engels J.A, 2004).

Os resultados dos testes realizados por Egan D. and Engels J.A, 2004 usando diamantes revestidos e matrizes metálicas demonstraram que em todos os casos em que uma maior retenção foi encontrada, duas principais mudanças ocorreram no

comportamento de perda dos diamantes nas ferramentas diamantadas usando diamantes revestidos. Em primeiro lugar, e mais notadamente, verificou-se uma diminuição do número de diamantes que se perdeu prematuramente. A segunda, e mais perceptível, foi um aumento no percentual de micro-fraturas na superfície do diamante. Sendo assim, acreditou-se que isto deve-se ao fato do diamante estar sendo retido na matriz por mais tempo. Isto tem como consequência o aumento do número de diamantes fraturados visíveis sobre a superfície do composto metal-diamante.

Os resultados dos compósitos diamantados utilizando diamantes com revestimentos, após ser submetida a um teste de desgaste e assim retirado 2 milímetros de sua superfície, pode-se notar um aumento significativo na retenção de cristais de diamante pois a perda de diamantes prematuramente foi muito menor, notando assim também uma melhor adesão do diamante na matriz, pois também foi possível observar uma maior quantidade de diamantes com fraturas em sua superfície (Egan D. and Engels J.A, 2004).

O teste de desgaste acima citado, foi aumentado para notar se realmente a ferramenta teria uma vida útil maior, assim sendo, menor desgaste nas ferramentas utilizando cristais de diamante com revestimento. A Figura 7 ilustra os resultados dos testes utilizando ferramentas diamantadas, sendo um tipo com diamante sem cobertura e outra ferramenta com diamante com cobertura.

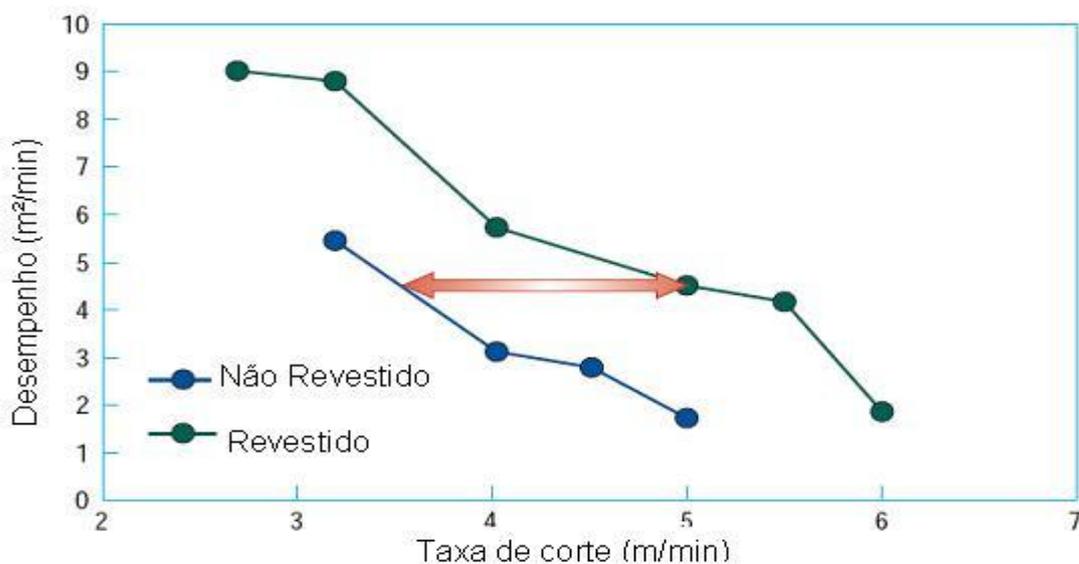


Figura 7 – Resultados dos testes de Desempenho e Taxa de corte (Egan D. and Engels J.A 2004).

Como podem ser notados na figura 7 os resultados com as ferramentas diamantadas utilizando cristas de diamante com revestimento teve um aumento significativo aproximadamente 50% de aumento em desempenho das ferramentas diamantadas com cristas de diamante com revestimentos em comparação com as ferramentas diamantadas com cristas de diamante sem revestimento.

Elementos tais como o ferro, níquel e o cobalto podem catalisar o diamante transformando-o em grafite, esta transformação também é conhecida como grafitação. Estes elementos são usados freqüentemente como compósitos para ferramentas diamantadas impregnadas. Os revestimentos no diamante podem agir como uma barreira de difusão, impedindo ou reduzindo a taxa do aparecimento da grafitação, conseqüentemente aumentando a adesão dos cristais de diamante nas ferramentas diamantadas. A Figura 8 é uma representação esquemática deste comportamento da difusão (grafitação). (Egan D. and Engels J.A2004)

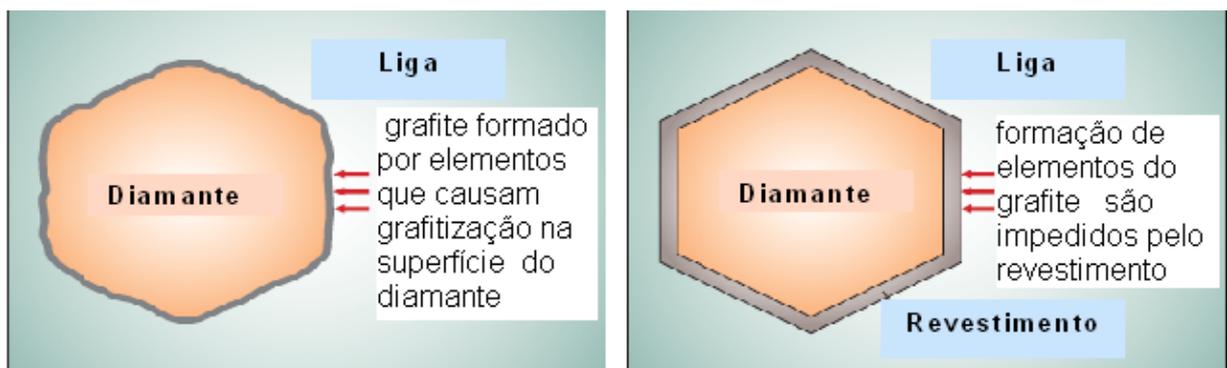
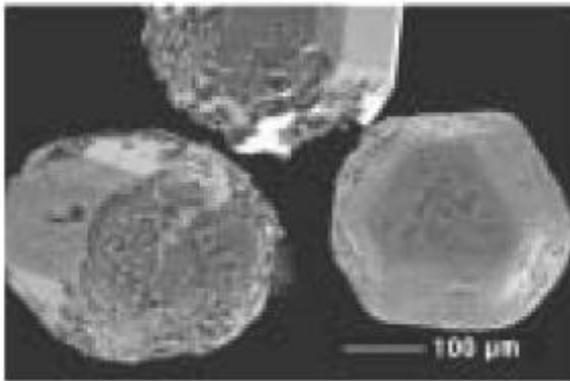


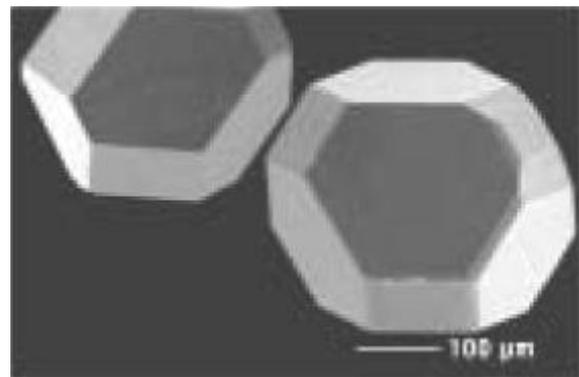
Figura 8 – Representação esquemática do diamante sem e com cobertura (Egan D. and Engels J.A 2004).

Enquanto o revestimento pode ser comprometido durante a sinterização em altas pressões e em altas temperaturas devido à formação da grafita sob algumas áreas do revestimento, que quebra a ligação química entre o revestimento e o diamante, mesmo assim o revestimento fica como uma camada protetora que possa melhorar a resistência e adesão de cristais de diamante após sinterização. Com uma contribuição principal o revestimento tem um papel protetor, deve preservar a integridade de cristal diamante. Neste exemplo a perda parcial da ligação química entre o diamante e o revestimento não é prejudicial ao papel principal do revestimento. Um exemplo onde os revestimentos melhorem a retenção ou a integridade do cristal é mostrado na Figura 9.

Duas amostras, uma com diamantes sem revestimento e outra com revestimento diamantes, foram sinterizados em alta temperatura por um tempo prolongado em um sistema agressivo único. Os diamantes foram recuperados após sinterização e a Figura 9 mostra os diamantes. A imagem mostra o diamante sem revestimento que mostra claramente os danos no cristal de diamante. Ao lado está a imagem dos diamantes revestidos, não mostrando quase nenhuma evidência da degradação de sua superfície. (Egan D. and Engels J.A 2004)



Diamante sem revestimento



Diamante revestido

Figura 9 – Diamantes sem revestimento e diamante com revestimento (Egan D. and Engels J.A 2004).

A utilização de diamantes revestidos pode melhorar o desempenho das ferramentas de forma significativa. Porém em algumas aplicações necessitam menos da ferramenta outra completa remodelação a fim de utilizar plena do potencial benefícios dos revestimentos. Nem todas as ferramentas são adequadas para a aplicação dos diamantes revestidos, mas isto é normalmente devido à utilização de um revestimento incompatível com a matriz ligante. Por isto deve haver um processo de seleção para assegurar um revestimento adequado para cada tipo de ferramenta a ser utilizado. (oliveira, 2008)

## 2.6 Tipos de cobertura.

Existem vários processos para produzir filmes finos no diamante. Estes incluem métodos eletroquímicos. Destes se destacam: deposição de vapor químico (CVD-Chemical Vapor Deposition) ou deposição de vapor físico (PVD-Physical Vapor Deposition).

O processo PVD é uma técnica de deposição de filmes finos (metálicos ou cerâmicos) através da vaporização destes materiais em câmaras especiais. De forma geral este processo envolve controle de aquecimento, potencial e pressão. O processamento PVD é feito sob alto vácuo e temperaturas que variam entre 150° e 500 °C. O material de revestimento sólido de alta pureza (metais como titânio, cromo e alumínio) é evaporado por calor ou bombardeado com íons (deposição catódica). Ao mesmo tempo, é introduzido um gás reativo (por exemplo, nitrogênio ou um gás que contenha carbono) formando um composto com o vapor metálico que se deposita nas ferramentas ou nos componentes na forma de um revestimento fino e altamente aderente. Para se obter uma espessura de revestimento uniforme, as peças devem girar a uma velocidade constante durante o processo.

O processo CVD consiste em depositar material sólido a partir de uma fase gasosa. O processo é similar ao PVD, mas naquele caso o material de revestimento (precursor) é originalmente sólido. Neste processo o substrato é colocado num reator que recebe alimentação de gases. O princípio do processo é uma reação química entre os gases. O produto desta reação é um material sólido que condensa sobre todas as superfícies dentro do reator, formando a película de revestimento desejada sobre o substrato.

### 2.14 A Retenção dos Cristais de Diamante.

Diamantes de engenharia avançada fornecem os atributos específicos de tamanho, forma, e resistência ao impacto necessária 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)

$$R = \frac{(\text{área de contato})(\text{tensão compressiva na matriz})}{\text{força de contato}}$$

Ou

$$R = \frac{(\text{fricção entre a matriz e o diamante})}{\text{força de contato}}$$

A área de contato (entre o cristal de diamante e matriz ligante) multiplicada pela tensão compressiva na matriz é igual a 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 exhibe elevada tensão compressiva de sinterização, bem como um enorme nível de fricção e adesão entre o diamante e a matriz (Webb, et al. 1999). A Figura 10 mostra as forças e a geometria de um cristal ligado em um segmento, considerando que área de contato é em relação a matriz e o diamante.

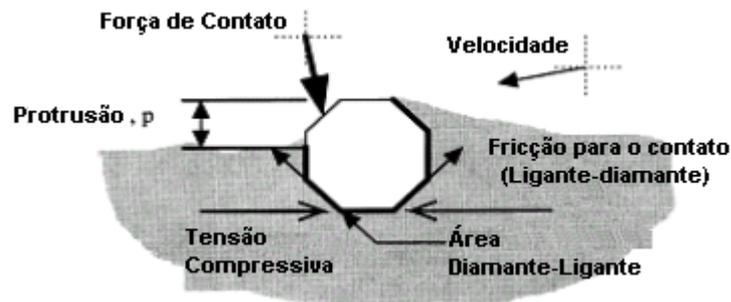


Figura 10 – Diagrama esquemático da distribuição de forças atuantes em um cristal de diamante, embebido em matriz metálica, durante operação de corte: serra diamantada [Webb, 1999].

Segundo Webb (1999, 2000) a tensão compressiva surge de diferenças entre os coeficientes térmicos da matriz e do diamante aumentada por alguma variação de volume devido à sinterização da matriz, e a tensão compressiva que é utilizada pela matriz está limitada pela sua resistência ao escoamento. Uma vez que a tensão de escoamento está relacionada com a dureza, a dureza da matriz ligante pode ser

indiretamente relacionada à retenção para fricção (adesão) dos cristais de diamante na matriz ligante. Para converter a tensão compressiva na fabricação do compósito para a retenção requer a existência de fricção entre a matriz e o diamante, e o nível necessário da fricção e tensão compressiva depende antes de tudo da carga de contato. Em aplicações pesadas como na serragem e perfuração de rochas duras ou concreto, a carga de contato por cristal de corte pode ser maior que 1 GPa, e considerando este aspecto matrizes ligantes produzidas a partir da sinterização de pós-metálicos e cristais de diamante de grau ultra-elevado (UHG) são usados, pois estes pontos de corte dispõem de uma carga de impacto tolerável mais elevada entre o cristal e a peça, o que resulta em uma taxa de remoção de material mais elevada, com uma taxa de desgaste nominal menor, e tanto o cristal como o ligante acomodam uma tensão de contato maior. Assim, tais aplicações requerem uma ótima retenção dos cristais de diamante, pois os cristais UHG são mais tenazes e potencialmente protudem em relação aos diamantes de menor grau, porque exercem uma força de impacto mais forte. Isso coloca uma maior tensão sobre o diamante para a matriz ligante, colocando os cristais em risco prematuro de saltar fora da matriz deixando uma cavidade no ligante, como pode ser observado pela Figura 11:



Figura 11 – Cavidade no ligante decorrente da falha do cristal (protusão) [webb, 2000].

É fácil observar que neste caso há fraca adesão matriz-diamante e não há retenção do cristal para proteger o ligante da rocha dura e restos abrasivos, e a vida da ferramenta sofre conseqüentemente uma redução. Se a retenção do cristal é inadequada, o ligante pode fadigar ou falhar prematuramente, e então o investimento e principalmente o benefício dos pontos de corte UHG é dissipado. Um exemplo de fadiga do ligante prevendo uma eventual falha do cristal é mostrado abaixo figura 12 A e 12 B:

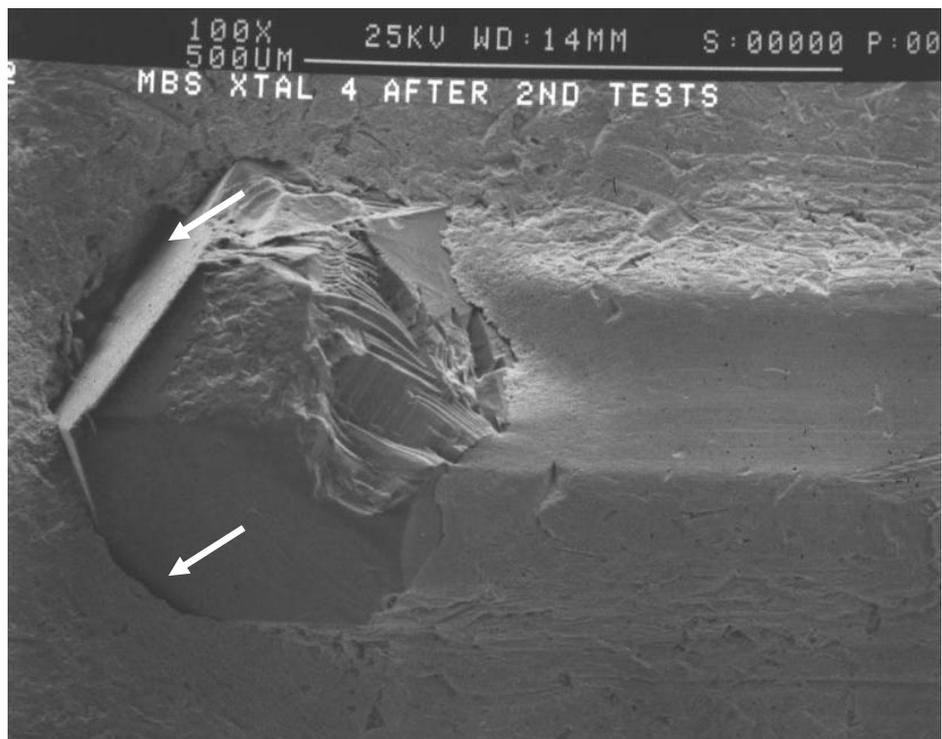


Figura 12 A – Fadiga do ligante predizendo uma eventual falha do cristal de diamante [Webb, 2000].

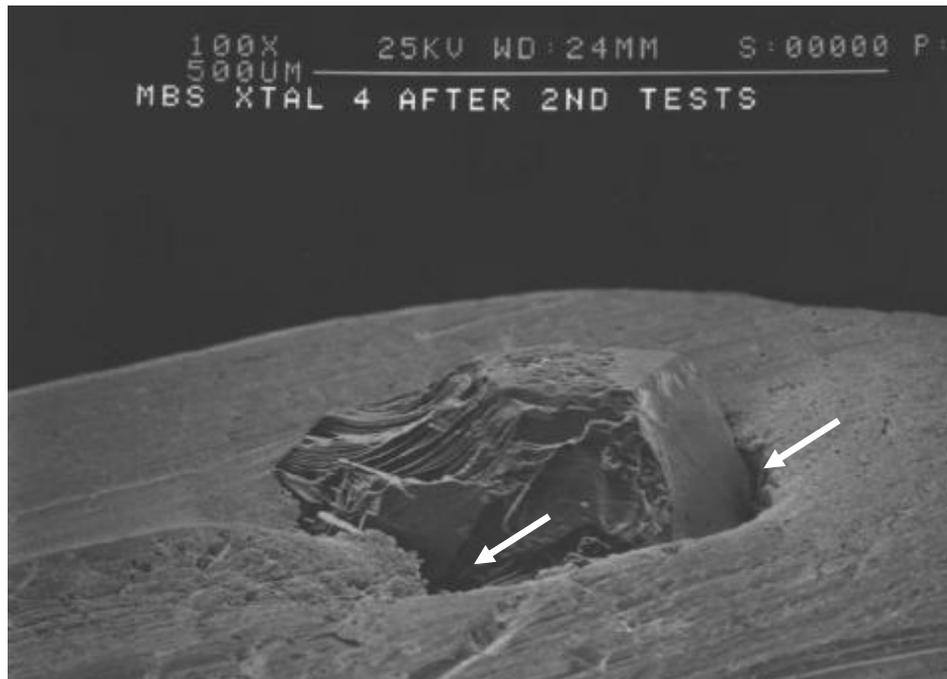


Figura 12 B – Fadiga do ligante predizendo uma eventual falha do cristal de diamante [Webb, 2000].

O cristal é claramente observado em relação ao ligante. Há também danos erosivos profundos e a borda do ligante não é bem formada. Considerando esses aspectos a retenção nesse caso está limitando a vida da ferramenta.

A microestrutura de cristais usados e desgastados em um segmento de serra, mostra um exemplo de boa retenção, para o corte de rocha em uma velocidade de aproximadamente 30 m/s, como pode ser visto a seguir:

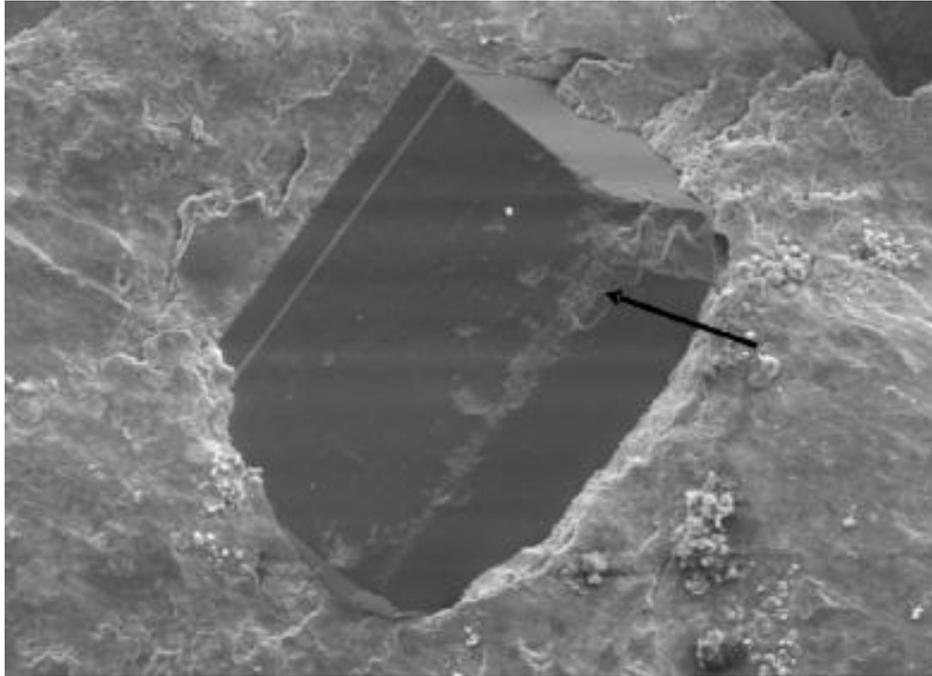


Figura 13 – MEV de cristais de diamante após trabalho de corte mostrando boa retenção [Oliveira 2008].

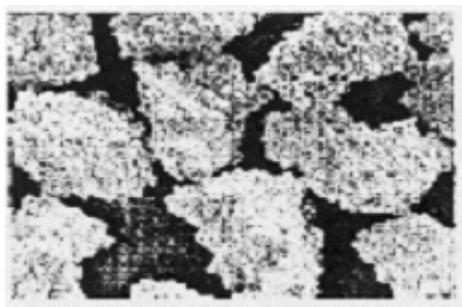
A Figura 13 mostra que não há distância entre o ligante e o cristal, particularmente na zona de contato, e a parte traseira do ligante na trilha de corte é plana e livre de danos erosivos. Muitos fatores podem contribuir para perda prematura dos diamantes, como por exemplo, ataque químico durante a sinterização que pode danificar a superfície do diamante a afetar negativamente a adesão. Segundo [Webb, 2000 e Oliveira, 2008] existe um grande número de opções desenvolvidas para melhorar a retenção dos cristais, mas cada uma carrega uma certa desvantagem: Sinterizar a altas temperaturas ou por um tempo mais longo, ou adicionar ligas metálicas duras à matriz aumenta a resistência ao escoamento do diamante para a interface com o ligante, mas os efeitos negativos é que isso altera a dureza da matriz e possivelmente sua taxa de abrasão alterando o comportamento da ferramenta, e os cristais UHG apesar de serem termicamente mais estáveis, temperaturas excessivas podem degradar a tenacidade dos cristais de diamante, particularmente se há formação específica e agressiva de carbeto como, por exemplo, ferro no ligante, além de acarretar em custo mais elevado de processamento.

Aumentar a densidade do ligante usando uma pressão maior ou lubrificantes pode aumentar a retenção.

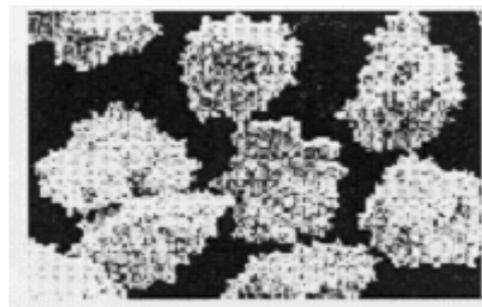
Reduzir o carregamento sobre os cristais de diamante retardando a taxa de corte, aumentando a quantidade de pontos de corte, ou reduzindo a protusão reduz a tensão de contato, melhorando a retenção, mas isso afeta negativamente o desempenho da ferramenta, dada em  $m^2$  de pedra cortada. Reduzindo o conteúdo de óxido de pós metálicos reduz o ataque químico sobre o cristal e a formação de gás na interface, mas adiciona custos ao processo.(Oliveira, 2008)

Oliveira, 2008 afirmou que revestir os cristais de diamante 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.

De acordo com Jakobuss (2000), um revestimento de níquel (Ni) é normalmente aplicado ao diamante 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 de superfície do cristal. Um revestimento de Níquel aumenta consideravelmente o grau de irregularidade e a área de superfície do cristal, e também fortalece a interface entre o diamante e matriz de resina. Isso pode ser melhor observado analisando a Figura 14 a seguir:



**Revestimento de Níquel (56%peso)**



**Revestimento de Níquel (60%peso)**

Figura 14 – Os revestimentos adicionam massa e textura à superfície dos cristais [Jakobuss, 2000].

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. Revestindo o diamante com uma camada fina de Titânio (Ti) ou Cromo (Cr) obtêm-se alta efetividade no fortalecimento da ligação entre o diamante e sua matriz, e 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 com a matriz, caminhando assim para uma ótima retenção. Em adição, mostram um alto nível de compatibilidade metalúrgica com os elementos comuns da matriz semelhantes ao Cobalto [Jakobuss, 2000].

As características de revestimento dos cristais de diamante são muito importantes para otimizar a retenção, e conseqüentemente aumentar a produtividade e a vida da ferramenta, salvando custos.

## **CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.**

### **3.1 Materiais a Serem Utilizados.**

Os materiais utilizados foram: pó de Ferro puro atomizado em água, com tamanho médio de partícula 40µm (dados do fabricante Metalpó LTDA), e os diamantes da E6, na grana #40/50 mesh (tamanho médio de cristal cubo-octaedral 425µm), com revestimentos cerâmico e metálico de carbeto de titânio (MBS 960 Si<sub>2</sub>), e titânio (MBS SB), respectivamente. Para efeito comparativo foram utilizados diamantes MBS 960 sem revestimento, onde, os três tipos de diamantes são completamente iguais, o que os diferencia são somente as coberturas.

### **3.2 Mistura.**

As misturas foram realizadas em misturador industrial para metais e diamantes, fabricado pela Pyramid. O teor de diamantes a ser adicionado à liga metálica é de 4% em peso, o que corresponde à concentração 50, usual em algumas ferramentas diamantadas impregnadas.

### **3.3 Sinterização (prensagem a quente).**

Estas sinterizações foram realizadas na prensa a quente industrial Pyramid, e foi utilizada a condição: T= 900°C a uma pressão de P=35MPa e tempo de t = 3 minutos, uma vez que é este o limite superior de parâmetros a designação de uso industrial.

Também foi realizado sinterização em ferro puro com as seguintes condições: T=600°C, T=650°C, T=700°C, T=750°C, T=800°C, T=850°C e T= 900°C a uma pressão de P=35MPa e tempo de t = 3 minutos.

As amostras de ferro, com os 3 tipos de diamantes foram prensadas a quente em matriz (molde) de eletrografite com 4 cavidades cilíndricas de diâmetro 10mm, de forma que a altura das amostras obtidas apresentaram aproximadamente 10mm também. Foram produzidas 4 amostras por batelada, por tipo de diamante, por caracterização, para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, ter amostras reservas, para algum refinamento de dados.

### **3.4 Caracterização.**

#### **3.4.1 Preparação Metalográfica.**

A preparação das amostras de ferro selecionadas para o exame microscópico teve algumas etapas:

##### **a) Corte.**

As amostras foram cortadas longitudinalmente, no cortador mecânico MINITON, com disco diamantado.

##### **c) Lixamento.**

O lixamento foi realizado, utilizando a lixadeira manual PANAMBRA, com lixas de granulometrias 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200 mesh isto para tornar sua superfície plana, menos rugosa e diminuir a espessura da camada danificada pelo corte o superfície do material mais plana.

##### **d) Polimento.**

O polimento mecânico foi utilizado para diminuir ou eliminar a espessura da camada estruturalmente danificada pelo lixamento, e foi realizado através de poliriz semi-automática STRUERS, utilizando pasta de alumina com granulometria 1  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$  em pano.

##### **e) Ataque Químico.**

O ataque químico realizado para as amostras de ferro puro foi de nital 5%, revelando assim a estrutura das amostras, onde este ataque químico foi feito, embebido em algodão o nital 5 % e deixado por 3 segundos, depois lavados.

Já para as amostras sinterizadas de ferro e diamante com cobertura de titânio, carbeto de titânio e diamante sem cobertura, o ataque químico realizado foi para retirar os diamantes da matriz metálica, para isto utilizou-se um béquer para

cada amostra onde as amostras foram totalmente cobertas com ácido fluorídrico, assim o ferro e as coberturas foram removidas totalmente, liberando os diamantes, para as análises para identificar se houve ou não ocorrência de grafitação destes diamantes. Após o ataque, os diamantes foram lavados continuamente.

### **3.4.2 Microscopia Ótica.**

O exame micrográfico foi realizado nas amostras de ferro puro através do microscópio NEOPHOT, utilizando-se aumento de 400X e o método de observação por campo claro, no qual pode se ver a microestrutura das amostras de ferro puro sinterizadas por prensagem a quente, nas temperaturas de 600 a 900°C..

### **3.4.3 Densidade dos sinterizados.**

### **3.4.4 Avaliação Estrutural .**

A difração de raios-x é uma técnica bastante utilizada na caracterização qualitativa dos materiais, assim como a determinação dos parâmetros estruturais das fases cristalinas presentes. Esta técnica consiste na irradiação da amostra pelos raios-x característicos que sofrem a difração nos planos cristalográficos da rede cristalina, interferem entre si e define a amplitude numa determinada direção.

Este ensaio foi realizado, nas amostras de diamante como recebido do fabricante, também nas amostras de diamante com cobertura de titânio, nas amostras de diamante com cobertura de carvão de titânio e de diamante depois de atacadas quimicamente para retirada da matriz metálica e das respectivas coberturas para comparação e notar se houve ocorrência de grafitação, utilizando as condições experimentais mostradas na Tabela 3.

Tabela III – Condições experimentais utilizadas na Difração de Raios - X.

$2\theta$ inicial	20°
$2\theta$ final	60°
Passo ( $\Delta\theta$ )	0,01°
Tempo de cada passo (t)	0,5 segundo

Após a realização do ensaio, os resultados foram fornecidos em forma de tabela contendo os valores de intensidades dos picos de cada fase e seus ângulos  $2\theta$ , que estes valores foram plotados em forma de gráfico, possibilitam a obtenção do difratograma.

O equipamento utilizado foi um difratômetro marca shimadzu, utilizando a radiação Cu-K $\alpha$ .

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

#### 3.4.4.1 Espectroscopia Raman.

A espectroscopia é um método de análise não destrutivo, no qual faz-se incidir um feixe de luz monocromática de um laser sobre a amostra. Uma fração muito pequena dessa luz sofre um espalhamento, com mudança na sua frequência (espalhamento inelástico). O conjunto dessas frequências modificadas vem a ser o que se chama Espectros Raman. Essa luz espalhada é difratada por uma rede de difração em um espectrômetro e suas componentes são recolhidas num detector, que converte a intensidade da luz em sinais elétricos, que logo são transferidos, para análise posterior, através de uma interface de um computador. (Lobo A.O et al)

Em espectrômetros de alta sensibilidade, é possível acoplar um microscópio óptico, com a finalidade de analisar regiões muito pequenas (da Ordem de 1  $\mu\text{m}$ ) da superfície de um material. Esse tipo de instrumento é conhecido como uma microsonda Raman. Classicamente, e de forma simplificada, pode-se visualizar o espalhamento Raman como resultado da interação do campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipolo induzido nestes átomos. O momento de dipolo induzido, oscila com frequência  $\nu_0$ ,  $\nu_0$

+  $\nu_k$  e  $\nu_0 - \nu_k$ ; onde  $\nu_0$  é a frequência da radiação incidente de  $\nu_k$  a frequência de vibração do átomo. Isto quer dizer que um átomo excitado por um campo elétrico espalharia radiação com três frequências, sendo uma igual à da radiação incidente (espalhamento Rayleigh). As outras duas frequências envolvem deslocamentos em relação a essa frequência de excitação, associados às frequências de vibração do átomo. Esse processo de espalhamento inelástico constitui o efeito Raman, e o deslocamento em frequência é normalmente chamado de deslocamento Raman. (Lobo A.O et al)

Em um sólido cristalino, os deslocamentos Raman estarão tipicamente correlacionados aos modos normais de vibração, o que faz com que a espectroscopia Raman possa ser usada para caracterizar uma dada estrutura cristalina. Nem todos os modos de vibração serão Raman ativos. As regras de seleção, que definem os mesmos, são definidas a partir das propriedades de simetria das funções de onda dos diferentes estados vibracionais.

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

#### **3.4.4 Análise Microestrutural .**

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

A análise da microestrutura das amostras fora realizada no microscópio eletrônico shimadzu. Aumentos de 100 a 1000 vezes suficientes para fazer a análise, mediante voltagem de 15 KV.

Esta técnica foi realizada após as amostras passarem pelo ensaio de compressão diametral onde com o rompimento da matriz ligante, fora observado o dano térmico causado nos diamantes durante o processamento, e também devido à

presença do ferro – agente catalítico da grafitação, bem como a adesão dos diamantes na matriz metálica. Também foi utilizado o espectrômetro de fluorescência por energia dispersiva de raio-X (EDS), visando a determinação qualitativa e semi-qualitativa dos elementos em vários pontos de interesse das amostras, para que se tenha uma indicação das possíveis formações de fases, carbetos.

### **3.4.5 Métodos de Caracterização das Propriedades Mecânicas.**

Para determinar as propriedades mecânicas das amostras, foram realizados ensaios de dureza, ensaios de compressão e de abrasão.

#### **3.4.5.1 Ensaios de Dureza.**

O ensaio de Dureza Rockwell B foi realizado nas amostras de ferro puro sinterizado em um durômetro PANTEC, modelo RBSM, utilizando uma esfera de diâmetro de 2,5mm feita de aço temperado. A leitura de dureza é direta no aparelho e cada medição leva de 6 a 10 segundos. Foram realizadas 5 impressões em cada amostra, em forma de cruz, cuja superfície se encontrava lisa e plana.

#### **3.4.5.2 Ensaios de Compressão.**

Testes de resistência à compressão foram realizados para determinar quais compósitos são mais resistentes por tipo de diamante, onde foram obtidos os dados de limite de escoamento, e módulo elástico. Foram feitos em máquina universal de ensaios INSTRON, a 1mm /min. Foram utilizadas 3 amostras por tipo de diamante (para análise estatística, com valores médios e desvios), totalizando 12 amostras.

Após estes ensaios, 01 amostra por tipo de diamante foi submetida à microscopia eletrônica de varredura, com o propósito de observar a microestrutura das superfícies de fratura, que fornece uma idéia razoável da adesão ligante-diamante.

Onde o ensaio realizado nas amostras foi o de compressão diametral.

### 3.4.5.3 Ensaio de Desgaste por Abrasão.

Foram conduzidos para determinar qual compósito é mais resistente ao desgaste, de acordo com o tipo de diamante. Foi utilizado um simulador físico interfaceado com computador – tipo Amsler modificado, fabricado pela Contenco (figura 15).

A força vertical sob as amostras foi de 2kgf e a rotação da mesa de granito de 20RPM (melhores condições de ensaios nesta máquina para estes materiais, segundo Oliveira, 2005). Foram utilizadas 12 amostras por tipo de diamante (para análise estatística, com valores médios e desvios), totalizando 48 amostras. Três amostras de cada sistema compósito serão ensaiadas nos tempos de 2-6-12-20 minutos (os 4 lotes), para estudo do desgaste destes compósitos diamantados, nos vários estágios.

O disco abrasivo para o desgaste foi um granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria grossa, variando de 4 a 20 mm. Petrograficamente classificado como Biotita Monzogranito. Contém 32% de quartzo, 31% de microclina micropertico, 24% de plagioclásio, 11% de biotita, e 2% de acessórios. Apresenta massa específica de 2,67 g/cm<sup>3</sup>, absorção de água de 0,35%, e porosidade total de 0,93%. Foi então produzido um disco deste granito com diâmetro externo de 70 e 40 cm, respectivamente, e de altura 5 cm. Este disco foi instalado horizontalmente na mesa de Simulador Físico Tipo AMSLER Modificado – Microprocessador Modelo AB800-E da Contenco (este equipamento possui interface com um computador, e utiliza o software Pavitest Abrasímetro 2.31 para obtenção dos dados) Figura 15.

As amostras foram acopladas, verticalmente ao disco de granito, em suporte com fixador. O suporte com a amostra é colocado sobre o disco de granito de forma tal que o contato zona de corte se traduzem uma linha definida para todos os ensaios, e entre cada ensaio realizado é feita uma limpeza sobre o disco com escova de aço e aspirador de pó e sendo que medidas da rugosidade antes e depois de cada ensaio foram realizadas, para uma melhor obtenção de resultados que garantam as mesmas condições para todas as amostras.

Todas as amostras vão ser pesadas antes e após cada ensaio em balança digital Scaltec de incerteza 0,0001g, para medir a perda de massa de cada amostra e averiguar a resistência ao desgaste (RD), que é igual a:

$$\Delta M = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Equação (1)

$$RD = \frac{1}{\Delta M}$$

Equação (2)

Equação 1 da variação de massa. Onde  $m_i$  é a massa inicial, e  $m_f$  a massa final e equação 2  $\Delta M$  é perda de massa e RD é resistência ao desgaste.



Figura 15 – Abrasímetro especial modificado microprocessado.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização dos compósitos diamantados e compactos ferrosos produzidos através do processo de sinterização por prensagem a quente. Os exames aos quais as amostras foram submetidas têm cunho comparativo entre si.

### 4.1 Análise micro-estrutural.

As figuras 16 a 22 mostram as microestruturas de amostras sinterizadas por prensagem a quente, nas temperaturas de 600 a 900°C. De uma forma geral, observa-se dois aspectos de interesse: (1) redução gradativa da porosidade com a elevação da temperatura, sua distribuição tendendo a maior homogeneidade, e posterior esferoidezação; e (2) crescimento de grão – coalescimento.

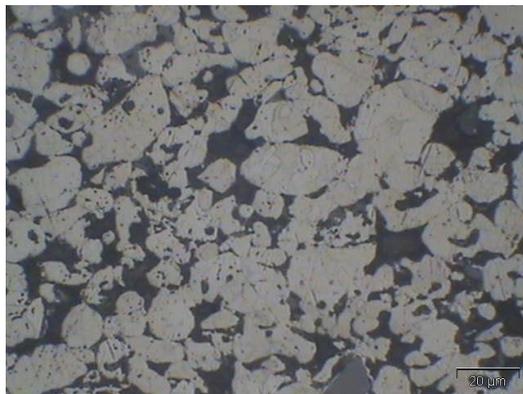


Figura 16 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 600°C. Aumento 400X.

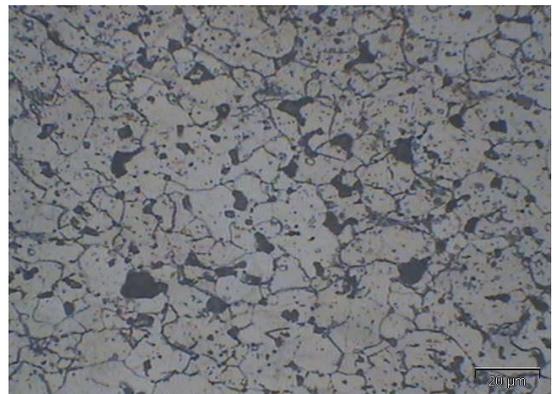


Figura 17 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 650°C. Aumento 400X.

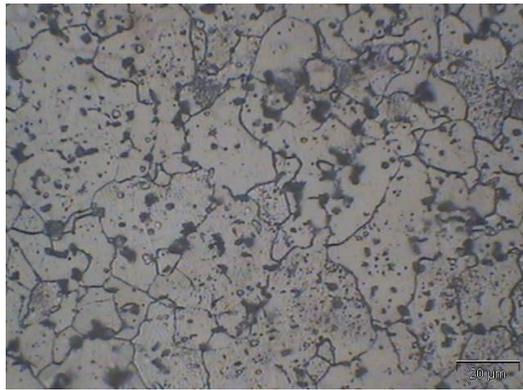


Figura 18 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 700°C. Aumento 400X.

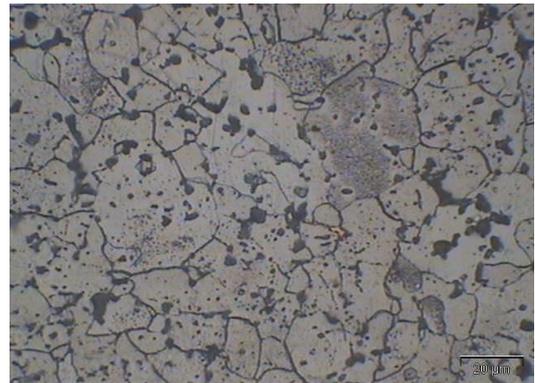


Figura 19 -Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 750°C. Aumento 400X.

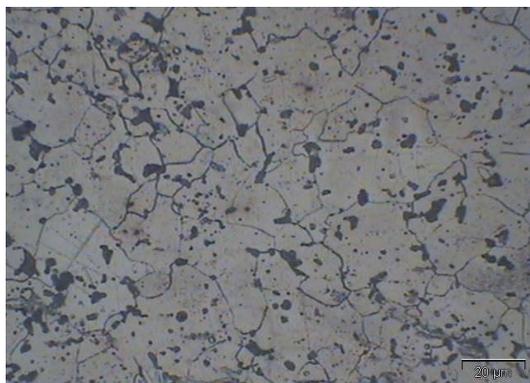


Figura 20 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 800°C. Aumento 400X.

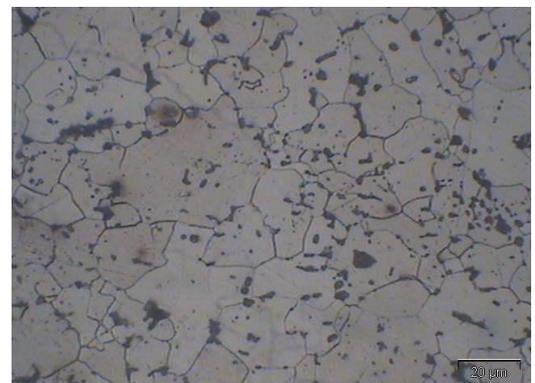


Figura 21 –Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 850°C. Aumento 400X.

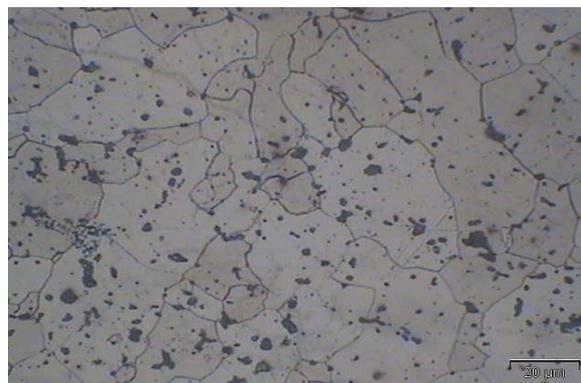


Figura 22 – Aspecto microestrutural de amostras de ferro puro sinterizado a 900°C. Aumento 400X.

Apesar de apresentar o menor tamanho médio de grão (7  $\mu\text{m}$ , medida feita via método dos nós), amostras sinterizadas a 600°C apresentaram elevada porosidade (17%), aberta e irregular – característica do estágio inicial de sinterização. Por outro lado, amostras sinterizadas a 900°C apresentaram tamanho médio de grão de 17,24  $\mu\text{m}$ , porém a porosidade é consideravelmente menor (4%).

Uma vez que a temperatura de 650°C propiciou um bom resultado de densificação, (vide fig. 17) cabe informar que esta promoveu uma microestrutura intermediária, com poros quase esferoidais e bem distribuídos ( indicativo do estágio final de sinterização), cujo tamanho médio é de 4,5  $\mu\text{m}$ , com grãos poligonais, de tamanho médio de 8,22  $\mu\text{m}$ .(vide fig.17)

No que tange à porosidade, é importante informar que se faz necessário uma porosidade residual na matriz metálica de uma ferramenta diamantada, visando refrigeração, e redução do atrito durante a operação de corte (Oliveira, L.J. e Filgueira, M. 2008).

Com os resultados de dureza média para cada temperatura de prensagem a quente, e medidas de tamanhos médios de grãos respectivos, utilizando a Relação de Hall – Petch (Borges, L.H.F, 2000.),  $\text{HRB} \sim 1/\text{TMG}^{-1/2}$ , plota –se o gráfico da figura 25.

#### **4.2 Análise de densidade e dureza.**

A figura 23 mostra as densificações atingidas, perante a variação de temperatura, para um tempo de sinterização de 3 minutos a uma pressão de 35 MPa. Obviamente, a temperatura apresenta marcante influência na densidade das amostras sinterizadas. Inicialmente, observa-se baixa densificação para amostras sinterizadas a 600 °C - valor médio da ordem de 83%. Observa-se um ganho de densidade da ordem de 10% [(91-83)/ 91] ao elevar a temperatura em 50°C. Este resultado está em conformidade com trabalhos anteriores (Kamphuis, B. e Serneels, A. 2004 e Del Villar, M. et al 2001), os quais indicam níveis de densificação da ordem de 90 – 92% para ligas com elevado teor de ferro ( Fe – Co – Cu), para as mesmas temperaturas.

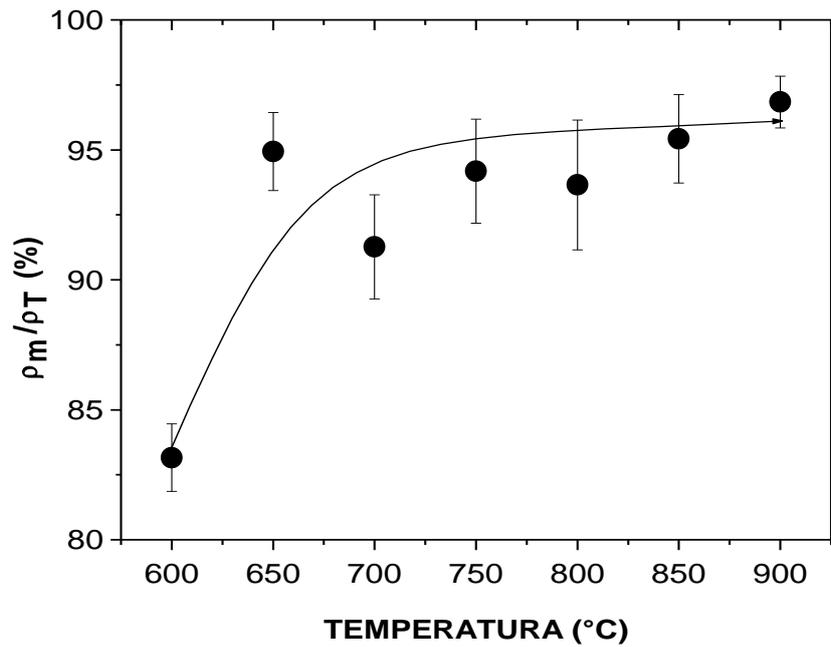


Figura 23 – Densidade dos sinterizados de ferro puro.

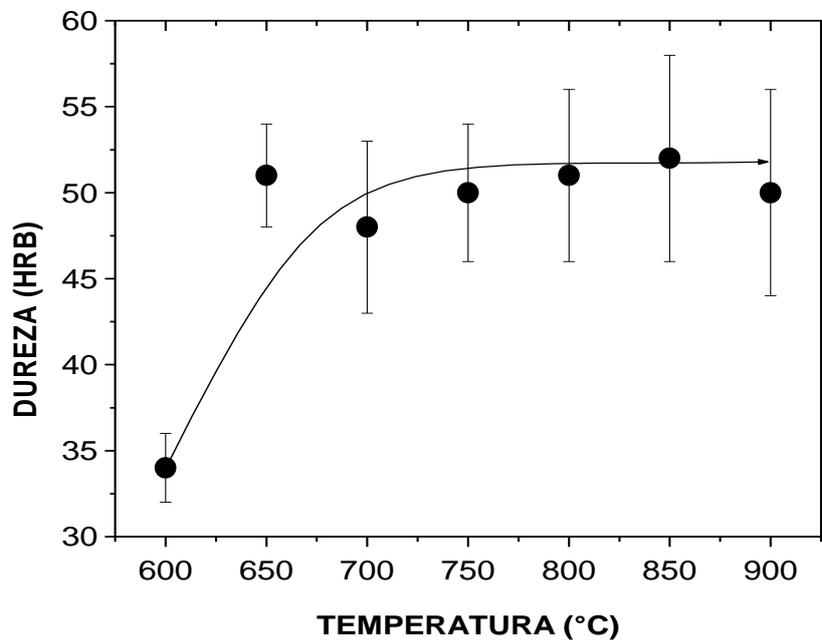


Figura 24 – Dureza Rockwell B dos sinterizados de ferro puro.

De 650 a 900°C, a densidade das amostras oscila entre 91 e 96%, considerando-se os valores médios. Contudo, se considerados os desvios, observa-se pouca diferença entre as densidades dos sinterizados. Assim sendo, fica evidente

que do ponto de vista de densificação, a temperatura de 650 °C é a mais indicada para a sinterização de ferro puro na prensagem a quente a 35 MPa/3min.

O mesmo raciocínio é válido, quando da análise da dureza das amostras, o que é de se esperar, face à relação densidade X propriedades mecânicas, bem conhecidas na metalurgia do pó (Gomes, U.U. 1995). A figura 24 fornece os resultados de dureza Rockwell B. Observa-se um considerável aumento da dureza (~ 45%), para amostras sinterizadas a 650°C, quando comparada com aquelas sinterizadas a 600°C. A partir da temperatura de 650°C, a dureza se mantém praticamente constante no valor médio de 51 HRB.

É notória a relação entre densidade e dureza. O perfil das curvas dos gráficos 23 e 24 são praticamente iguais, indicando a mesma tendência.

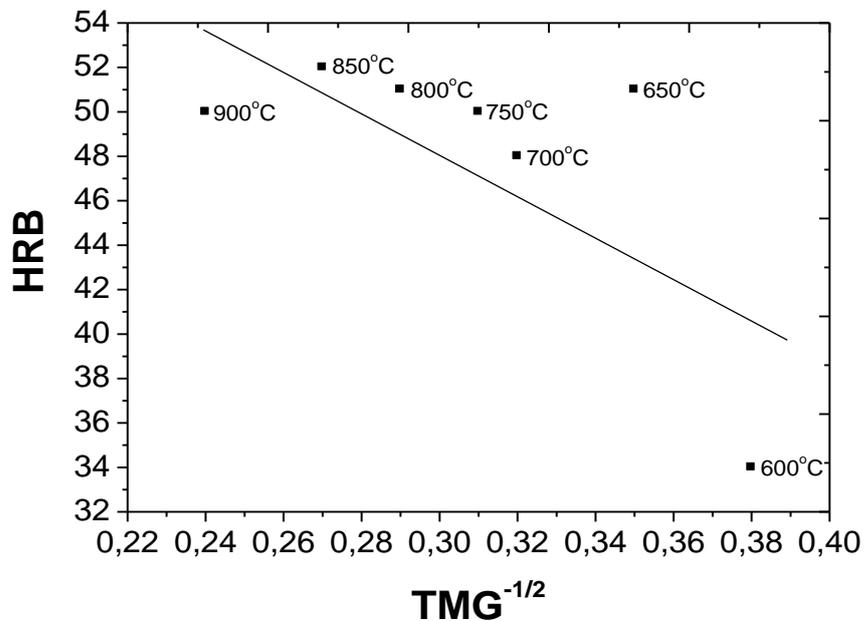


Figura 25 – Relação de Hall – Petch para os sinterizados de ferro. TMG = tamanho médio de grão e HRB = dureza Rockwell B.

Pode-se claramente observar que apenas amostras sinterizadas no intervalo de 700 a 850°C apresentaram comportamento linear, obedecendo a relação de Hall – Petch (figura 25), indicando que para estas condições, a propriedade mecânica dureza é dominada pelo tamanho de grão. Por outro lado, para T = 600°C, a dureza é dominada pela elevada quantidade de porosidade aberta e irregular. A temperatura T = 650°C, obteve-se os melhores valores resultados globais de

densidade e dureza. A temperatura  $T = 900^{\circ}\text{C}$ , ocorreu coalescimento mais pronunciado. Portanto, nestas três últimas condições discutidas, a relação de Hall – Petch não é obedecida.

### 4.3 Análise dos difratogramas de Raios-X.

As figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam os difratogramas dos diamantes sob quatro diferentes condições: como fornecido antes da prensagem a quente (sem nenhum ataque químico), e as três outras atacadas quimicamente para liberação do diamante da matriz e também outro ataque químico para retirar a cobertura dos diamantes com cobertura para detectar se houve ou não algum tipo de grafitação, isto nos diamantes cobertos com Ti, e coberto com TiC, e também nos diamantes de sem cobertura.

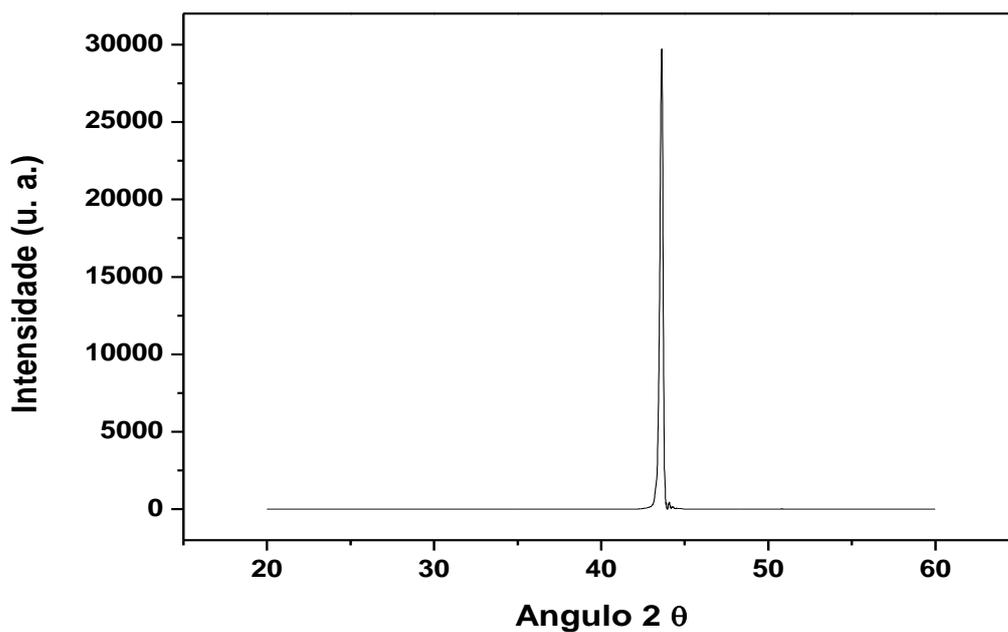


Figura 26 - Difratograma dos cristais de diamantes como recebidos do fabricante.

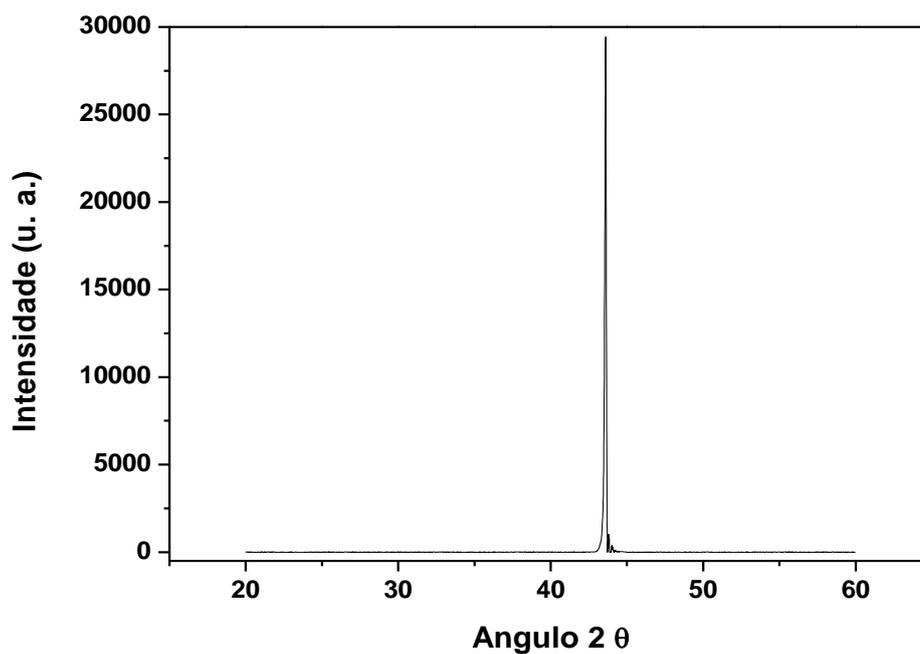


Figura 27 - Difratoograma dos cristais de diamantes sem cobertura, após sinterização por prensagem a quente.

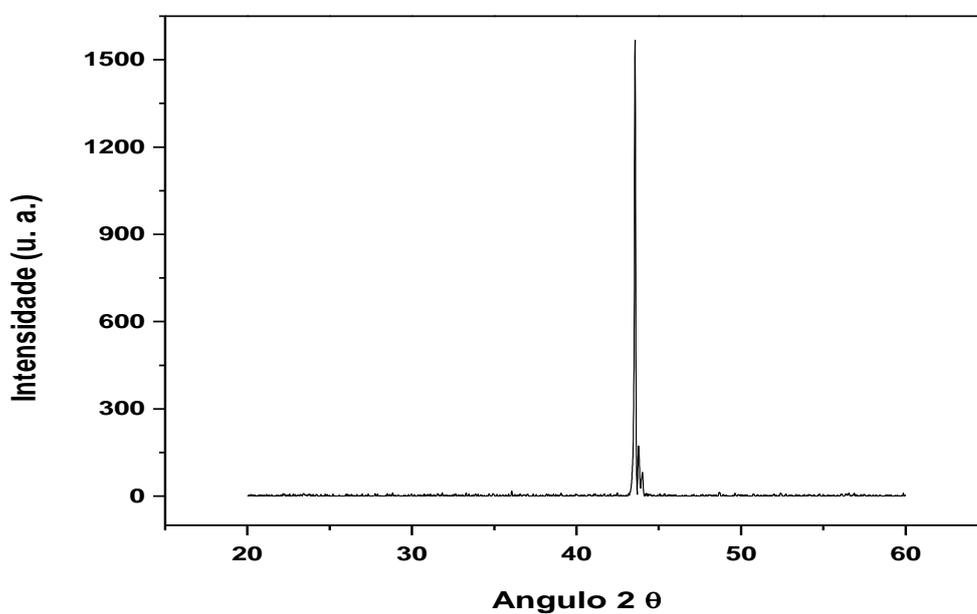


Figura 28 - Difratoograma dos cristais de diamantes com cobertura metálico de Ti , após sinterização por prensagem a quente.

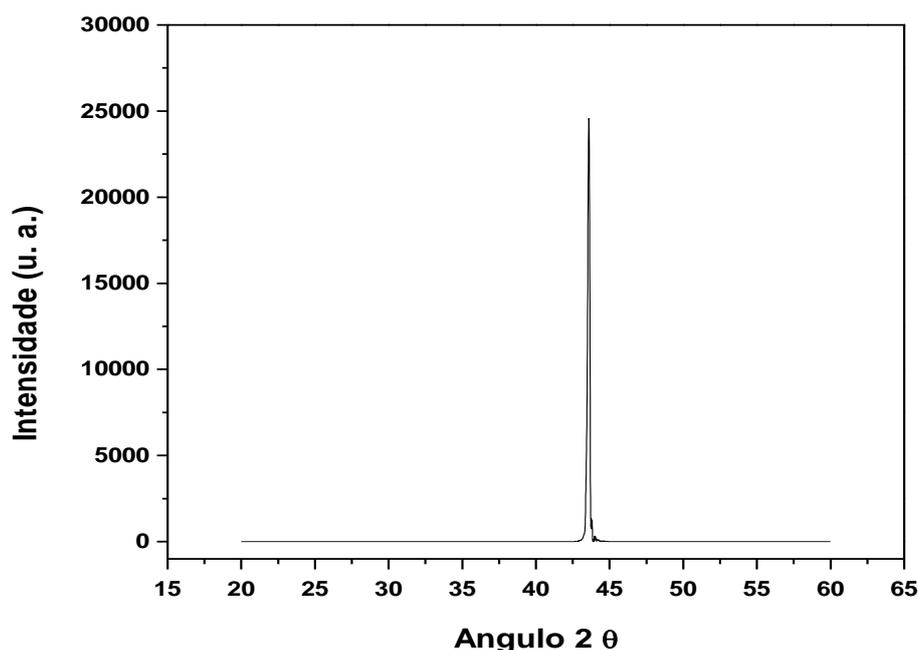


Figura 29 - Difratograma dos cristais de diamantes com cobertura cerâmica de TiC , após sinterização por prensagem a quente.

Os diamantes sem cobertura como recebido e aqueles prensados a quente atacados quimicamente apresentaram difratogramas, tal como ilustrados nas figuras 26 e 27, como também podemos comparar com os trabalhos de Jean-Baptiste Donnet(2000) et al e H.S. Li et al(2009). Não existem, portanto, indícios de fases residuais presentes, somente sendo observado o pico referente ao carbono, na fase diamante (após prensagem a quente).

A figura 28 referente ao diamante originalmente coberto por Ti, apresentou uma incidência menor na contagem do pico do diamante. Este elemento foi o único a ser identificado, assim como as amostras de diamante como fornecido pelo fabricante, antes e após prensagem a quente. Entretanto, pode ser observado um ruído ao longo de toda a varredura, mas sem incidência relevante nem identificável. Este resultado pode ser atribuído à impurezas agregadas na amostra.

O difratograma do diamante que originalmente era revestido por TiC (figura 29) mostrou um pico referente ao carbono de intensidade um pouco menor que os dos diamantes sem revestimento (atacado e sem ataque), porém maior que os diamantes originalmente revestidos com Ti. Não foram notados picos referentes a outras fases, bem como o ruído presente no difratograma da figura 28.

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

#### 4.4 Análise da grafitação das superfícies por espectroscopia Raman.

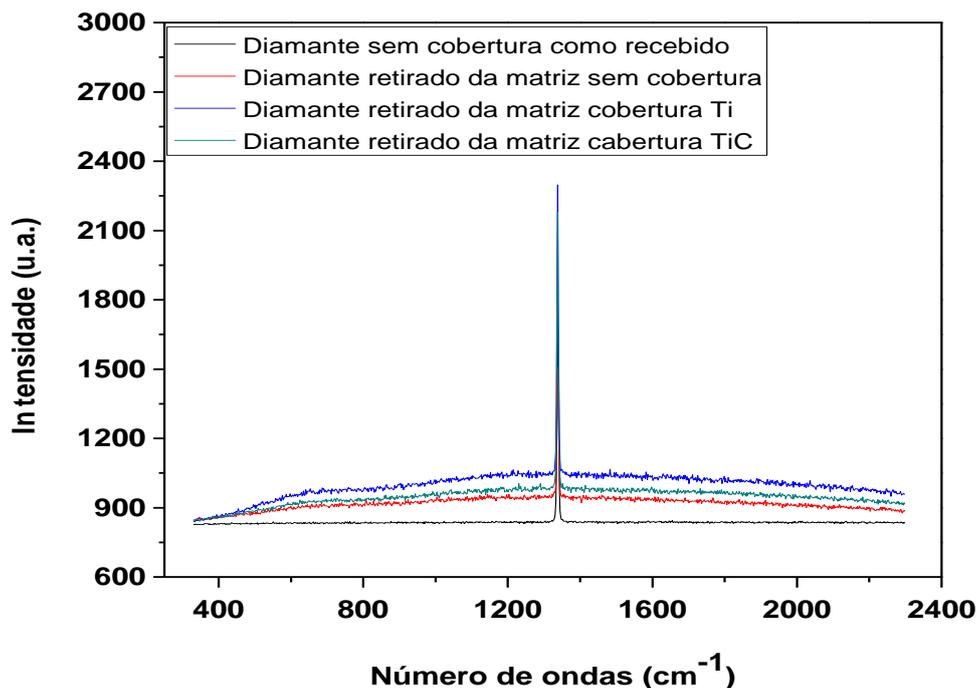


Figura 30 - Espectroscopia Raman das diferentes amostras de diamante.

O estudo do espectrograma Raman tem como objetivo identificar a presença de grafite transformado pela grafitação do diamante. Por esta razão foram selecionadas quatro diferentes amostras de diamante: uma amostra de diamante como recebida sem sofrer presagem a quente; diamante sem cobertura sinterizado com ferro por prensagem a quente e atacado quimicamente para liberação da matriz; diamante recoberto com Ti sinterizado com Fe por prensagem a quente e atacado quimicamente para liberação da matriz; diamante coberto com TiC sinterizado com Fe por prensagem a quente e atacado quimicamente para liberação da matriz.

Na figura 30 os espectrogramas revelam, para as quatro amostras, picos referentes ao diamante bem definidos e nada difusos com um número de onda

equivalente a  $1338\text{ cm}^{-1}$  que pode ser comparado com os trabalhos de H.S. Li *et al* (2009) onde apresenta que os cristais de diamantes em condições normais tem picos equivalentes a este trabalho. Em comparação com a amostra controle de diamante como recebida, todas as amostras revelaram distorções no restante do espectrograma na forma de uma elevação do patamar ao redor do pico do diamante. Este comportamento se deve à presença de materiais metálicos que são resquícios dos tratamentos sofridos. Apesar de tais resquícios, não foi identificado nenhum vestígio de grafitação, a qual manifestaria pelo seu pico característico com número de onda equivalente a aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Uma única alteração pode ser observada por volta do número de onda equivalente a  $650\text{ cm}^{-1}$ , mas este não é identificado, e seguramente não se trata de grafite J.G. Zhao 2008.

Isto também pode ser verificado nas figuras 31 à 71 onde as amostras dos diamantes foram analisadas por espectroscopia Raman em seus respectivos pontos e varredura ao redor de alguns pontos dos cristais de diamante, visualizados por microscópio ótico acoplado ao espectrômetro Raman.

Nas figuras 31 e 32 foi realizada a microscopia Raman para análise pontual e de varredura.

Nas figuras de 33 à 36 foi analisado por espectroscopia Raman um diamante como recebido, neste pode se notar um único pico distinto de diamante no ponto  $1338\text{ cm}^{-1}$ , bem definido e nada difuso. Este pico pode ser utilizado para análises dos pontos distintos das outras amostras, sendo de diamantes sem cobertura, diamante com cobertura de Ti e diamante com cobertura de TiC. Todos estes diamantes foram atacados e depois purificados para a retirada dos diamantes das matrizes de Fe para serem analisados se ocorreu ou não a presença de grafitação nos mesmos. Para comprovação plotou-se um novo gráfico com todos os picos das amostras analisadas para notar realmente se eles estão no ponto referido (figura 37).

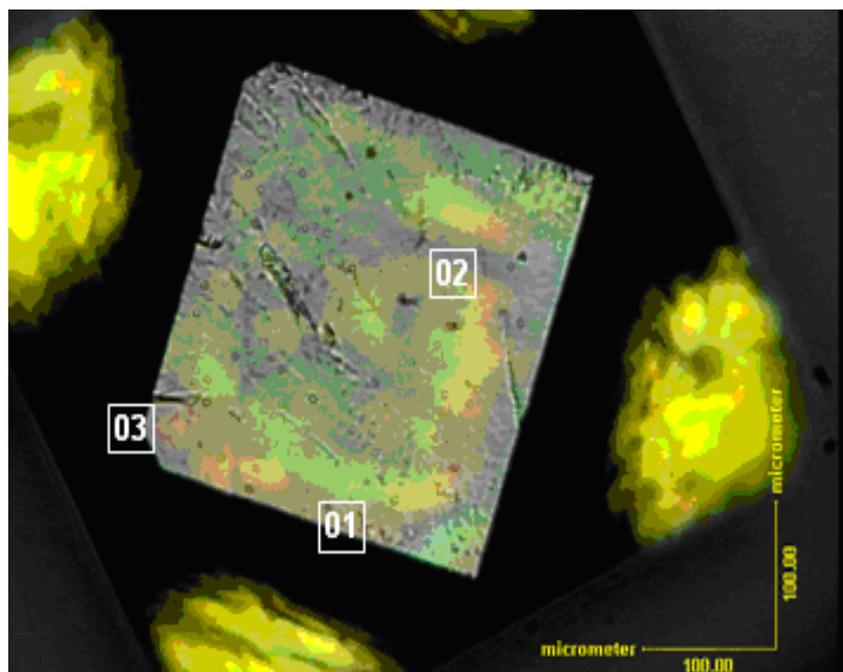


Figura 31 - Pontos 01, 02 e 03 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foram realizadas Espectroscopia Raman.

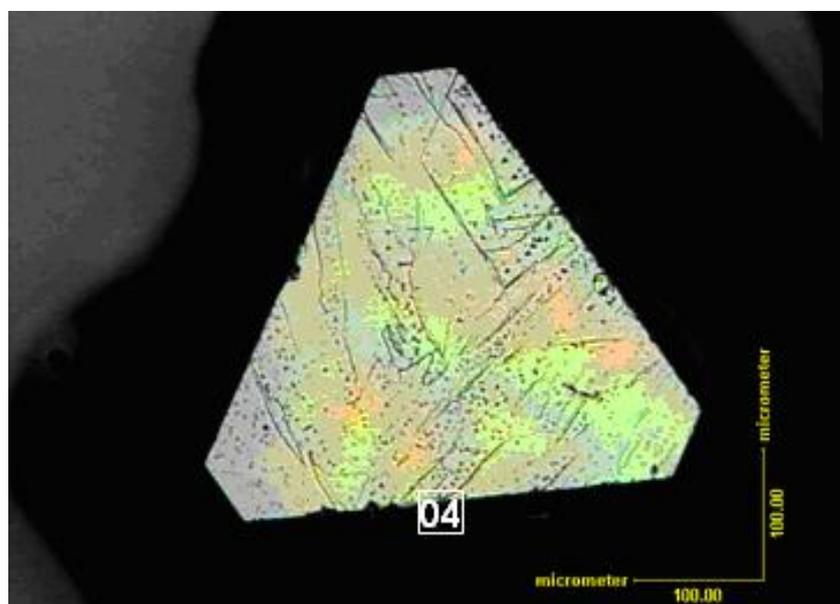


Figura 32 - Ponto 04 no diamante sem cobertura como fornecido pelo fabricante onde foi realizada Espectroscopia Raman.

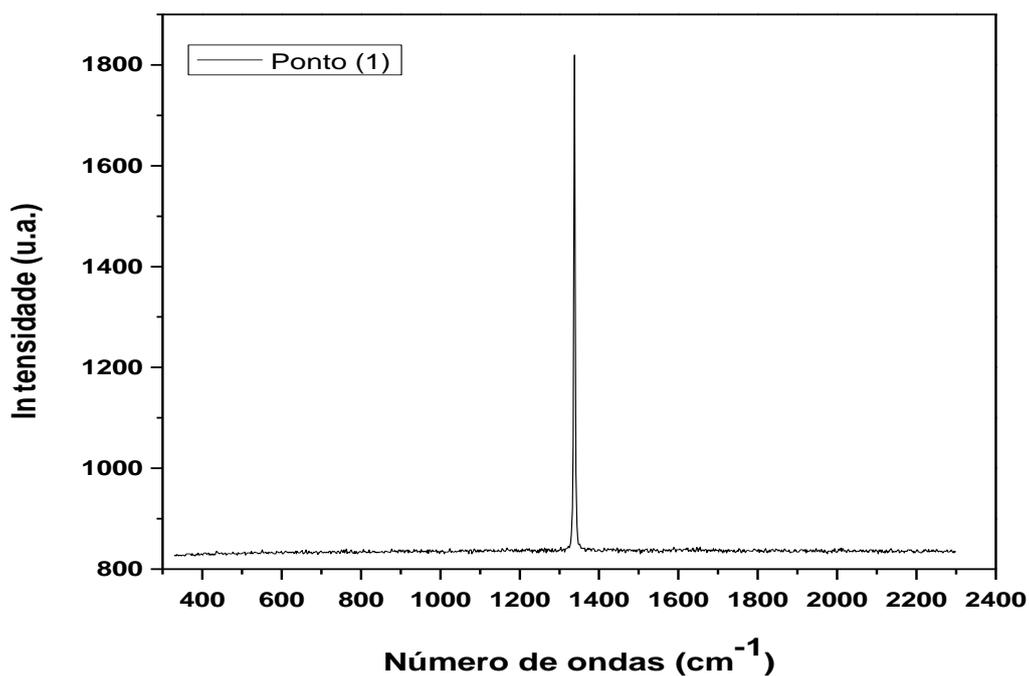


Figura 33 - Espectroscopia Raman do ponto 1 na amostra de diamante como recebida.

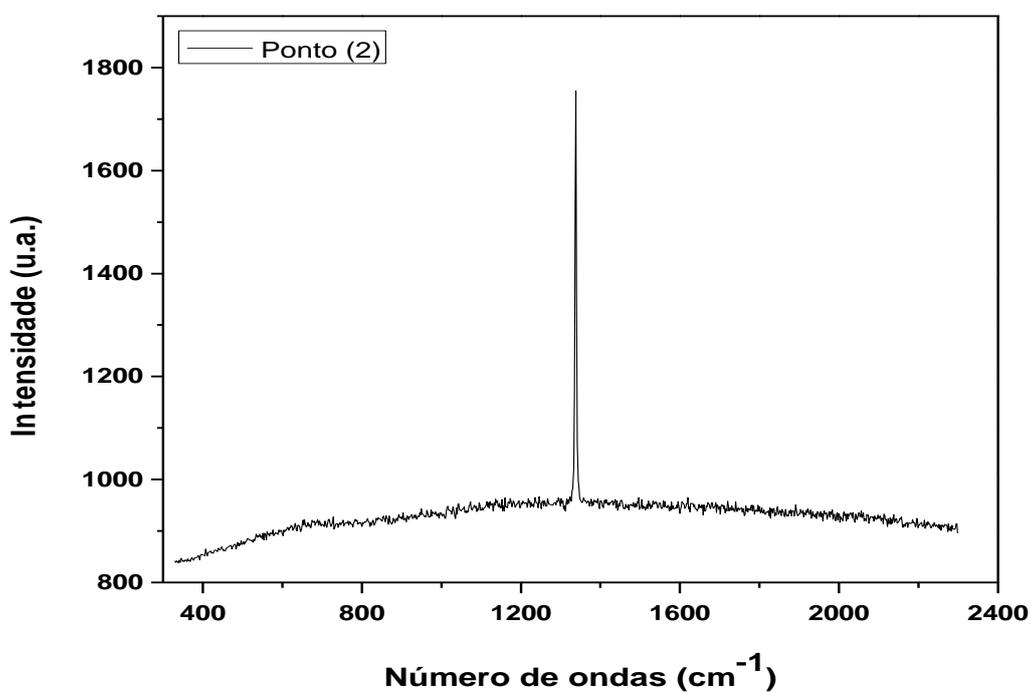


Figura 34 - Espectroscopia Raman do ponto 2 na amostra de diamante como recebida.

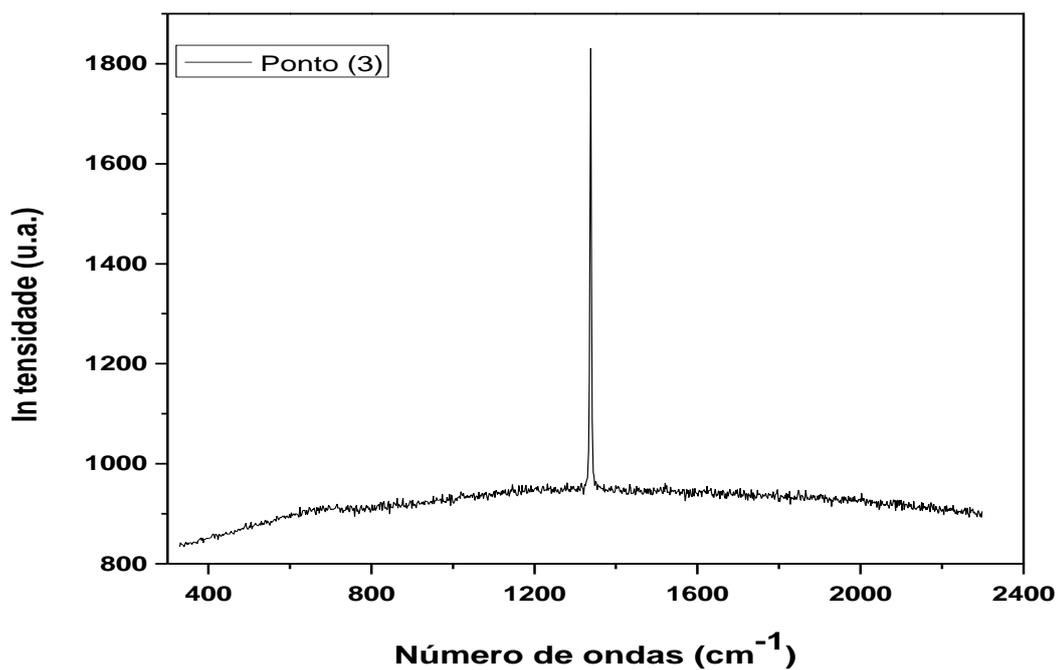


Figura 35 - Espectroscopia Raman do ponto 3 na amostra de diamante como recebida.

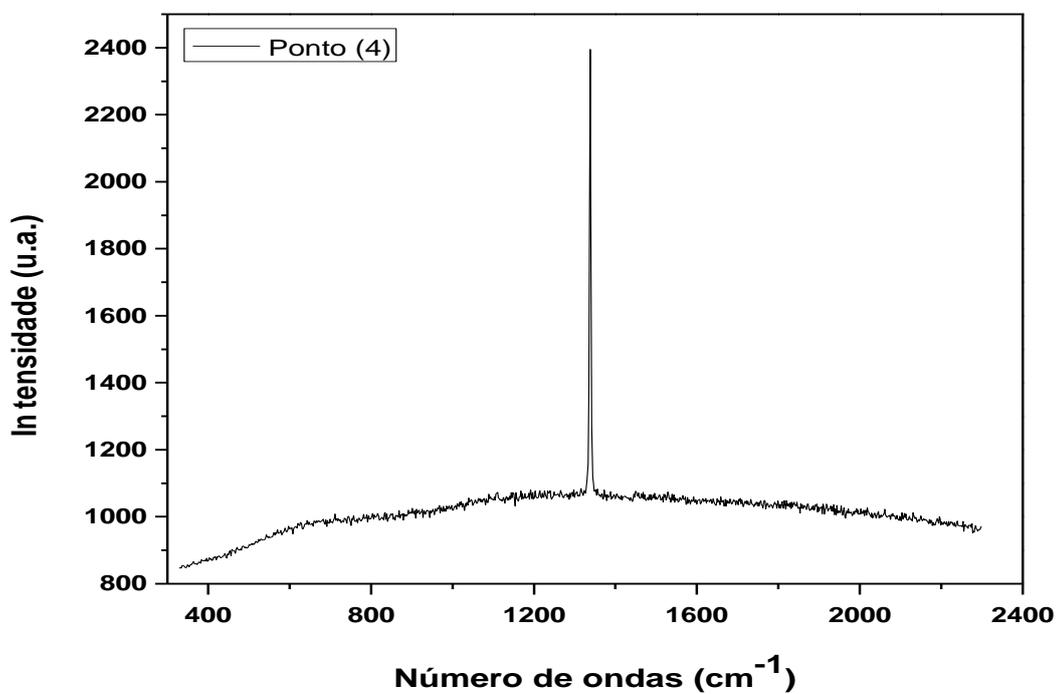


Figura 36 - Espectroscopia Raman do ponto 4 na amostra de diamante como recebida.

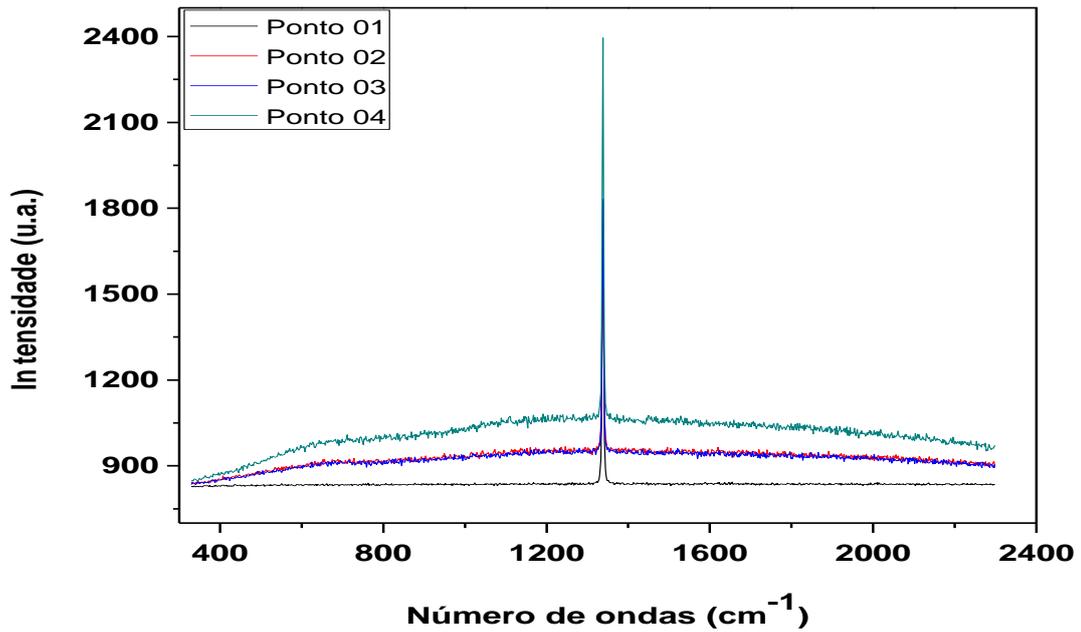


Figura 37 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos na amostra de diamante como fornecido pelo fabricante.

Pode se notar também que na análise de varredura de microscopia Raman ao redor do ponto 1 não ocorreu nenhum tipo de grafitação (figura 38).

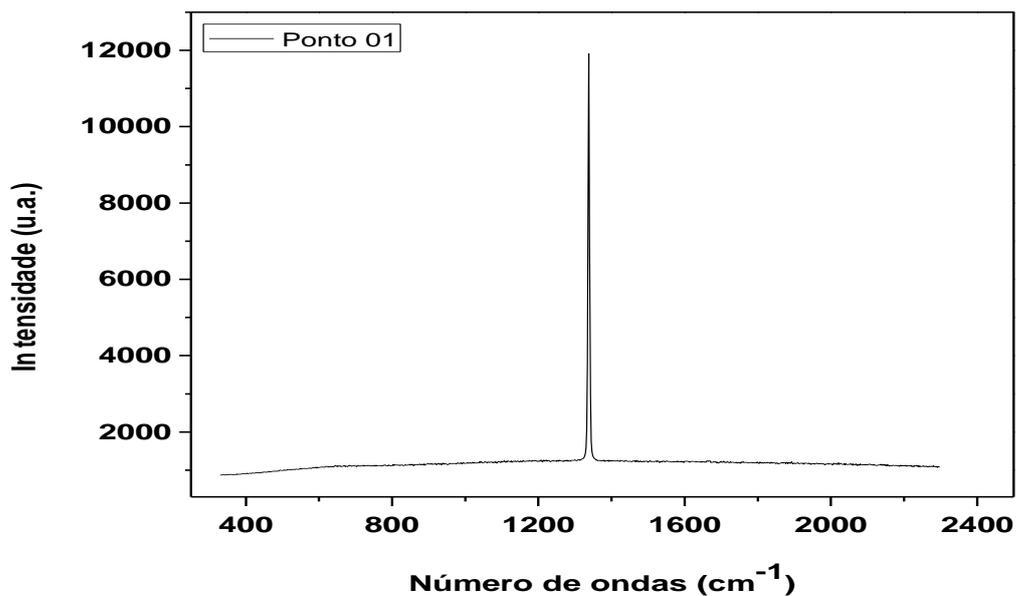


Figura 38 - Varredura aleatória em um raio de 100 micrometros em torno do ponto 01 do diamante como entregue pelo fabricante e sem cobertura.

Nas figuras 39 e 40 mostram onde foi realizada a microscopia Raman para análise pontual e de varredura.

Nas figuras de 41 à 43 pode se notar que não ocorreu nenhum tipo de grafitação nos cristais de diamante sem cobertura e prensados a quente, mas nos gráficos observa-se provavelmente que as irregularidades na superfície dos diamantes, podem ser promovidas pelo ataque químico, para a remoção de ferro. Isto pode ser confirmado na figura 44 onde todos os picos estão superpostos.

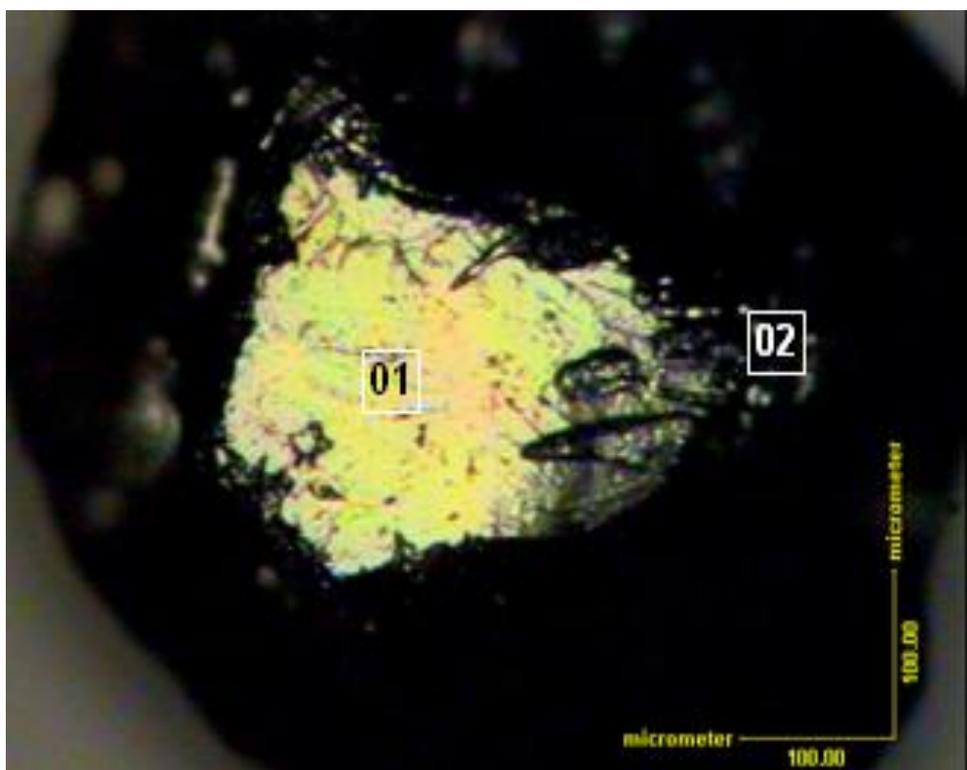


Figura 39 - Pontos 01 e 02 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

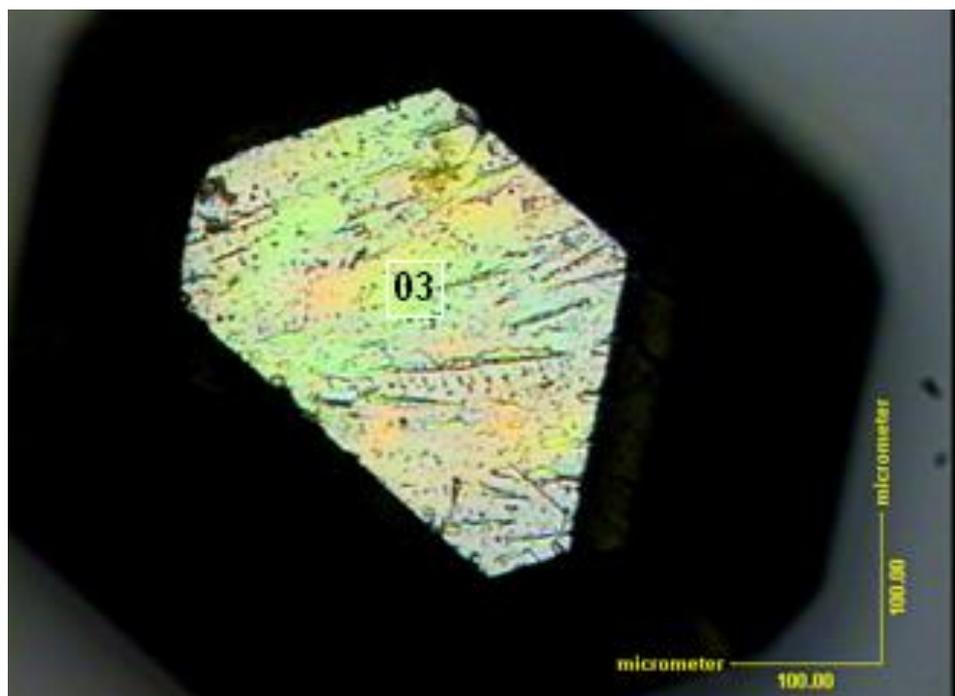


Figura 40 - Ponto 03 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente e sem cobertura.

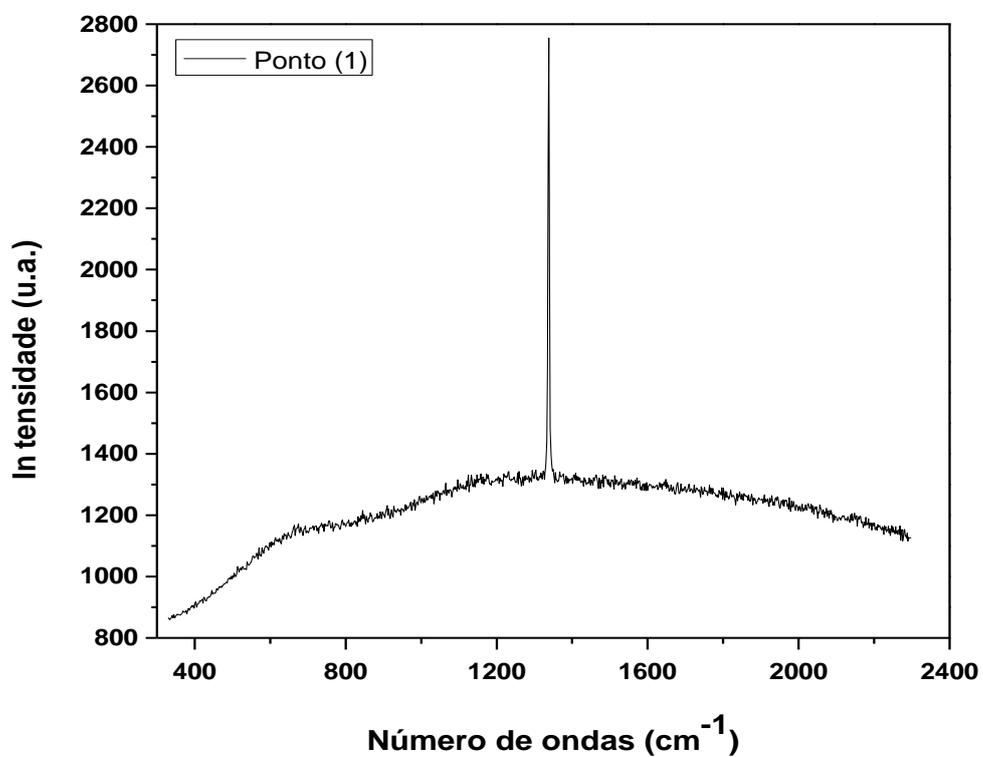


Figura 41 - Espectroscopia Raman do ponto 1 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

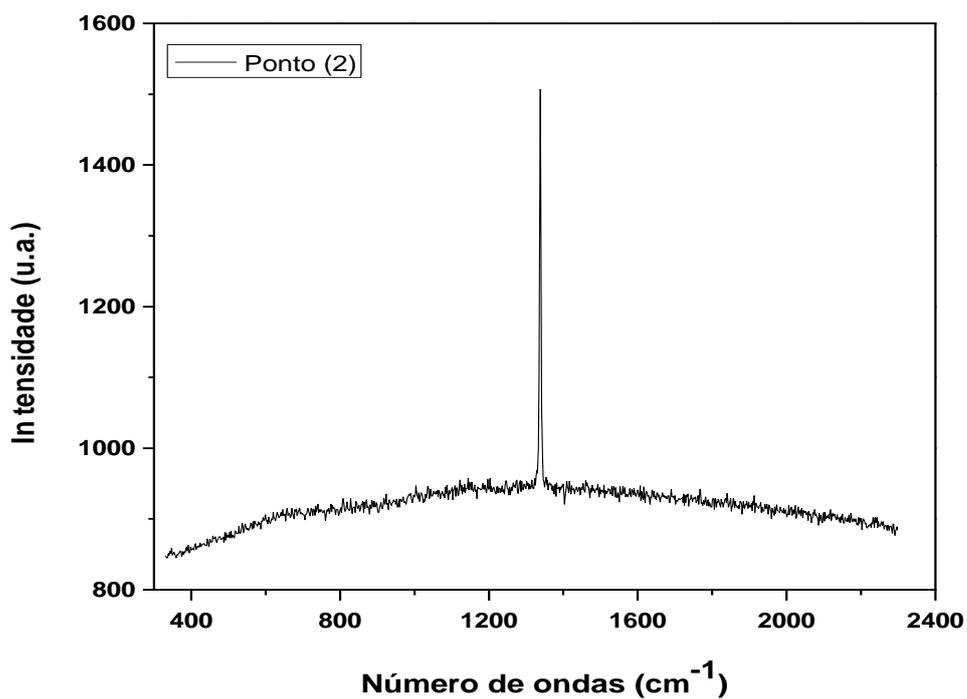


Figura 42 - Espectroscopia Raman do ponto 2 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

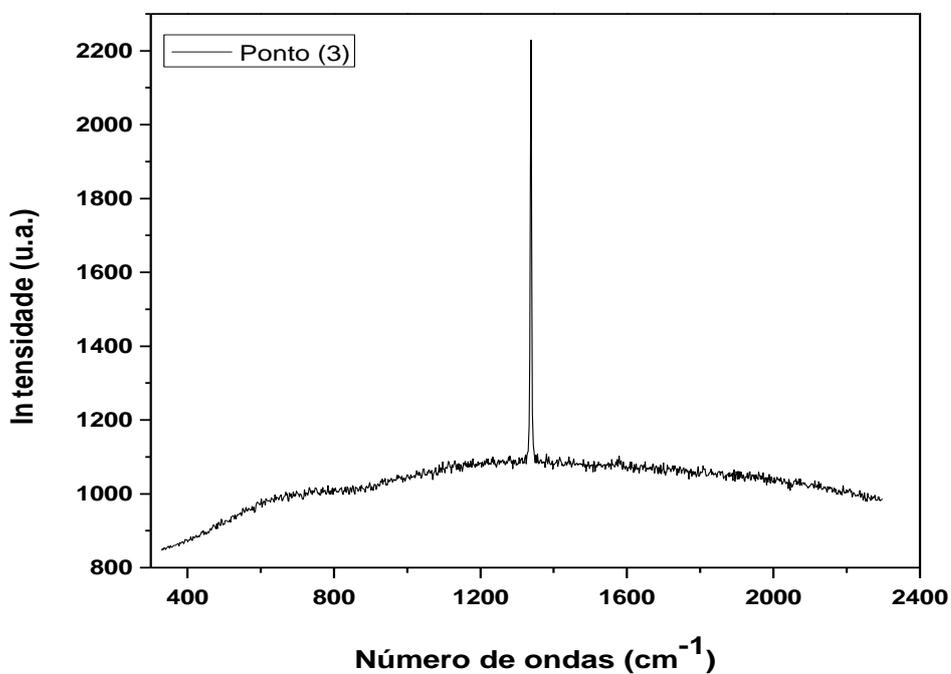


Figura 43 - Espectroscopia Raman do ponto 3 da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

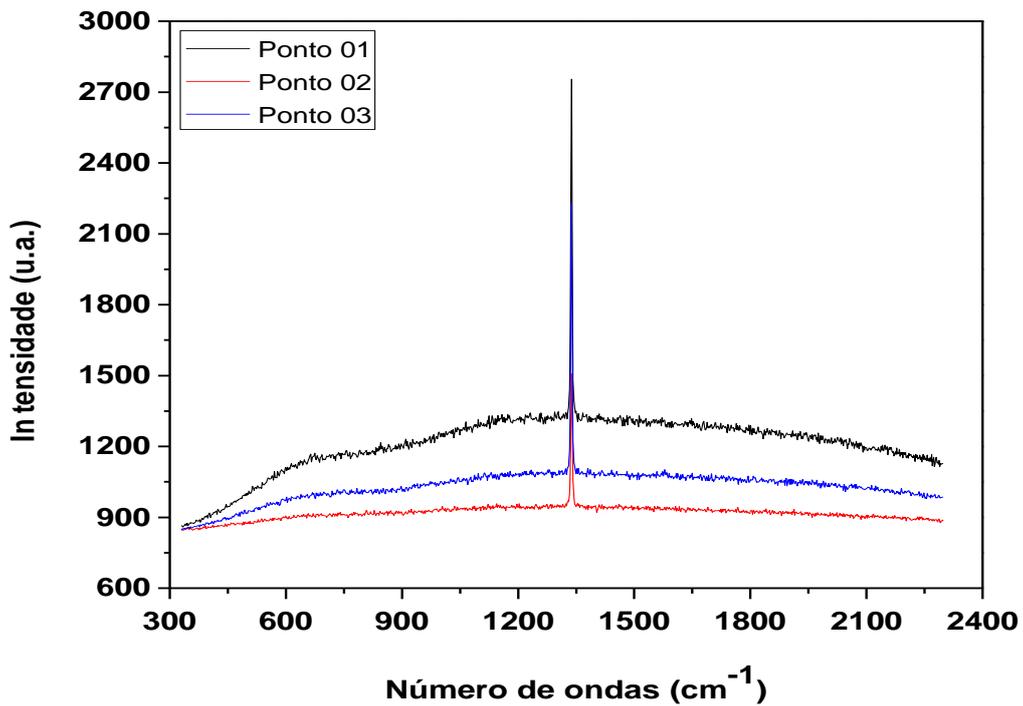


Figura 44 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos da amostra prensada a quente de diamante e sem cobertura.

Nas figuras 45 à 47 realizando uma varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 e 03 em diamante prensados a quente e sem cobertura que mostra também que não ocorreu nenhum tipo de grafitação e como discutido anteriormente as oscilações apresentadas são decorrentes de ataque químico para retirada do diamante da matriz de ferro.

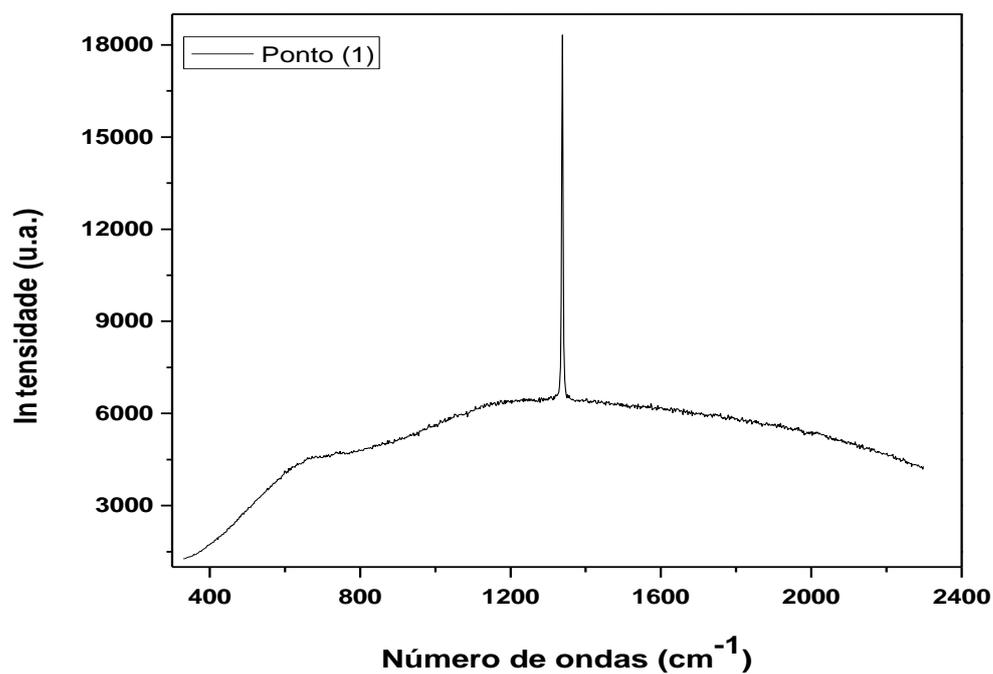


Figura 45 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 em diamante prensado a quente e sem cobertura.

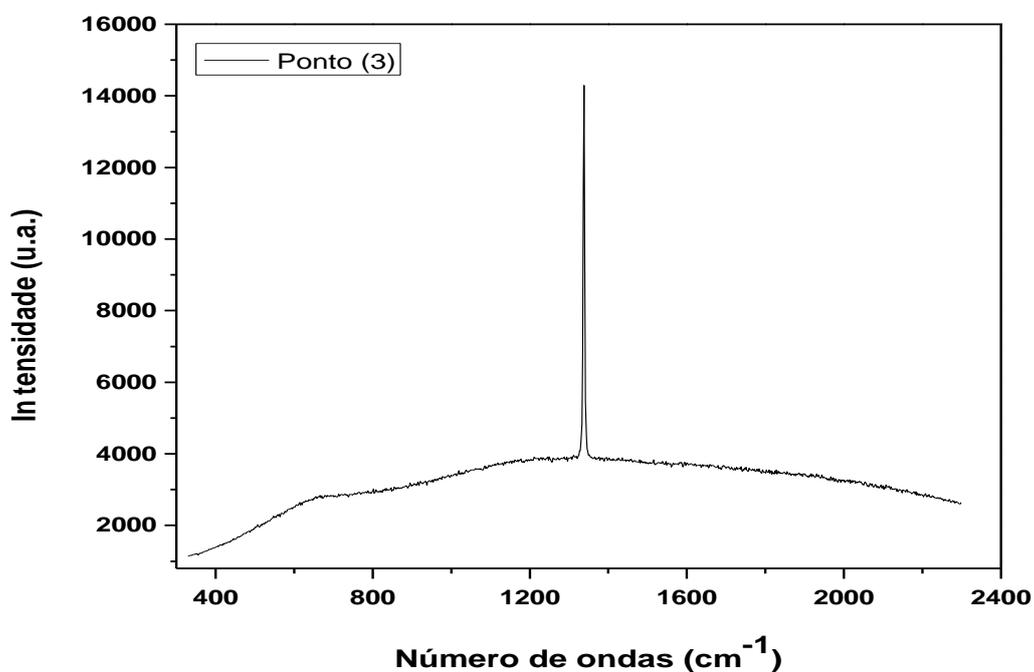


Figura 46 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 03 em diamante prensados a quente e sem cobertura.

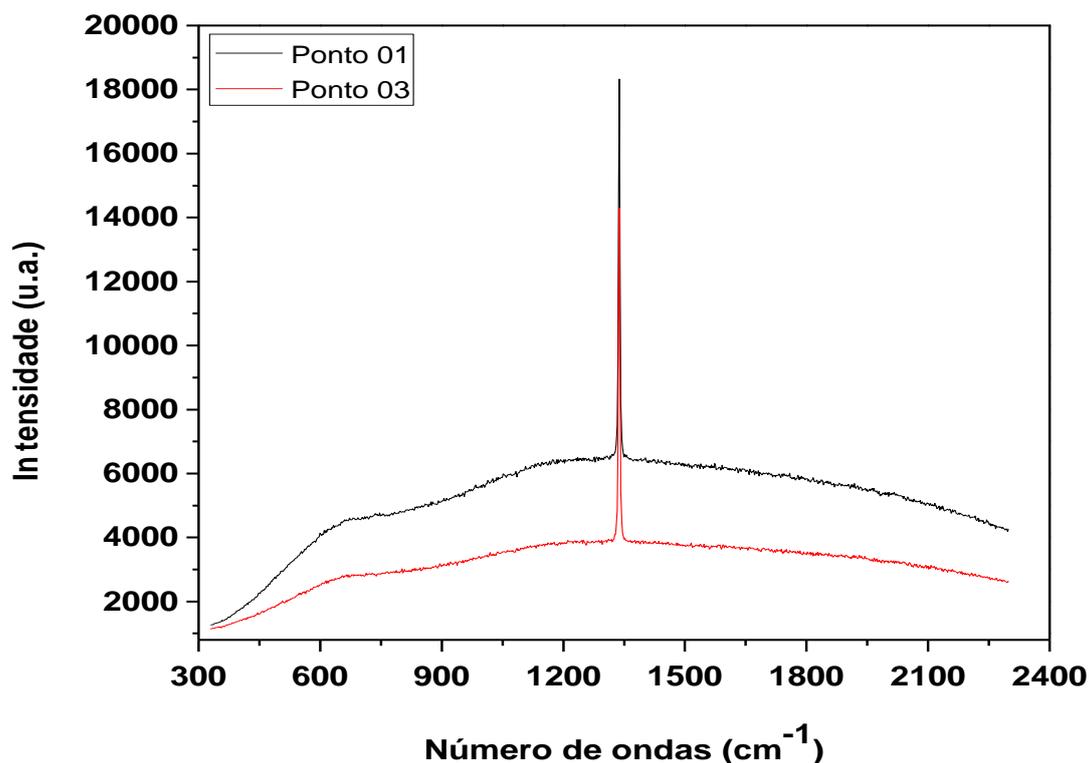


Figura 47 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 e 03 em diamante prensado a quente e sem cobertura.

Nas figuras de 48 e 49 observa-se um pequeno grau de grafitação no cristal de diamante com cobertura de Titânio nos pontos 2 e 3, pode ser melhor visualizado nas figuras 52 à 54 estes picos de grafitação, mais a presença desta grafitação não se deve ao ferro como agente catalítico e sim como um defeito do cristal fornecido pelo fabricante onde desta forma pode se notar que todas as faces do diamante estão intactas e pontiagudas mostrando que o grau de grafitação encontrado não teve relação com o ferro como matriz ligante para esta amostra. Outro ponto muito importante é o tempo e a temperatura utilizada para fabricação das amostras por prensagem a quente que foi de respectivamente 3 minutos e 900° C tendo em vista que este tempo e esta temperatura não promovem grafitação de acordo com Qiao et al 2006, Xu et al 2002, Leyssale et al 2008, Bródka et al. Pode-se notar também nas figuras 48 e 49 no ponto 2 que neste referido ponto não ocorreu grafitação podendo assim confirmar que a grafitação ocorrida no ponto 3 pode ter ocorrido na síntese. Observa-se que nos demais gráficos das figuras 55, 56 e 57 também não foi comprovado nenhum tipo de grafitação. O ponto 2 é vizinho

ao ponto 3 e não teve grafitação, portanto a grafitação é leve. Não deve-se à prensagem a quente, pois os diamantes sem cobertura não apresentaram qualquer tipo de grafitação, e esta foi a matriz que apresentou melhor resultado de resistência a abrasão.

Na varredura geral raman do pontos 01 e 04 nas figuras de 58 à 60 não há nenhum tipo de grafitação.

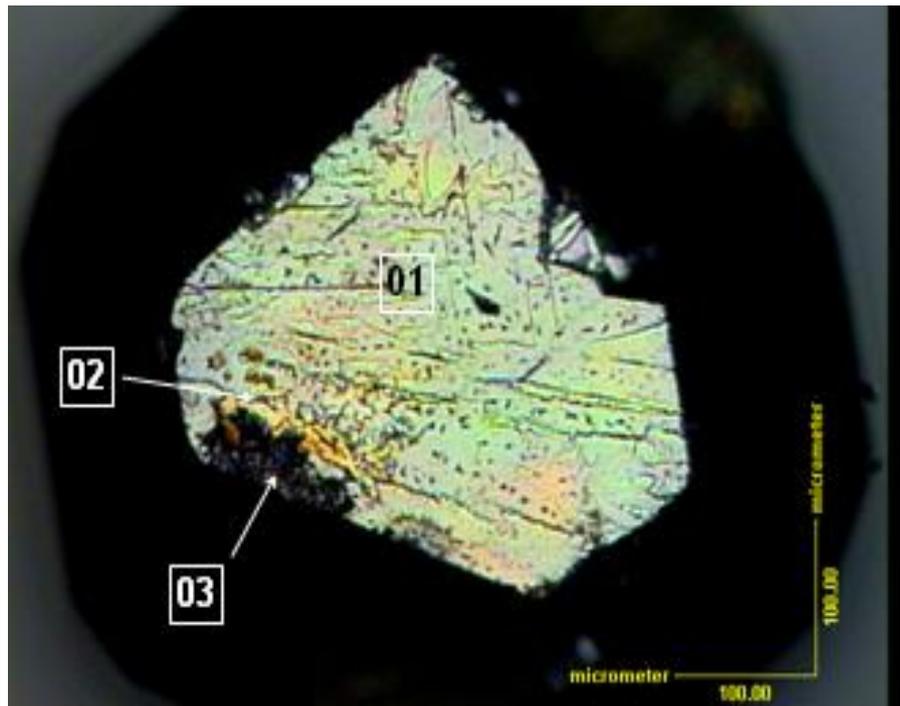


Figura 48 - Pontos 01, 02 e 03 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

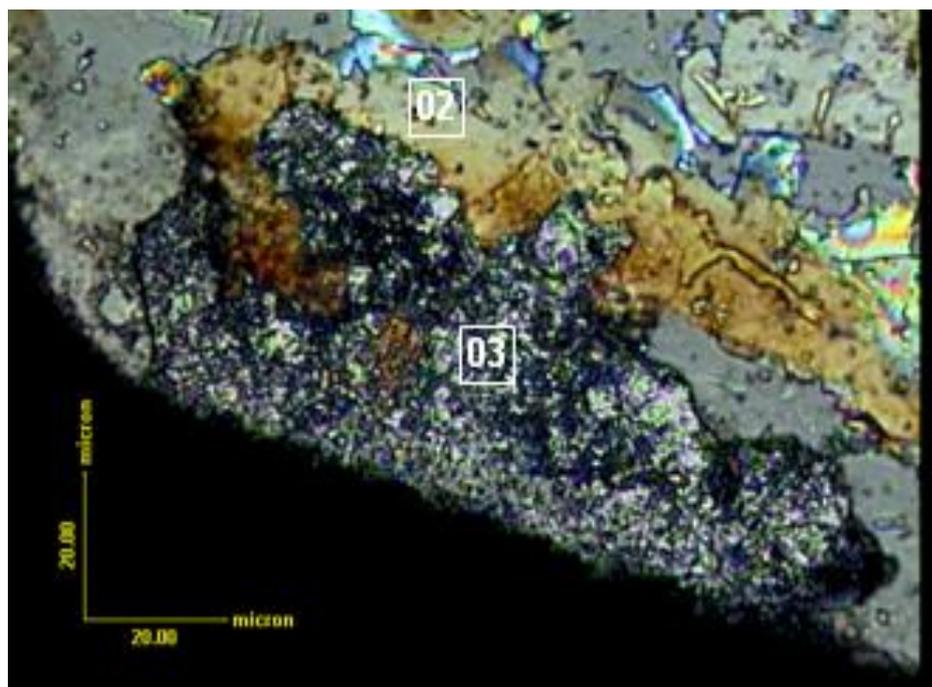


Figura 49 - Ampliação dos pontos 02 e 03 onde pode ter ocorrido grafitação na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

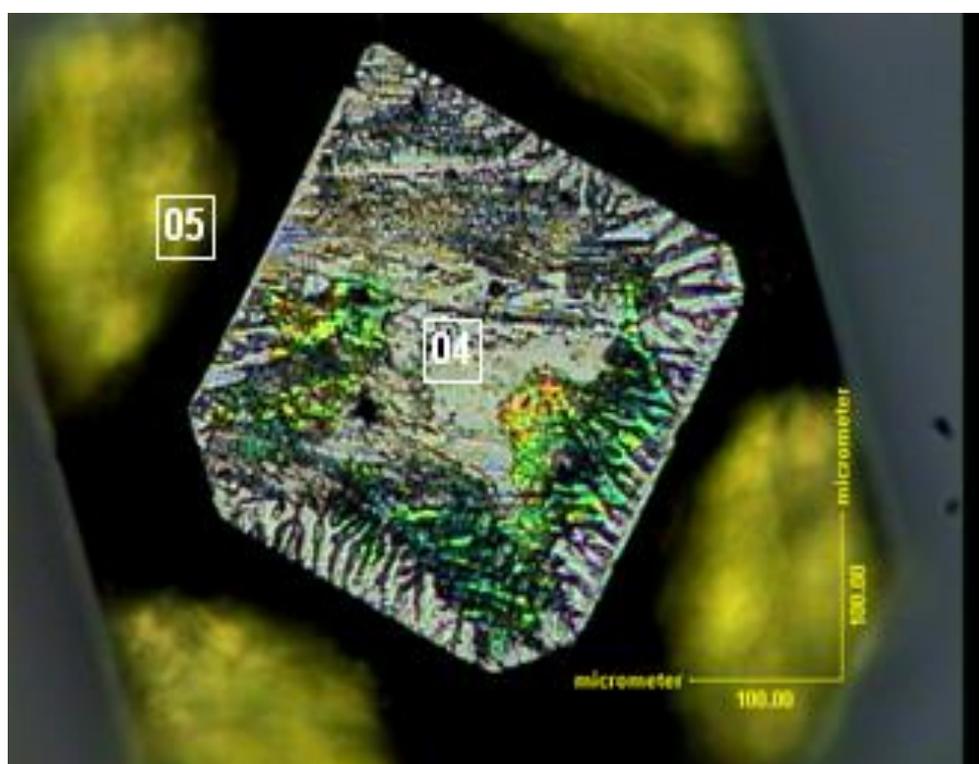


Figura 50 - Pontos 04 e 05 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

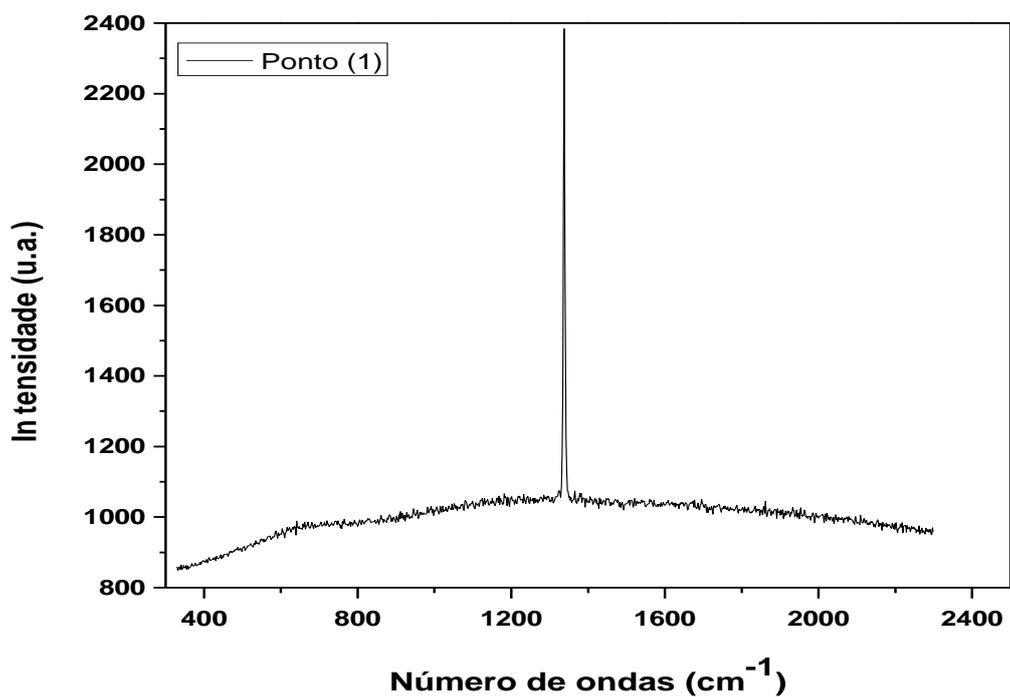


Figura 51 - Espectroscopia Raman do ponto 1 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

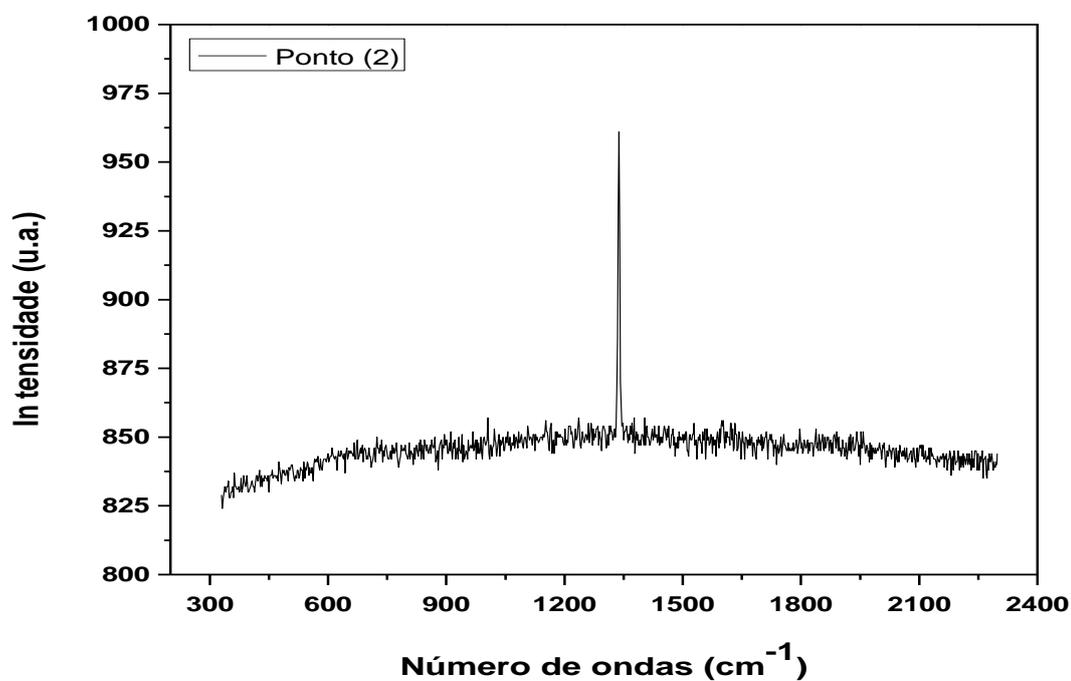


Figura 52 - Espectroscopia Raman do ponto 2, com um maior almento da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

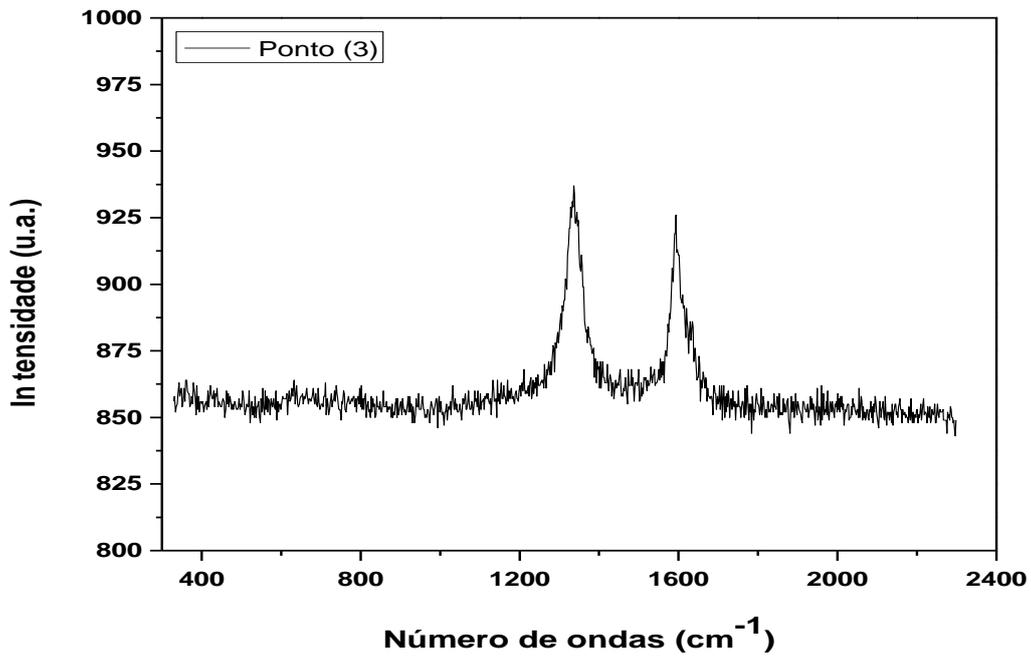


Figura 53 - Espectroscopia Raman do ponto 3, com um maior aumento da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

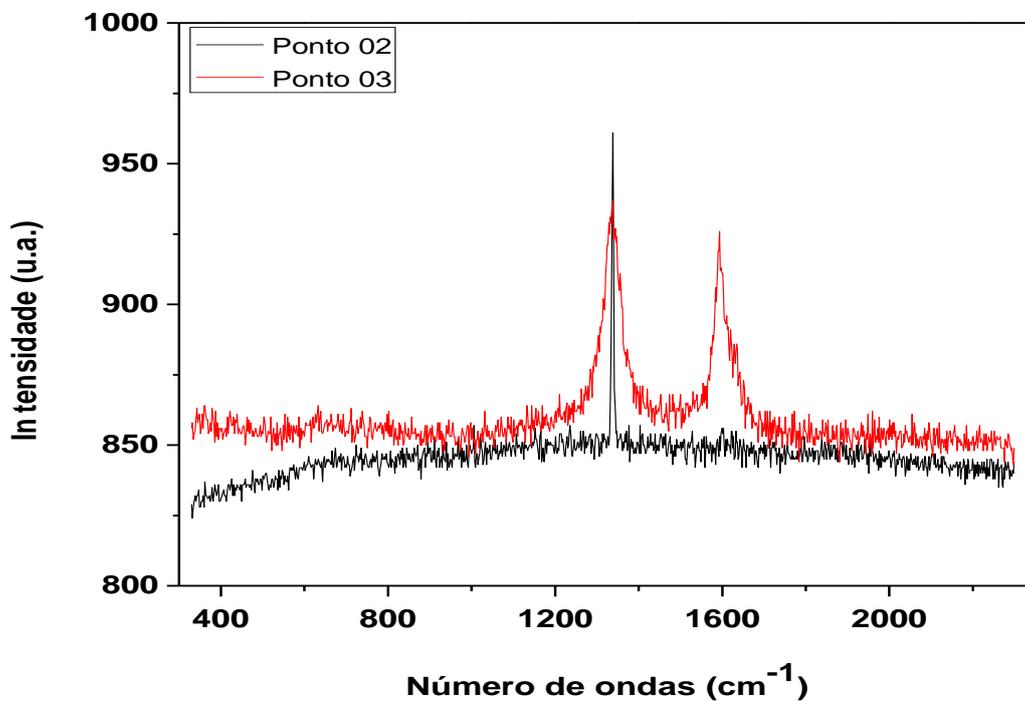


Figura 54 - Ampliação dos espectros dos pontos 02 (aquisição em 1s) e 03 (aquisição em 10s) da amostra prensada a quente de diamante com cobertura Ti.

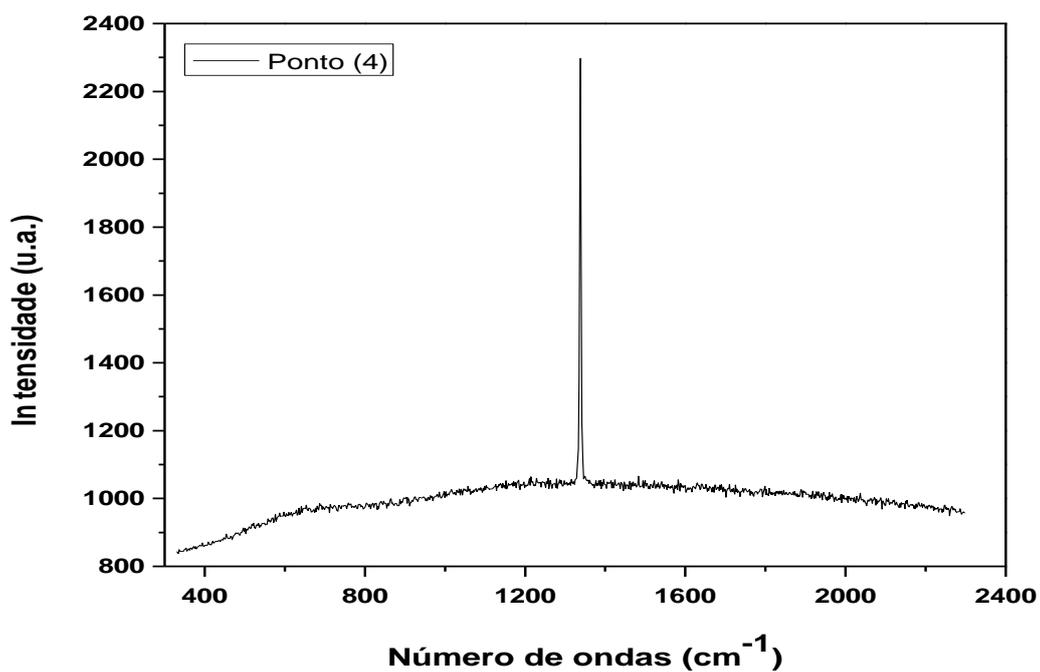


Figura 55 - Espectroscopia Raman do ponto 4 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

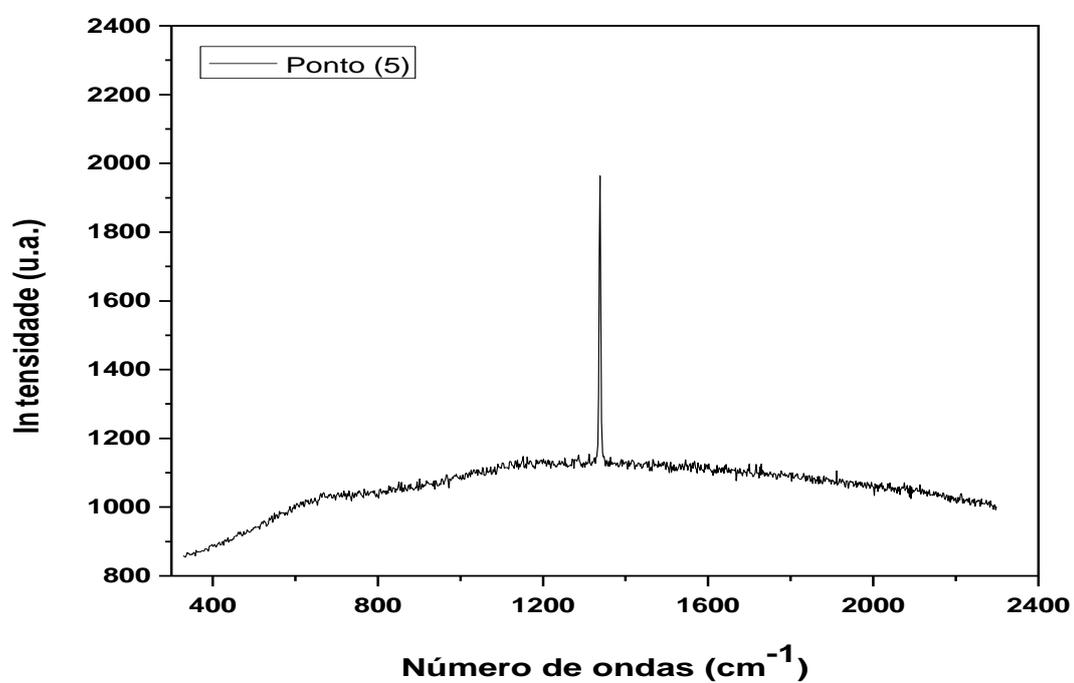
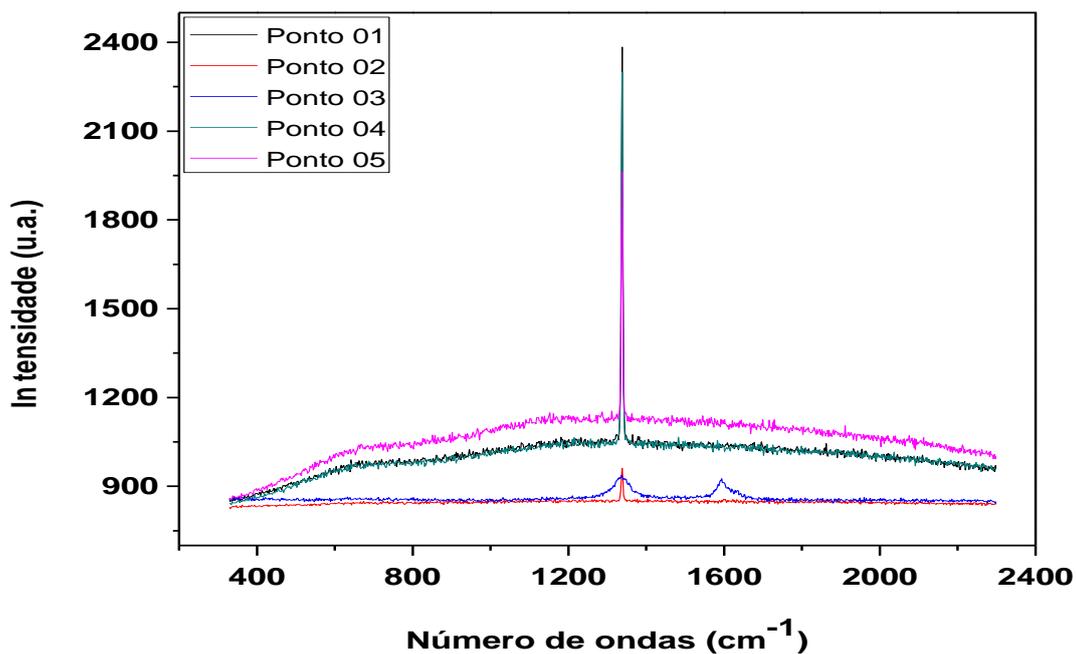
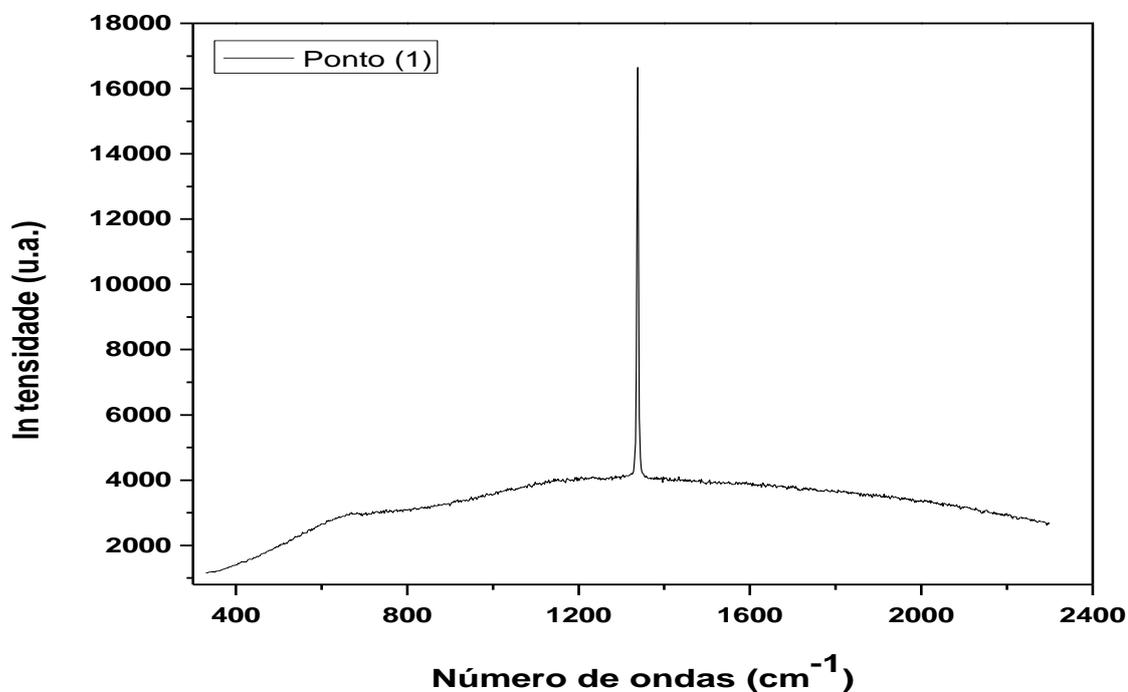


Figura 56 - Espectroscopia Raman do ponto 5 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.



Firura 57 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.



Firura 58 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

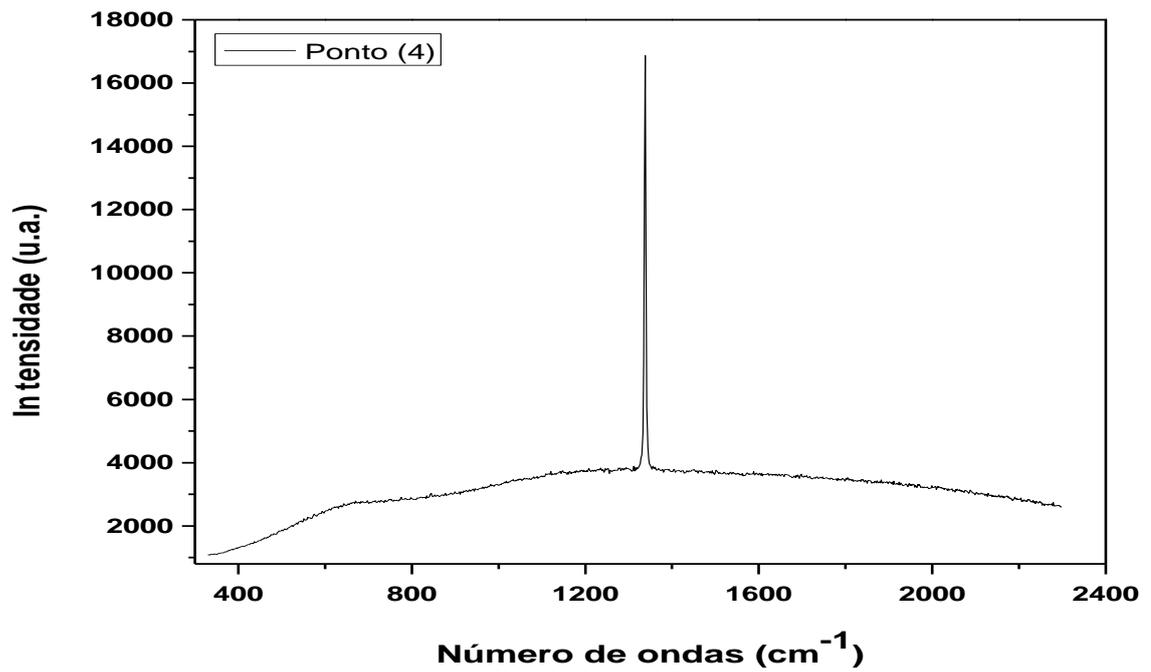


Figura 59 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 04 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

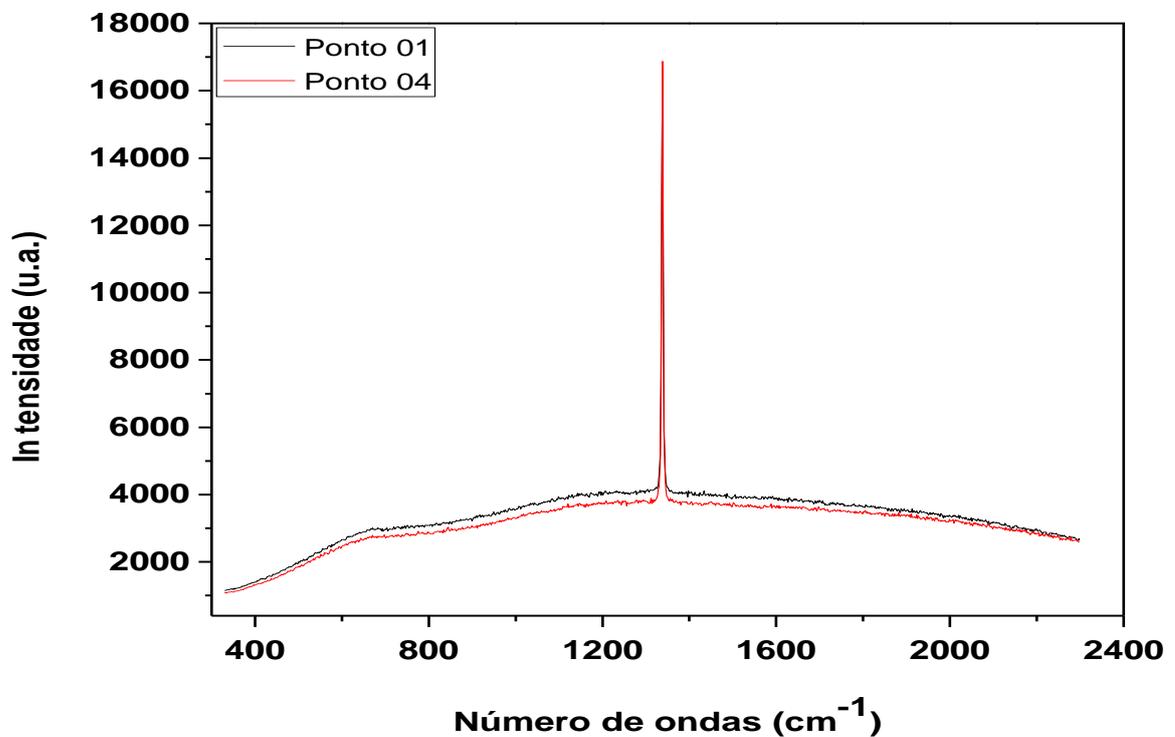


Figura 60 - Varredura aleatória em um raio de 70 mm em torno do ponto 01 e 04 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de Ti.

Nas figuras de 61 à 69 nota-se que não ocorreu nenhum tipo de grafitização nos cristais de diamante com cobertura de TiC prensados a quente, mas nos gráficos observa-se provavelmente que as irregularidades na superfície dos diamantes, podem ter sido promovidas pelo ataque químico, para a remoção de ferro e da cobertura de TiC. Isto pode ser confirmado na figura 69 onde todos os picos estão superpostos. Na figura 63 existem algumas irregularidades na superfície do cristal de diamante, mas estas se devem ao ataque químico.

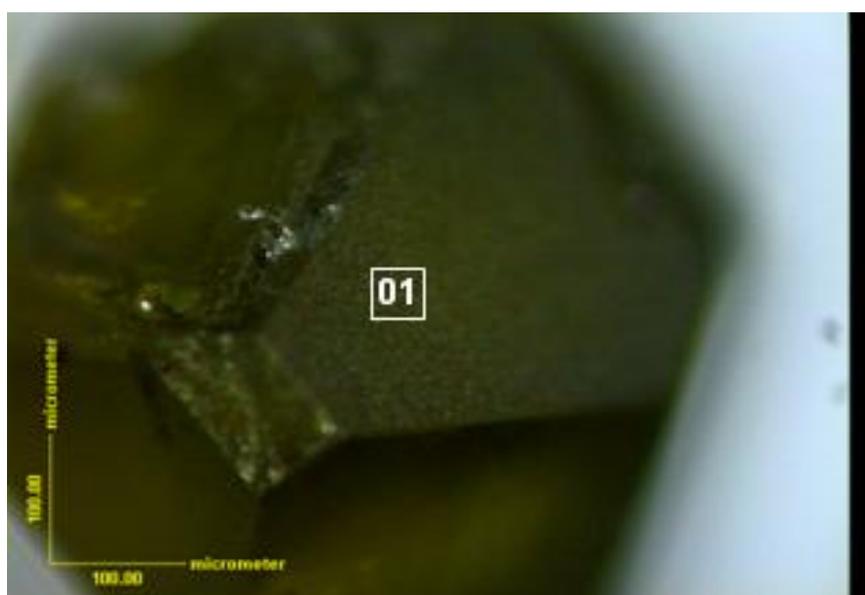


Figura 61 - Ponto 01 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

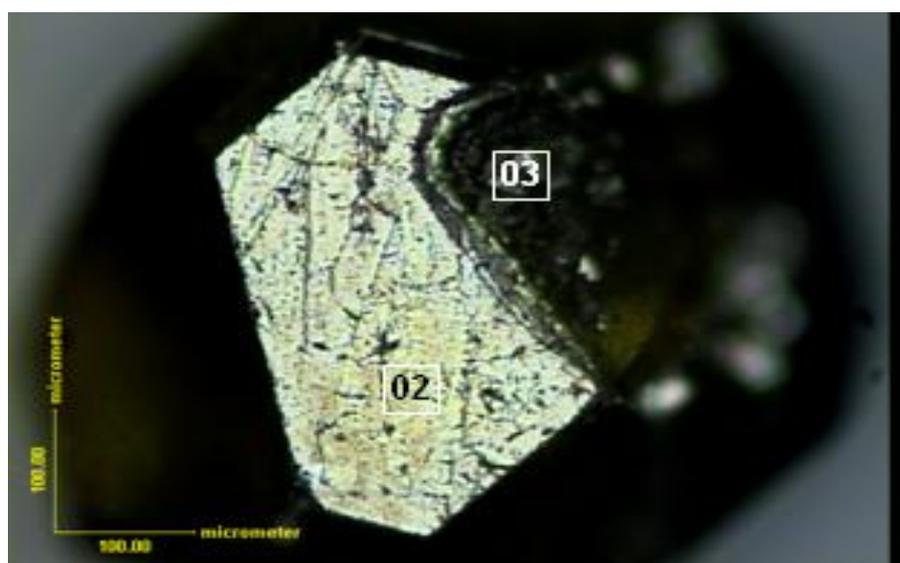


Figura 62 - Pontos 02 e 03 da Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

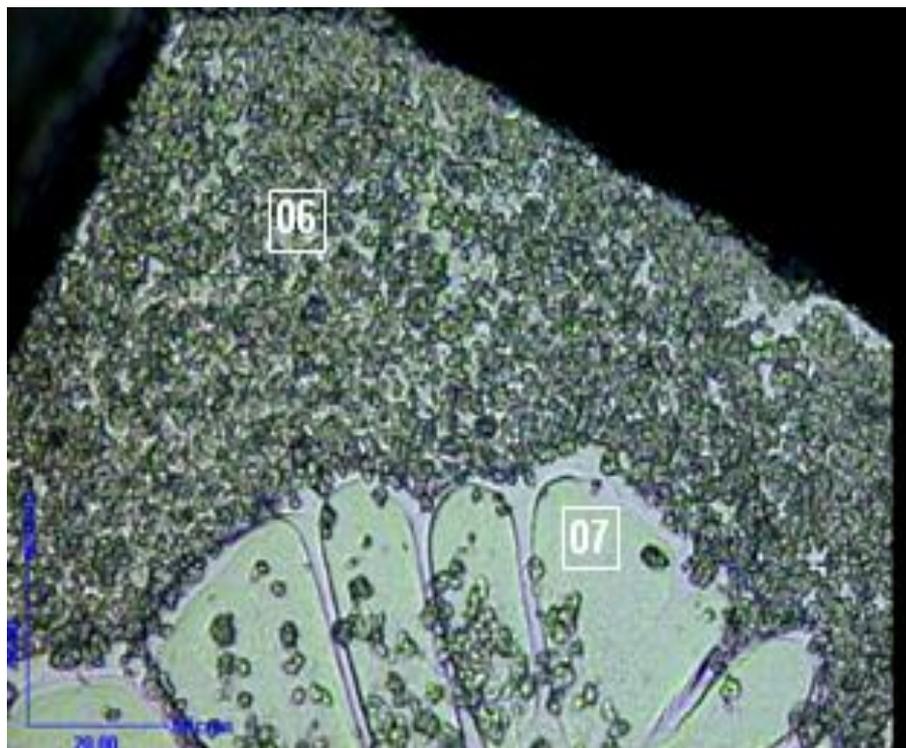


Figura 63 - Ponto 06 e 07 de Espectroscopia Raman na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

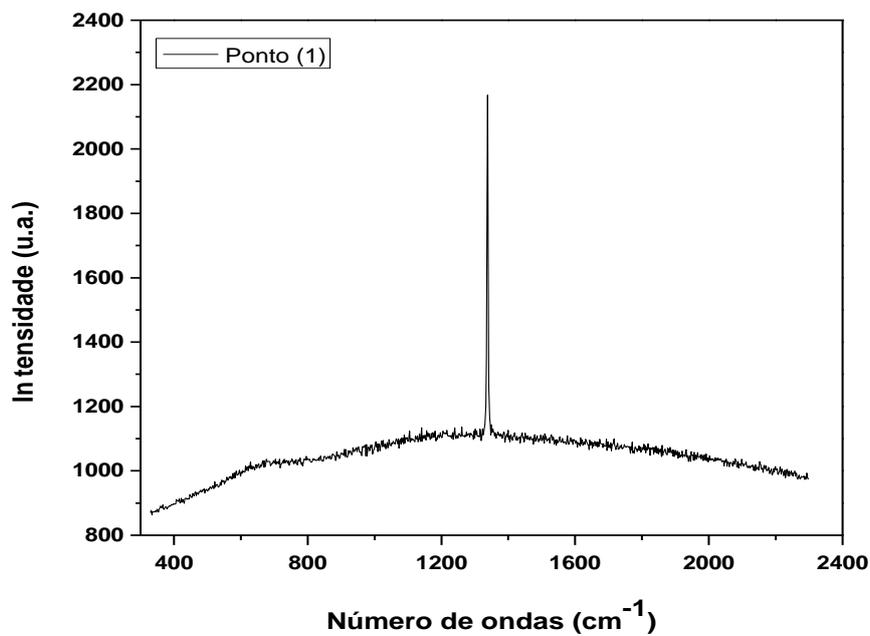


Figura 64 - Espectroscopia Raman do ponto 1 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

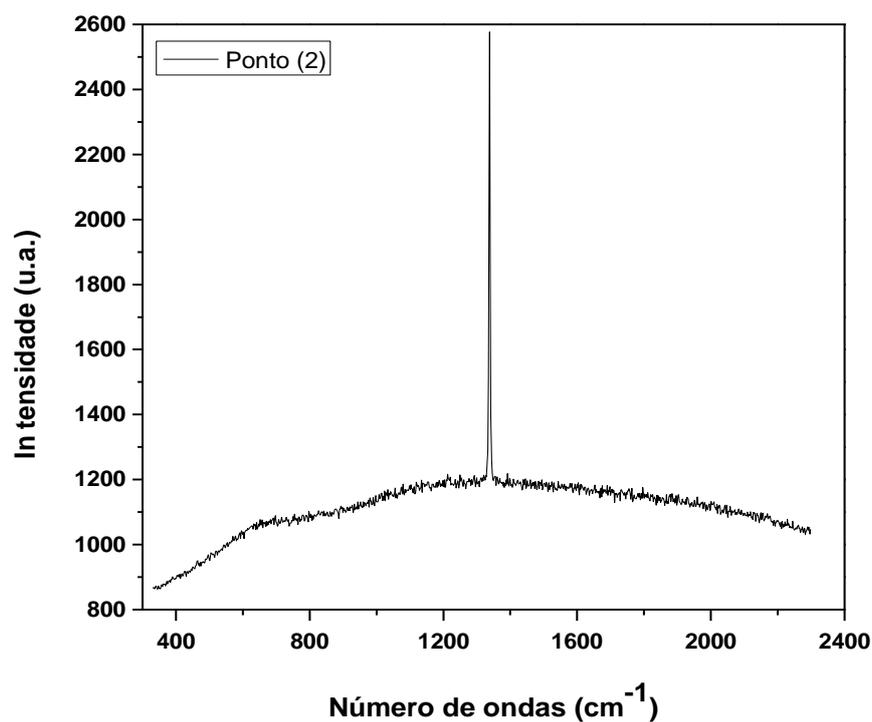


Figura 65 - Espectroscopia Raman dos ponto 2 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

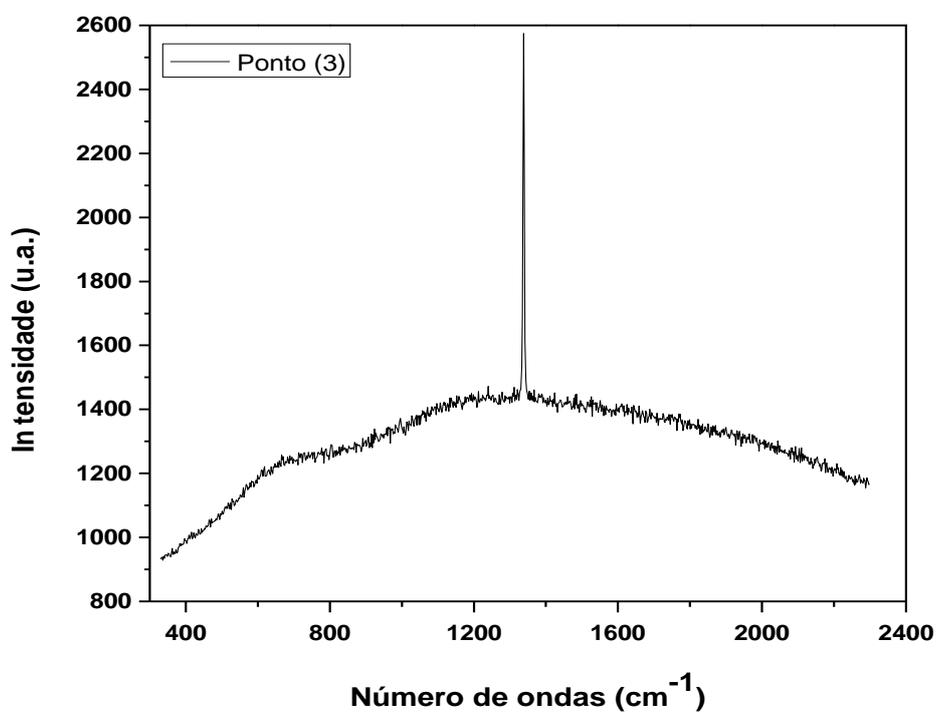


Figura 66 - Espectroscopia Raman do ponto 3 da amostra prensada a quente de diamantes com cobertura Ti.

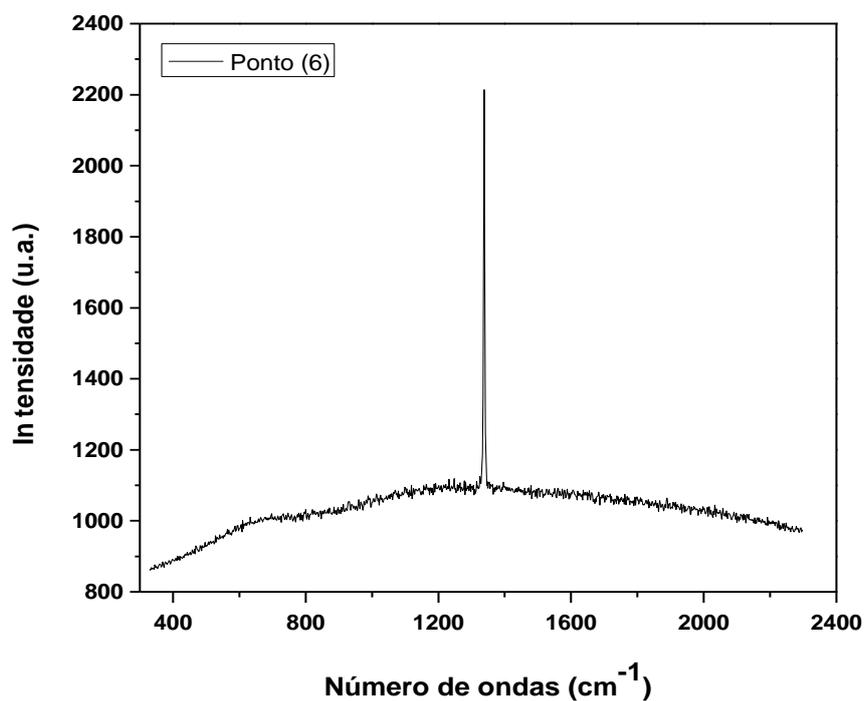


Figura 67 - Espectroscopia Raman do ponto 6 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

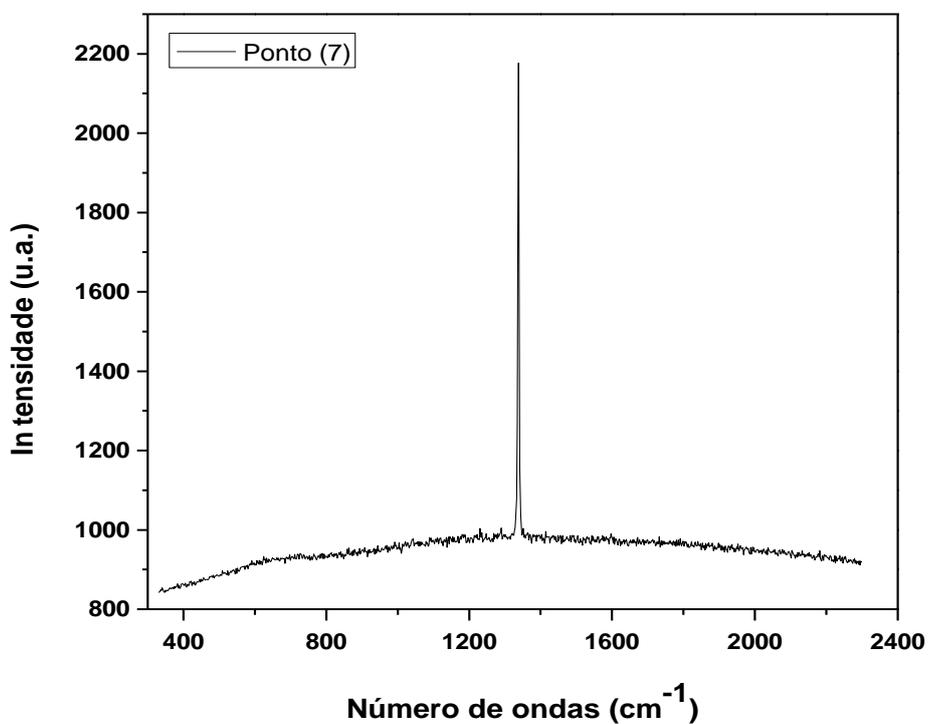


Figura 68 - Espectroscopia Raman do ponto 7 na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

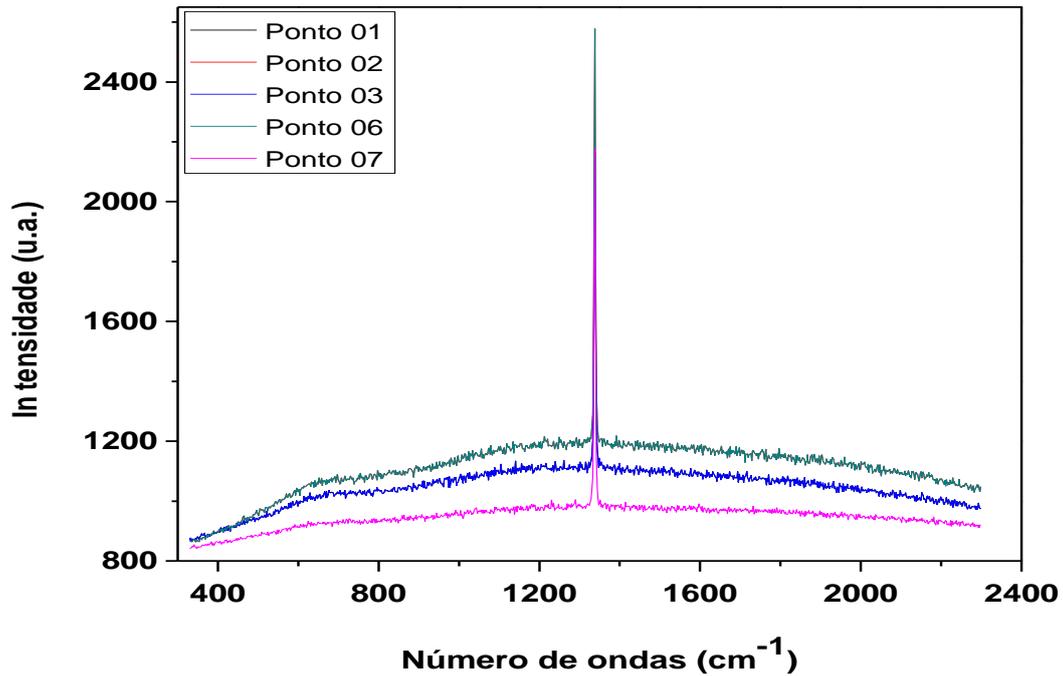


Figura 69 - Espectroscopia Raman dos diferentes pontos na amostra prensada a quente de diamante com cobertura TiC.

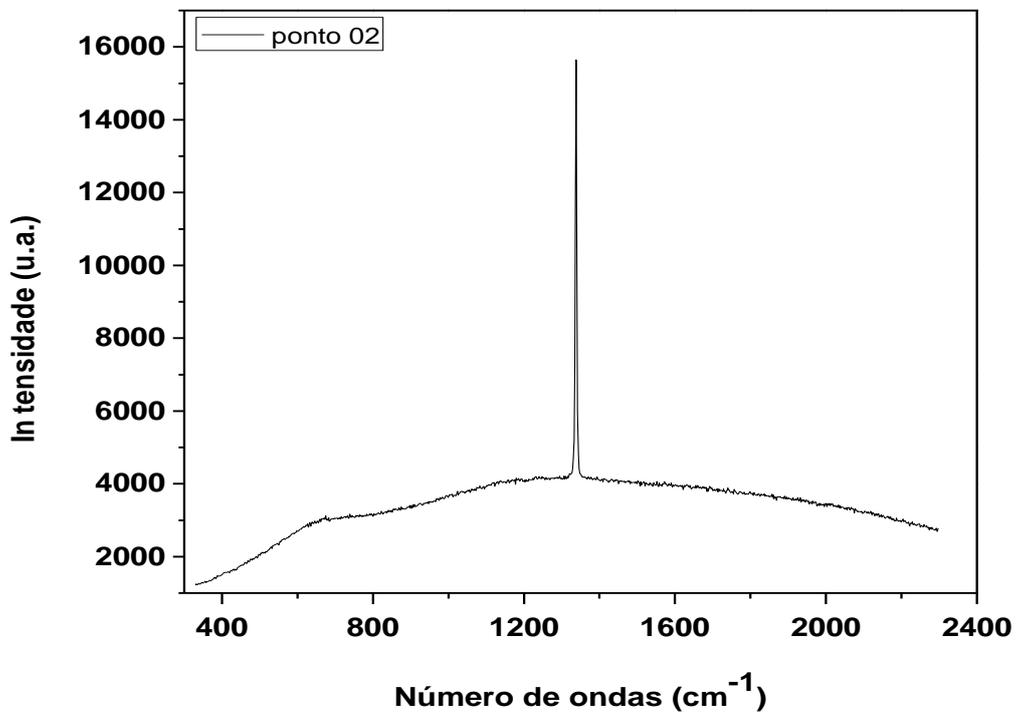


Figura 70 - Varredura em um raio de 70 micrometros em torno do ponto 02 na amostra de diamante prensada a quente com cobertura de TiC.

Nas figuras feitas por microscopia Raman há muitas irregularidades nas superfícies dos diamantes, mas estas irregularidades podem ter sido causadas pelo ataque químico nelas recebido como foi observado por J. E. Field 1979, pois, a grafitação na superfície dos cristais dos diamantes é apresentada como na figura 71.

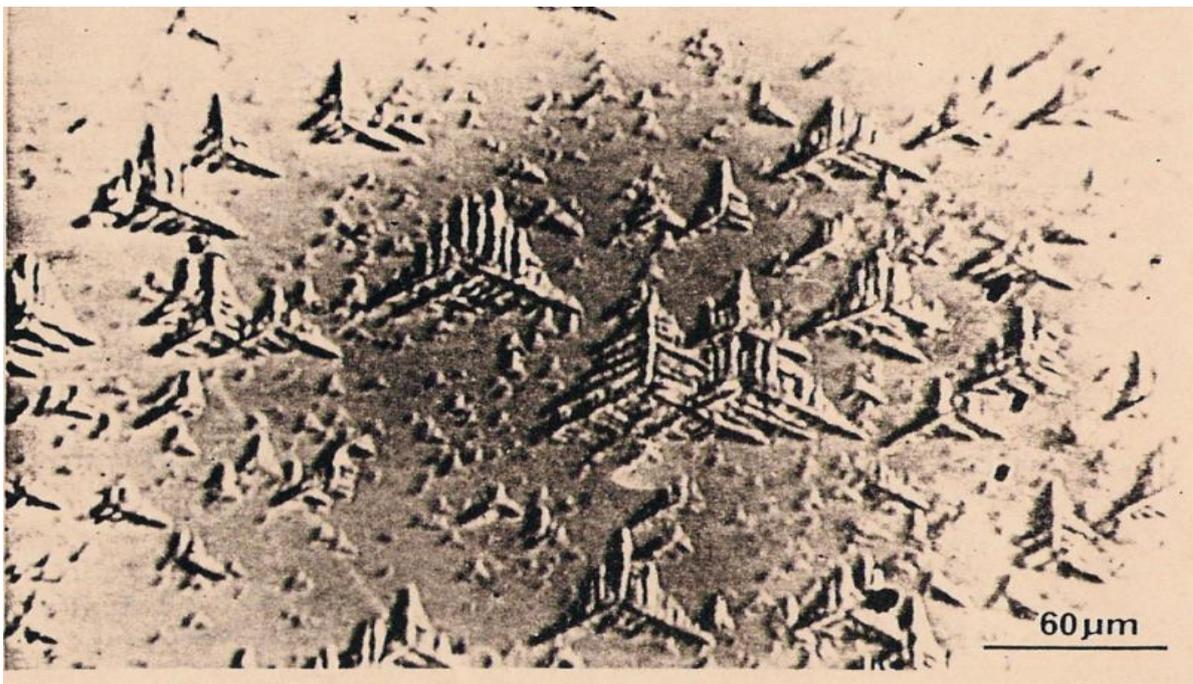


Figura 71- Micrografia ótica da face de um diamante grafitado depois do grafite ser removido mostrando a forma inicial de grafitação J. E. Field 1979.

Os parâmetros utilizados para a obtenção dos compactos sinterizados não proporcionaram a grafitação do diamante sob nenhuma condição. Mesmo o compósito que utilizou cristais sem revestimento metálico ou cerâmico, nenhum vestígio de grafitação foi encontrado, o que é altamente benéfico, do ponto de vista do processamento. Entretanto, é pertinente informar que a grafitação poderá ocorrer quando de uso industrial da ferramenta, se a mesma for exposta por longos intervalos de tempo, temperaturas superiores à de início de oxidação dos diamantes

#### **4.5 Fotomicrografias geradas por MEV.**

As figuras 72 , 73 e 74 mostram a microestrutura do compósito obtido com diamantes sem recobrimento. Várias informações podem ser extraídas das imagens.

Pode-se observar que as superfícies da fratura (ensaios de compressão) exibem diamantes fracamente aderidos a matriz de ferro. Isto pode ser explicado em duas frentes: (1) baixa adesão devido à ausência de cobertura nos diamantes, (2) baixa adesão dos diamantes ao ferro sem a presença dos elementos notadamente consagrados na adesão de diamantes, tais como cobalto e níquel. Estas explicações estão em pleno acordo com as referências Oliveira e Barbosa de 2008, 2009. Pode ser visualizado na figura 75, 76 e 77 na análise dos gráficos de EDS que não houve nenhum tipo de reação na interface e nem no diamante, onde pode se verificar que as arestas e vértices bem definidos além das superfícies bem regulares são indícios de que não houve consumo do carbono do diamante pela grafitização ou reação com o ferro, para formar cementita. As partículas de diamante são bem molhadas pela matriz de ferro, o que era de se esperar, pois como já foi mencionado, o ferro puro não é um bom ligante para os diamantes. Várias fendas entre a matriz e os cristais de diamante são observadas. A presença destas fendas é atribuída a dois fatores: a primeira é a retração diferencial do diamante e do ferro. Durante o resfriamento do compósito, os diferentes coeficientes de expansão podem descolar em parte os cristais da matriz. Um outro fator é atribuído à maneira como a superfície para análise foi obtida, ou seja, a deformação por ensaio de compressão. As tensões compressivas deformam primeiro a matriz de ferro e pouco raramente os cristais de diamante. Tais tensões também podem provocar a soltura mecânica dos cristais da matriz.

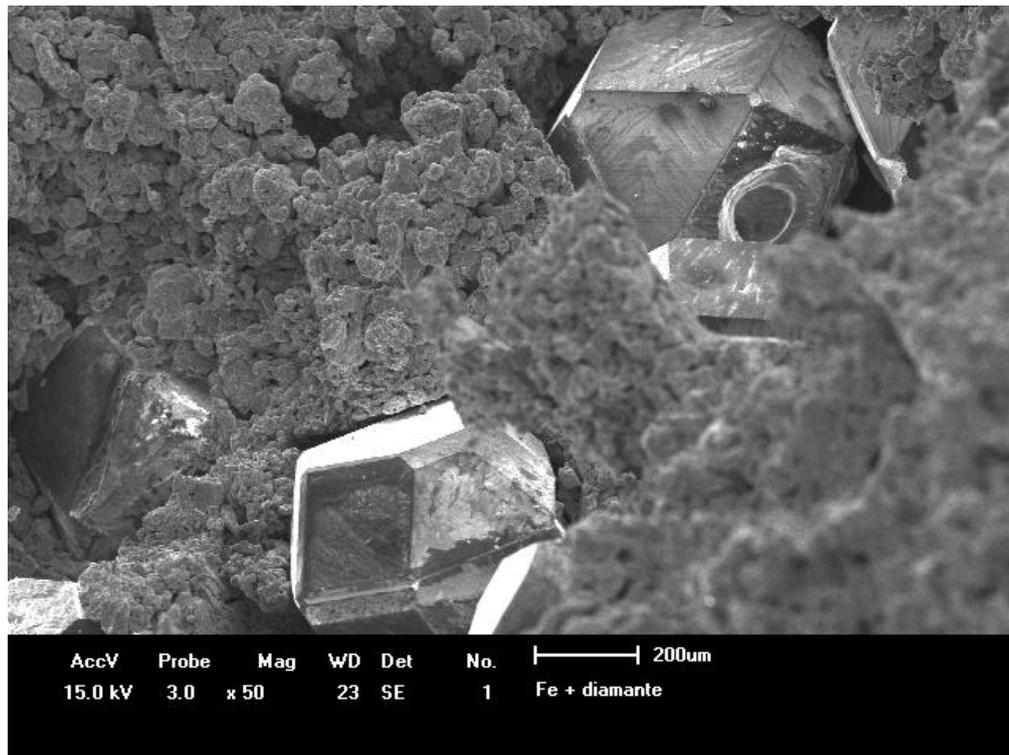


Figura 72 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 50 x.

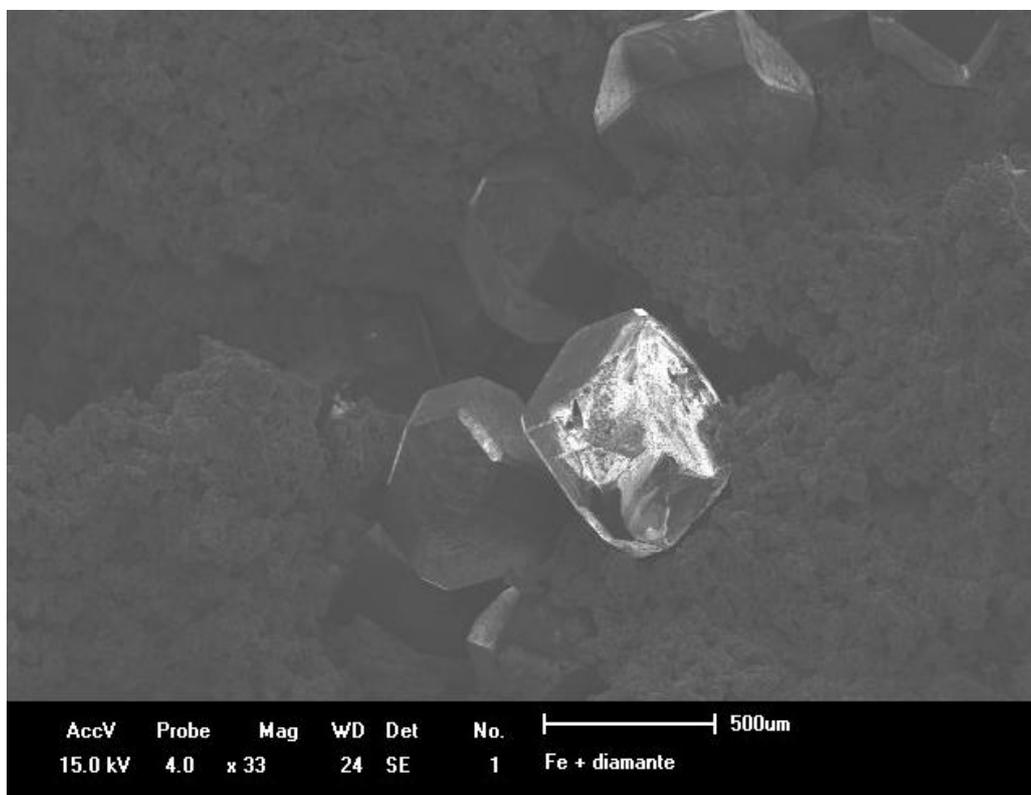


Figura 73 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 33 x.

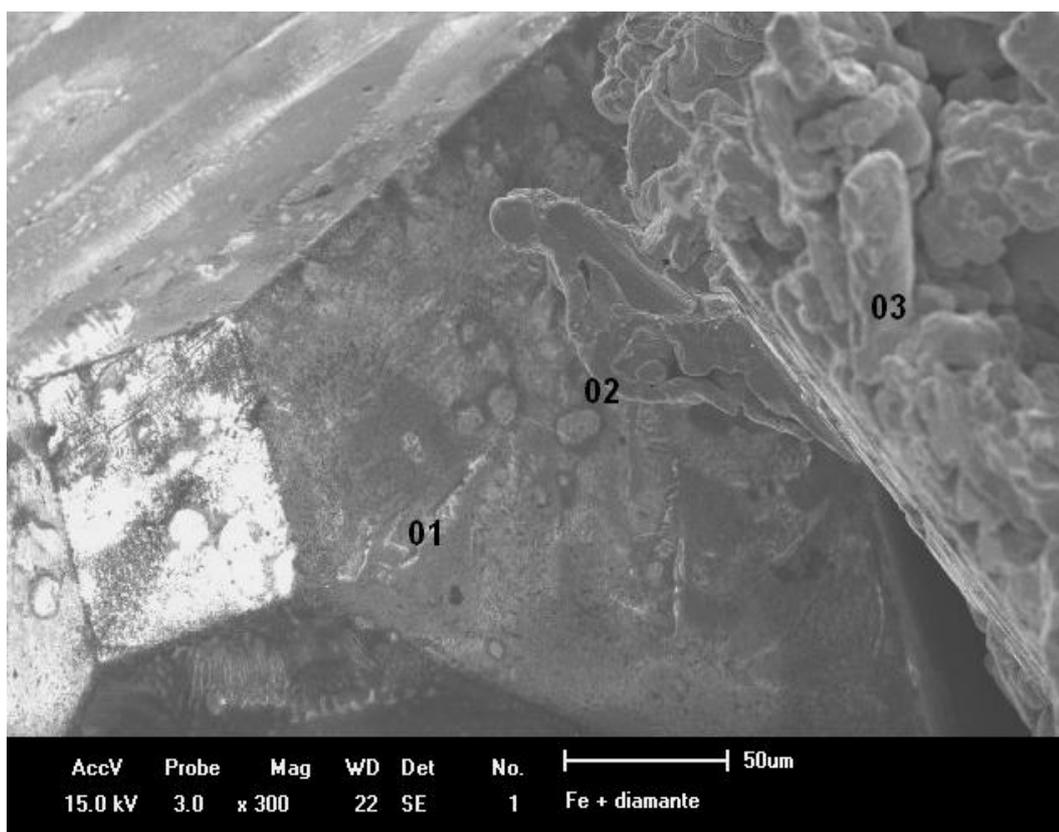
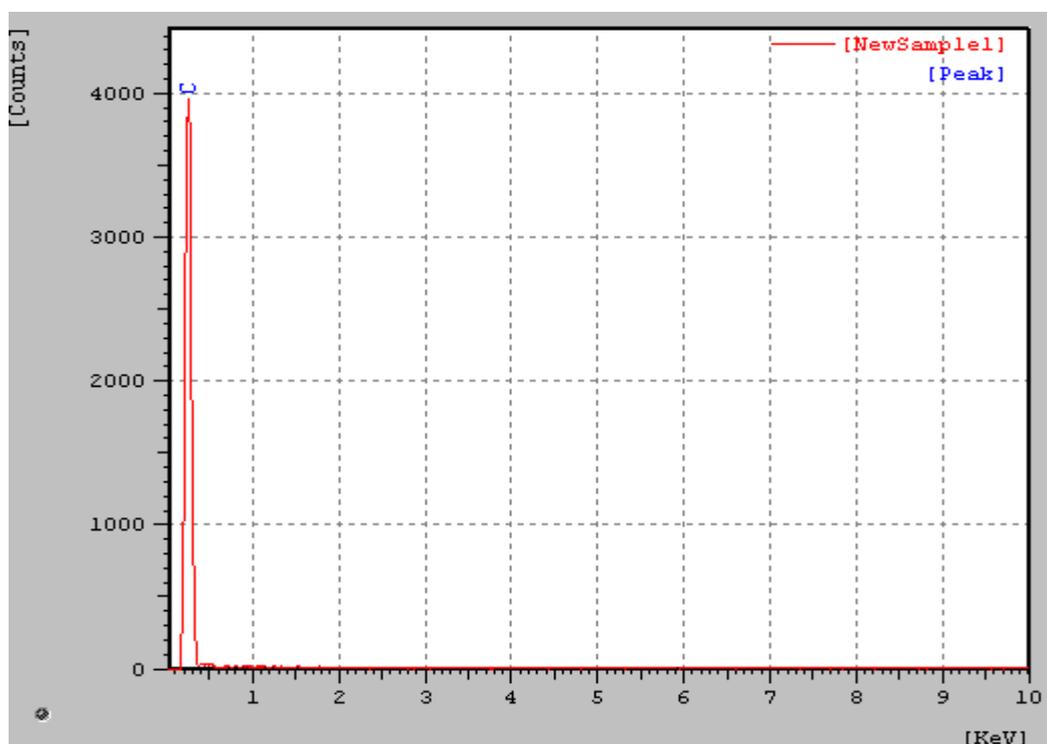
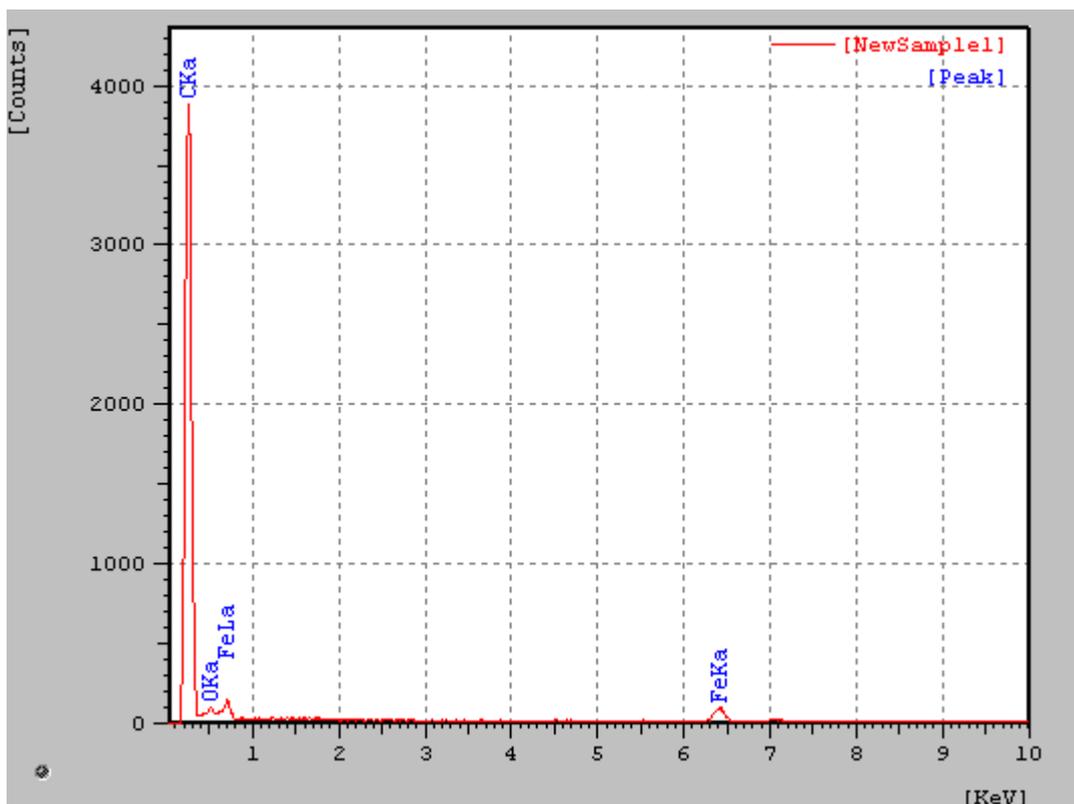


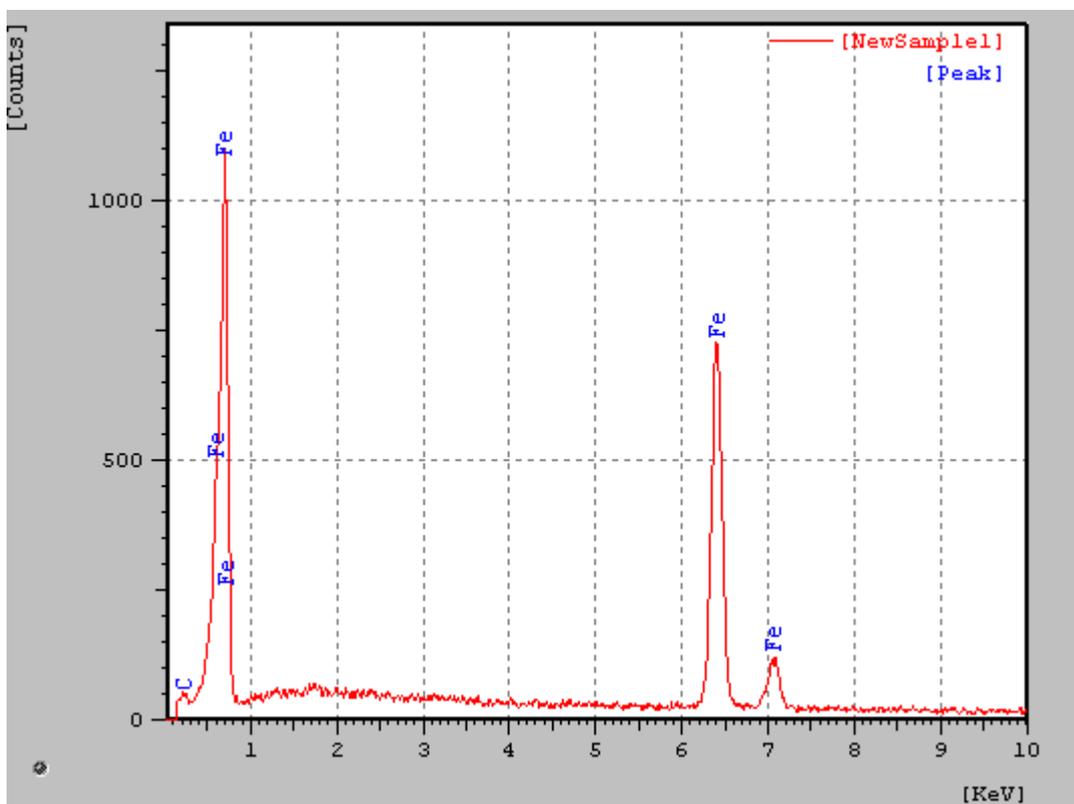
Figura 74 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante sem cobertura com aumento de 300 x com os pontos 01, 02 e 03 de EDS.



Ponto 75 - Análise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 01.



Ponto 76 - Analise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 02.



Ponto 77 - Analise de EDS na amostra de diamante sem cobertura no ponto 03.

As figuras 78, 79, e 80 mostram a região de fratura do compósito formado a partir de cristais de diamante recobertos com Ti. A molhabilidade das partículas de diamante (cobertos) pela matriz de ferro é melhor do que quando de uso de diamante sem cobertura. A interação entre estes elementos (carbono, titânio e ferro) quanto à molhabilidade, em geral, é bem-sucedida. Quanto à adesão dos cristais na matriz, a participação da cobertura de Ti não é questionável. Nas micrografias (figura 78, 79 e 80) podem ser observados sítios ora ocupados por cristais e ora sem cristais de diamante, mostrando que a adesão do cristal na matriz é muito boa, devido a interação do titânio com a matriz de ferro, pois, pode se observar que nos vazios onde estão ausentes os cristais de diamante ainda há a cobertura do mesmo. A área de tais vazios é correspondente, em geral, aproxima da metade da altura total dos cristais, ou seja, uma pequena área para adesão. Pela análise das imagens, a adesão química entre Ti-Fe (metal-metal) é, aparentemente, maior que a adesão entre Diamante-Ti (cerâmica-metal). Este fato pode ser interpretado devido a duas evidências: (1) os cristais de diamante deslocados deixaram no vazio da matriz a sua camada de recobrimento; (2) os cristais de diamante expostos pela fratura têm pouco vestígio de recobrimento de Ti em sua superfície, em conformidade com o trabalho de Jakobuss, 2000, mostrando melhor interação cobertura matriz. É difícil afirmar se os cristais teriam maior ou menor adesão se não estivessem recobertos. É fato que a aplicação de revestimentos tem como principal utilidade evitar, ou amenizar a grafitização do diamante, mas a contribuição do recobrimento necessita ser avaliada do ponto de vista mecânico (ensaio de abrasão). A qualidade das superfícies indica que não houve consumo do diamante pela grafitização. Onde podemos avaliar isto pelo EDS realizado e quatro pontos de uma amostra (figura 81). Esta análise está plotada nos gráficos das figuras 82,83, 84 e 85, e podemos visualizar que, aparentemente, não ocorreu nenhum tipo de grafitização nos cristais de diamante em plena acordância com os resultados de espectroscopia Raman. Entretanto, é possível que tenha ocorrido a formação de algum composto entre Ti e C, e Fe e C nos pontos 3 e 4, respectivamente, conforme mostra os resultados EDS (figuras 84 e 85), onde os pontos são observados na figura 81.

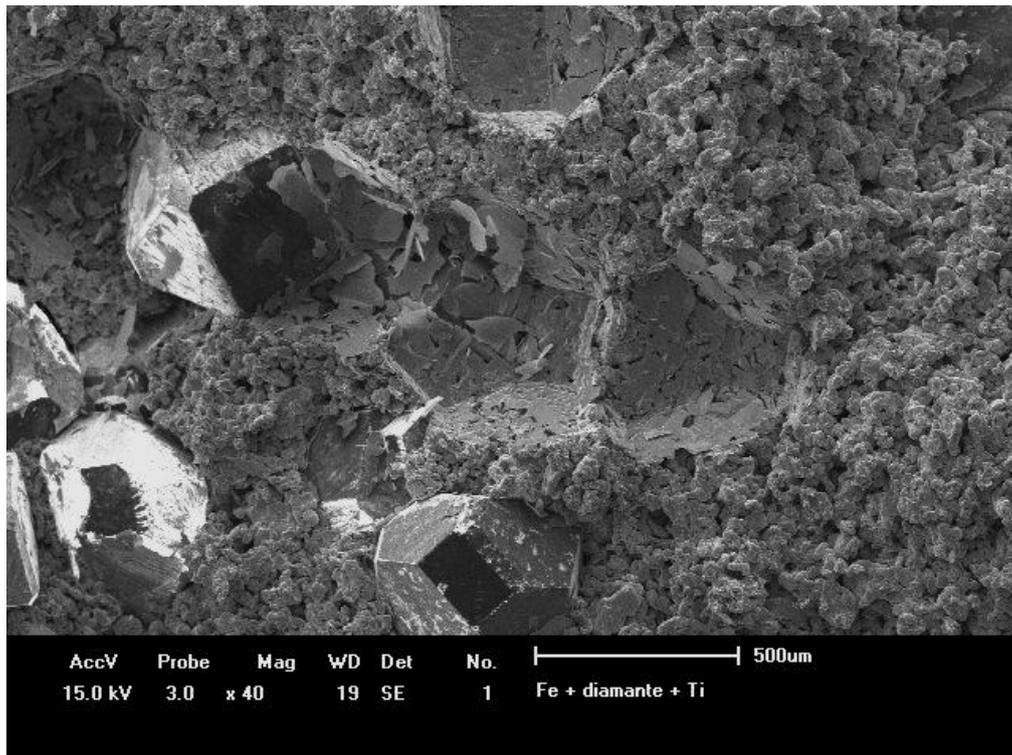


Figura 78. Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 40 x de aumento.

Nas figuras 78 à 81 a soltura da cobertura pode ser devido à provável reação entre o Ti da cobertura com o carbono do diamante, conforme sugere a figura 84 (relativo a figura 85). Isto, conforme indicado nos resultados de resistência a abrasão, é benéfico, pois além da adesão química Ti-Fe, tem-se a aderência também mecânica, Fe-TiC, pela provável formação de TiC, ora citada.

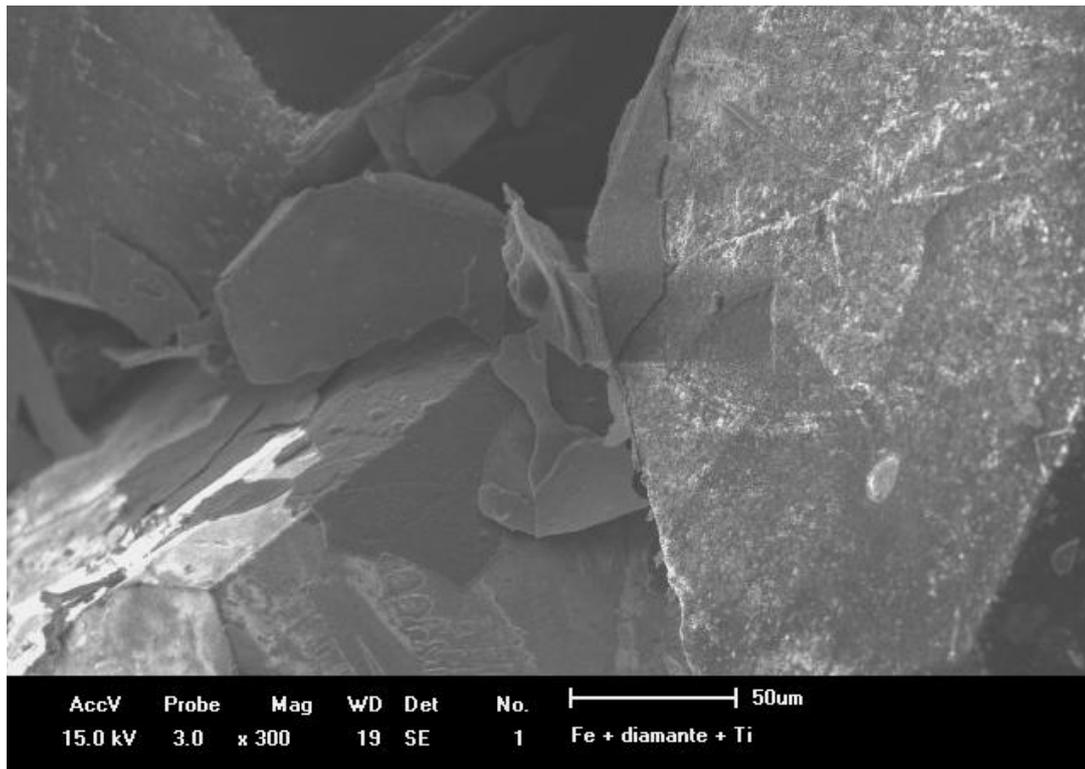


Figura 79 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 300 x de aumento.

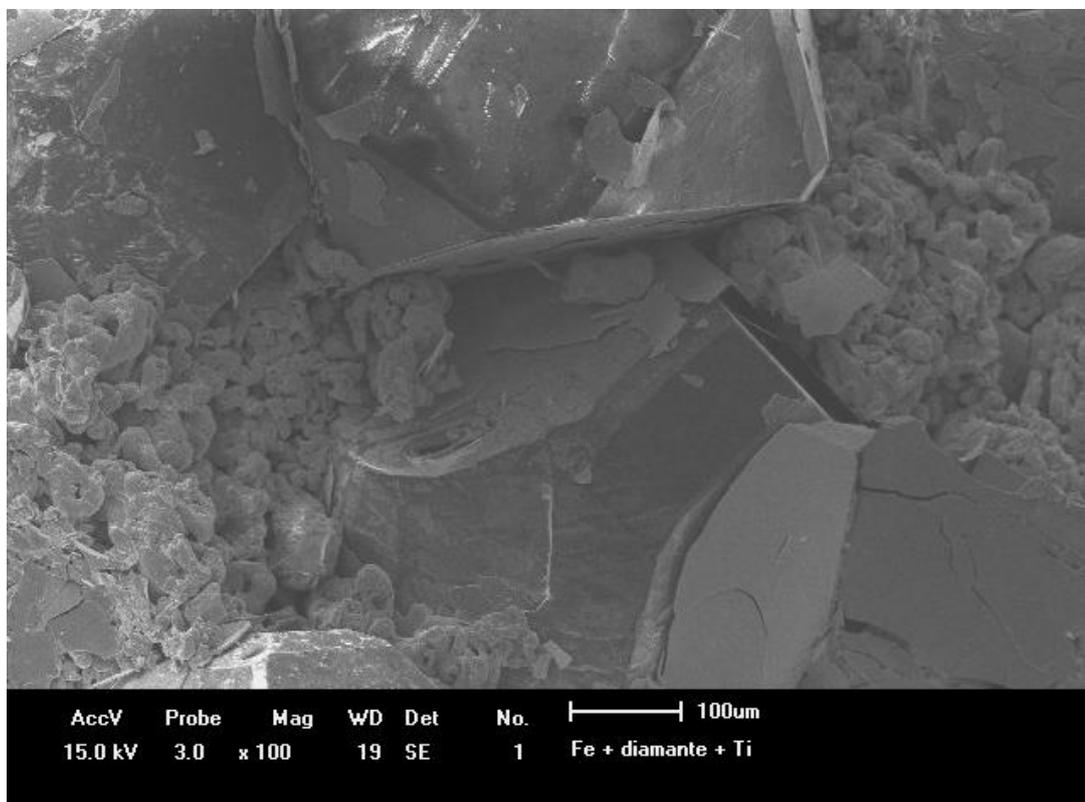


Figura 80 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante cobertos com Ti com 100 x de aumento.

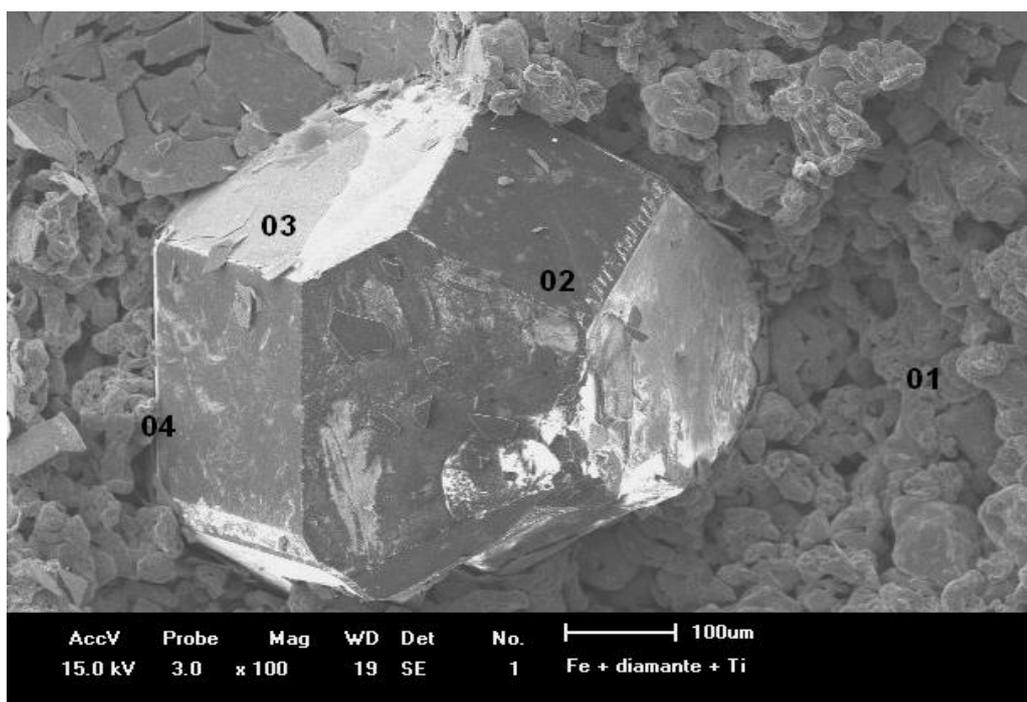


Figura 81 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de Ti com aumento de 100 x com os pontos 01, 02, 03 e 04 de EDS.

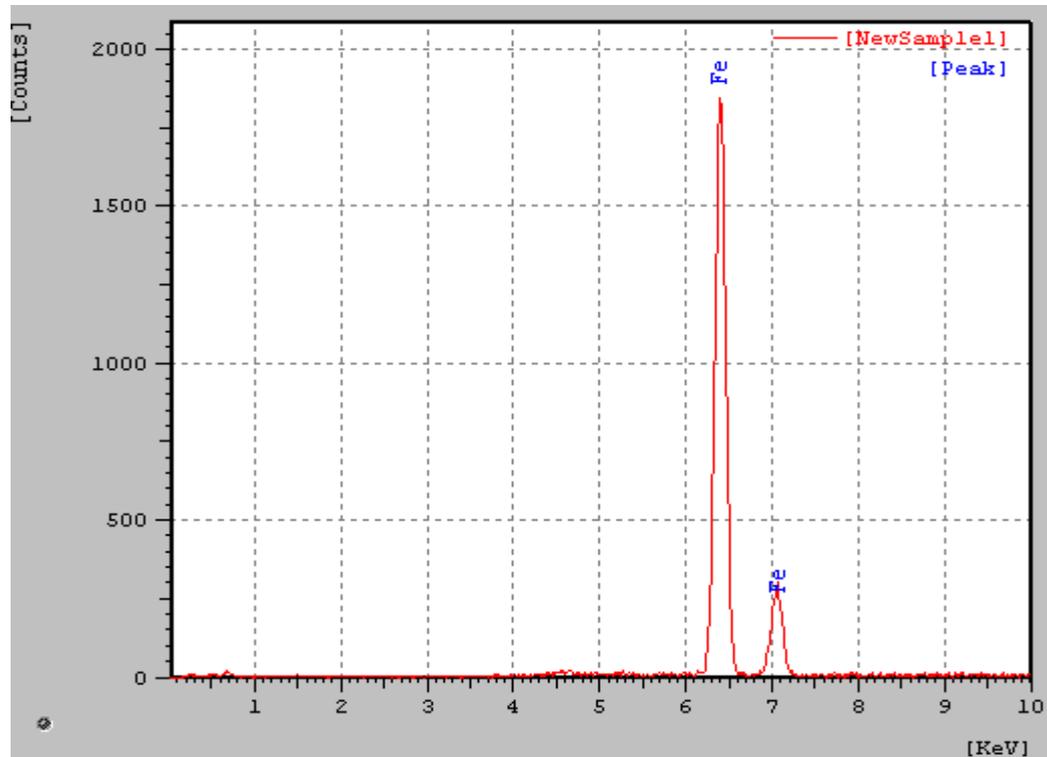


Figura 82 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 01.

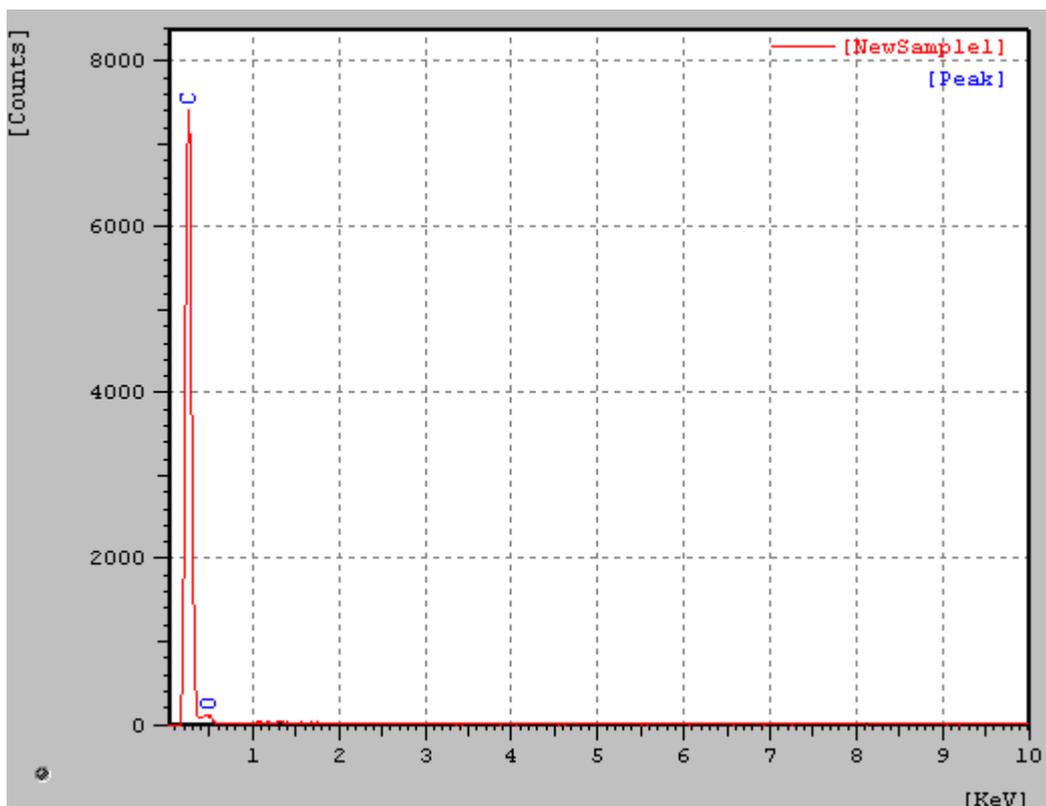


Figura 83 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 02.

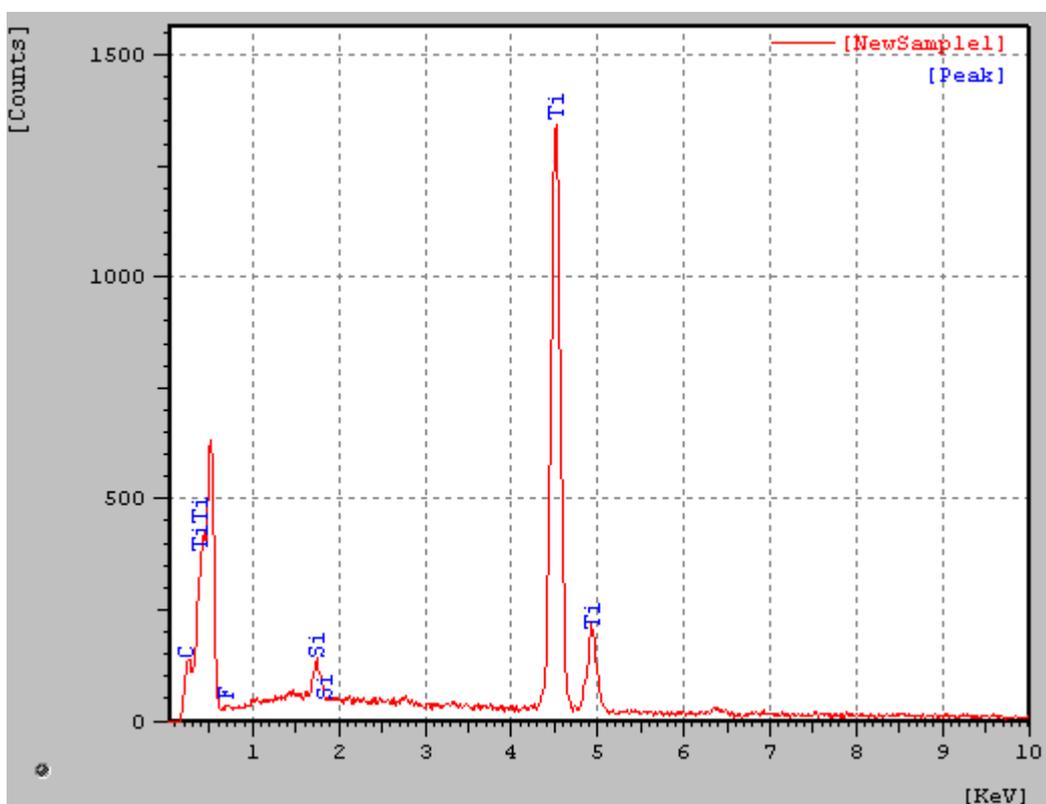


Figura 84 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 03.

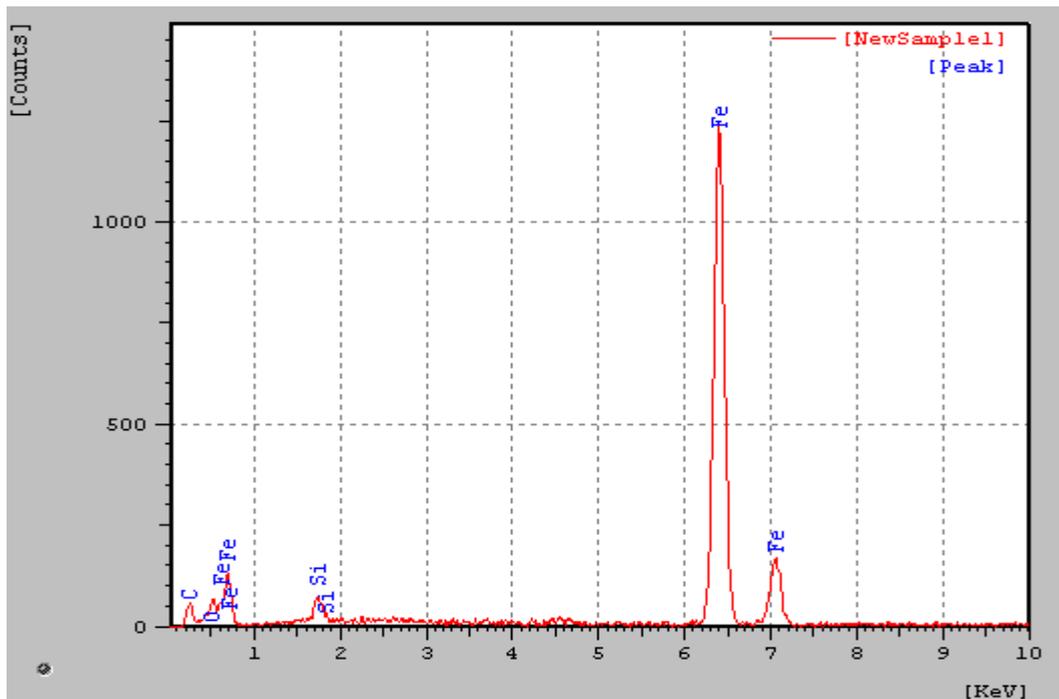


Figura 85 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de Ti no ponto 04.

Podem ser observadas fendas (figuras 78, 79 e 80), de forma similar à amostra com diamantes sem recobrimento, entre a matriz e os cristais de diamante. O evento causador desta característica, nesse caso, é provavelmente o mesmo da amostra anterior: diferentes coeficientes de dilatação térmica e deformações pela compressão.

O compósito ilustrado nas figuras 86 e 87 apresentam diamantes recobertos com TiC. Apesar de ambos os revestimentos Ti e TiC, terem propósitos coincidentes, dificultar a grafitação do diamante, eles diferem em sua essência: o primeiro é metálico e o segundo é cerâmico. A interação dos cristais revestidos com TiC e a matriz de ferro é satisfatória por apresentar alta molhabilidade. Da mesma forma que os outros compósitos, fendas entre as partículas dispersas e a matriz podem ser observadas em grau parecido, e podem ser atribuídos aos mesmos causadores. As micro-estruturas apresentadas às figuras 86 e 87 são similares às apresentadas na figura 78, pela razão acima relatada.

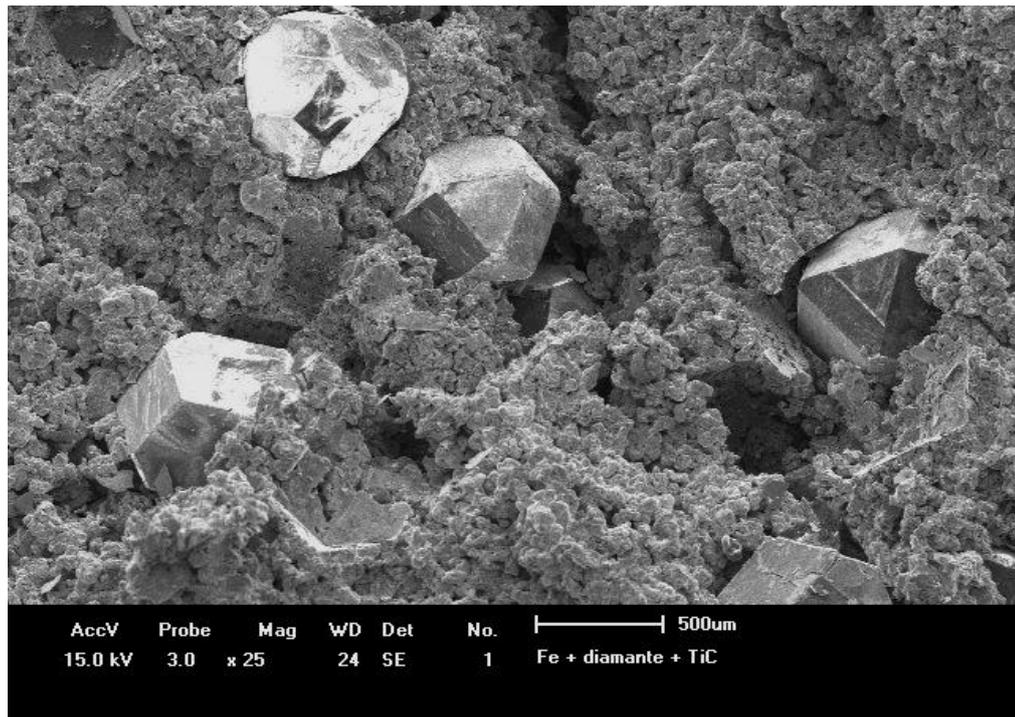


Figura 86 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 25x.

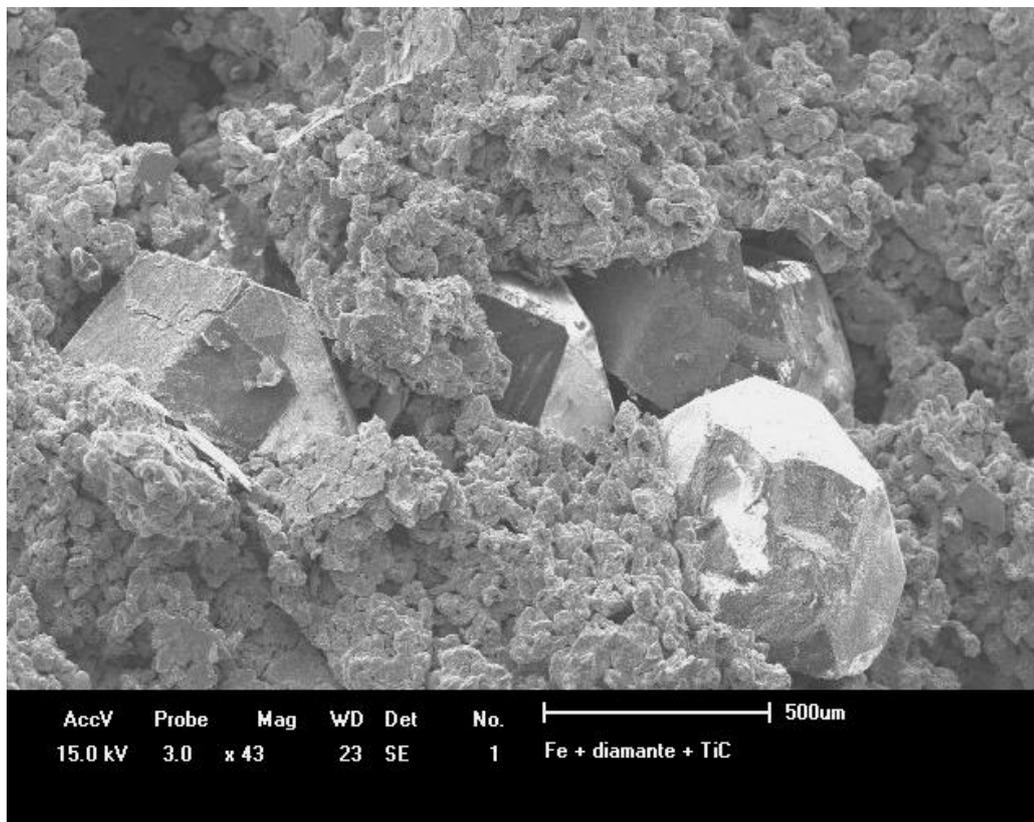


Figura 87 - Micrografia da amostra de compósito diamantado com matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 43x.

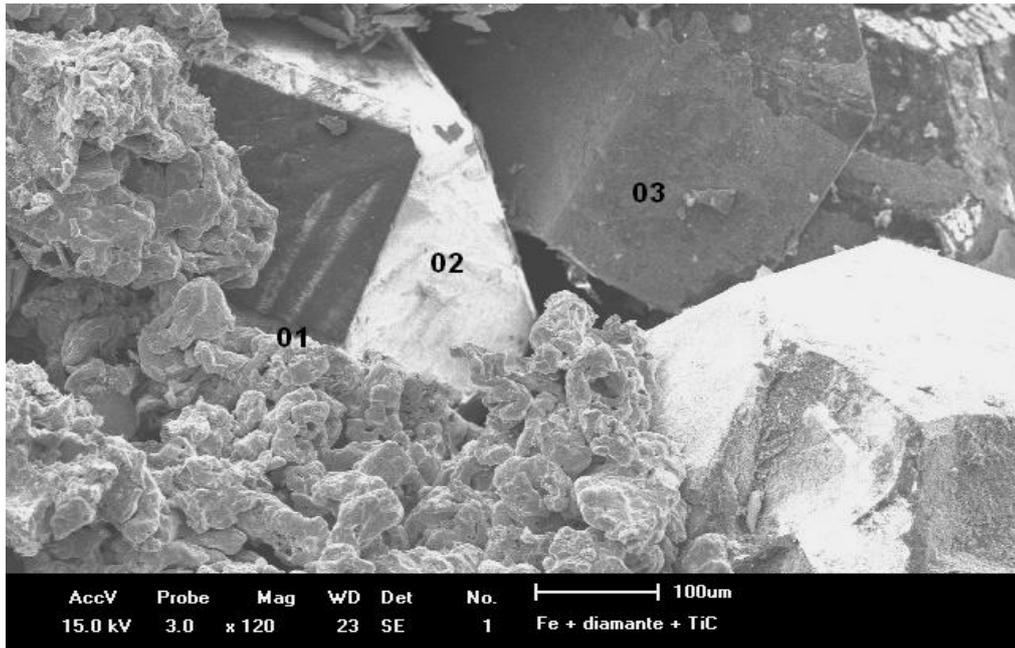


Figura 88 - Micrografia da amostra da matriz de ferro e cristais de diamante com cobertura de TiC com aumento de 120 x com os pontos 01, 02 e 03 de EDS.

Na figura 89 os elementos Al, e Mg são contaminantes oriundos da preparação da amostra. N, C, e O são intersticiais presentes na constituição química normal do pó de ferro.

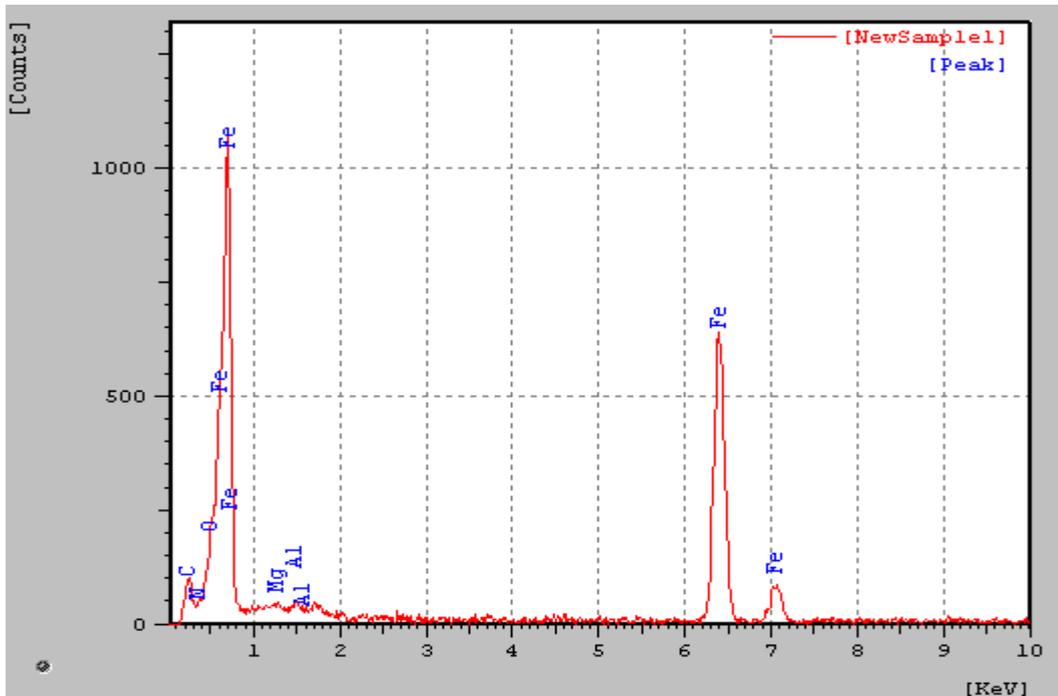


Figura 89 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 01.

Na figura 90 o ponto 2 localiza-se numa superfície onde houve soltura parcial da cobertura de TiC, ou seja, basicamente tem-se diamante e ferro.

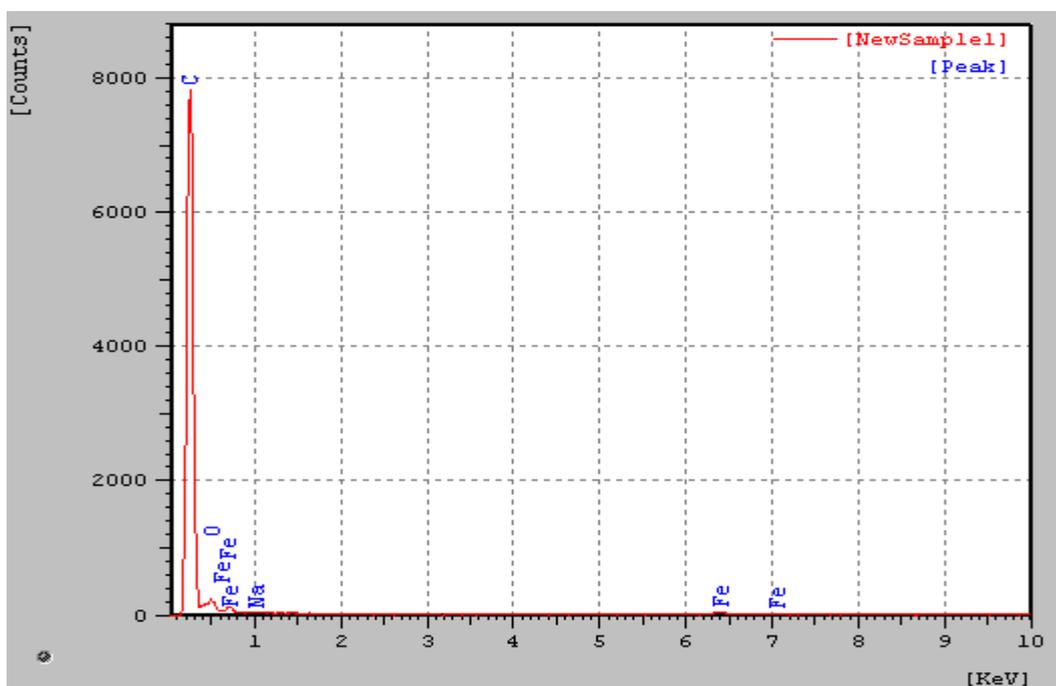


Figura 90 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 02.

Na figura 91 o ponto 3 é formado sobre a abertura de TiC. Entretanto, é possível que o pico em torno de 6,4 KeV seja referente a ferro, o que pode seguir uma leve reatividade parcial do Ti com o Fe.

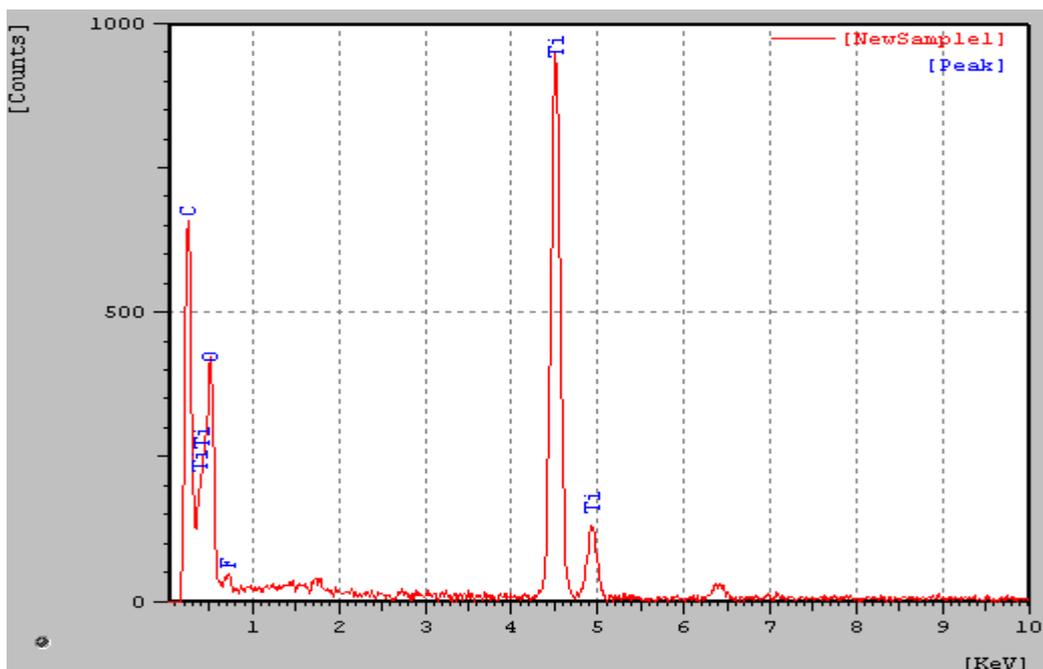


Figura 91 - Análise de EDS na amostra de diamante com cobertura de TiC no ponto 03.

Do ponto de vista da prevenção da grafitação, o revestimento de TiC se mostrou eficiente como pode ser visto na figura 88 e nos espectros de EDS plotados nas Figuras 89, 90 e 91. O compósito com cristais de diamante revestidos com TiC claramente apresentaram um comportamento diferente dos revestidos com Ti quanto à adesão do revestimento nos cristais e na matriz. Enquanto o revestimento de Ti adere preferencialmente à matriz metálica, o revestimento de TiC, por sua vez, adere preferencialmente aos cristais de diamante. Este fato é evidenciado pela ausência de resquícios de revestimento nos sítios de cristais deslocados da matriz (figura 92), de maneira contrária ao que era observado no outro compósito. Em adição as figuras 88 e 92 mostram, claramente, a cobertura de TiC bem aderida as superfícies dos cristais de diamante. A questão da maior adesão do revestimento na matriz ou nos cristais de diamante está relacionada com a natureza de cada material. No caso do revestimento metálico (Ti), a adesão maior é encontrada com a matriz (também metálica, o que sugere alguma reação Ti-Fe ). Já com o revestimento cerâmico (TiC), a adesão preferencial é com o diamante (também cerâmico).

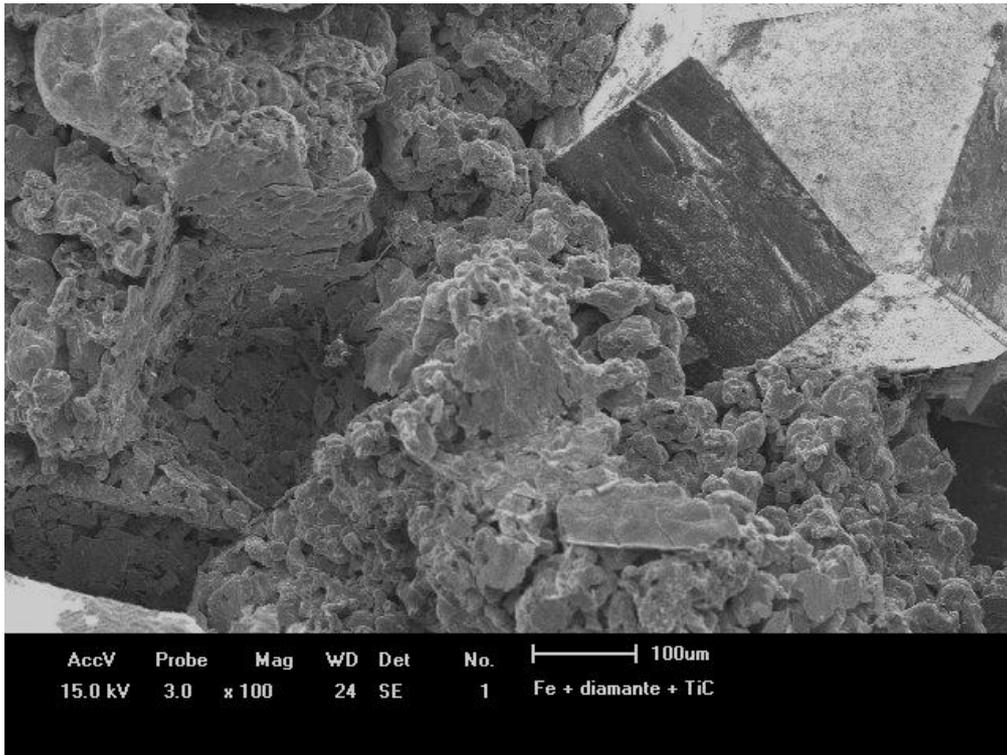


Figura 92 - Micrografia da amostra de diamante coberto com TiC.

De acordo com o sistema Ti-C, figura 93 Metals Handbook, pode-se observar que em temperaturas superiores a  $700^{\circ}\text{C}$ , o carbeto de titânio – TiC – fase  $\square$  é formado. Como a reatividade do carbono com o Ti é maior do que com Fe, e como a cobertura de TiC sobre os diamantes é estável, já que a fase  $\square$  é estável na temperatura de sinterização empregada –  $900^{\circ}\text{C}$ , é de se afirmar que não tenha ocorrido a formação de compostos entre Fe-C, e entre Fe-Ti.

## C-Ti Carbon-Titanium

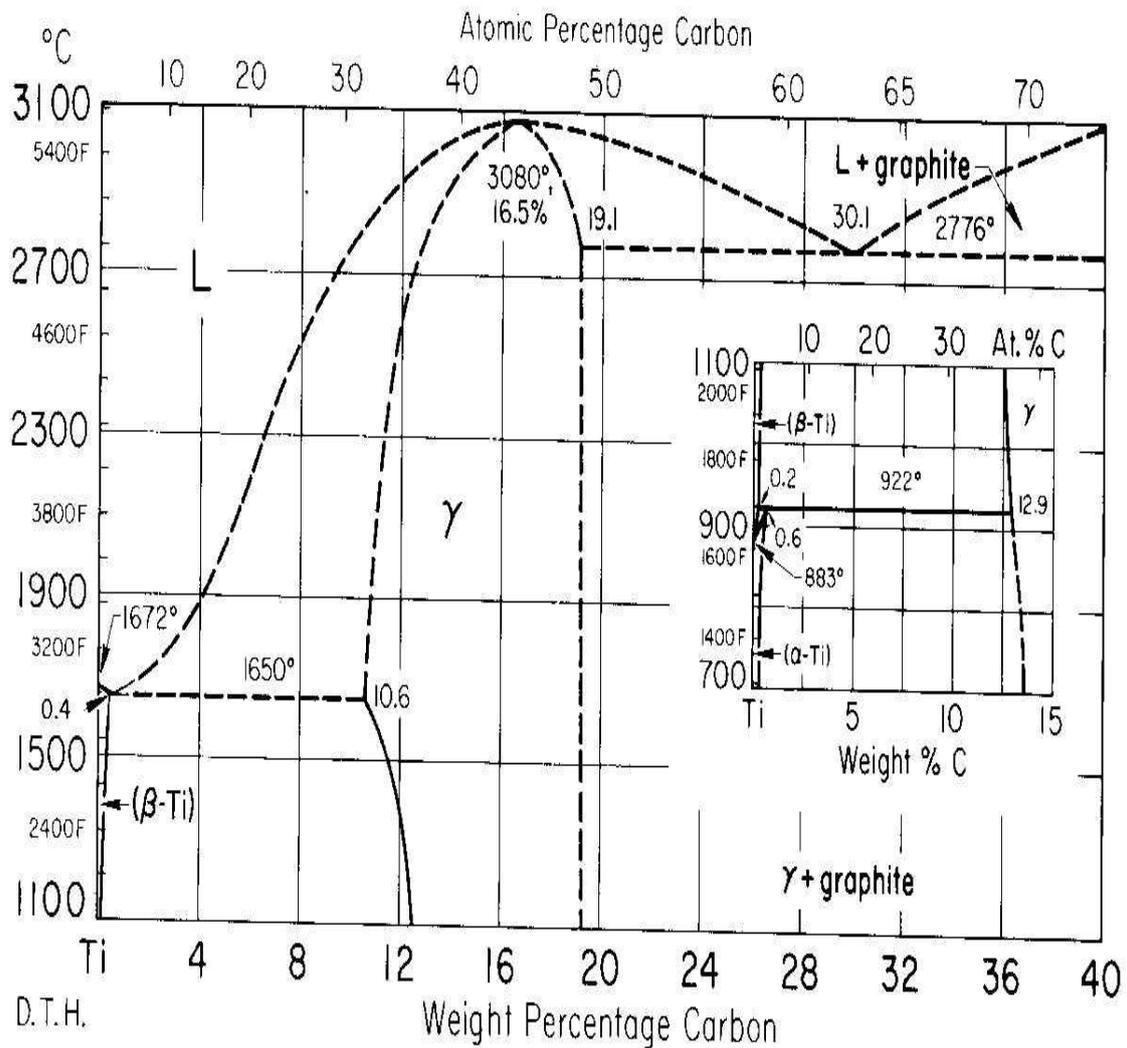


Figura 93 - Diagrama de fases C-Ti (Metals Handbook)

O diagrama de fases da figura 94 Metals Handbook V. B. Phase, indica a possibilidade da formação de soluções sólidas, bem como dos intermetálicos  $\epsilon$  e  $\zeta$ . Neste tocante a análise pontual na EDS sugere que houve, possivelmente alguma reação Ti-Fe.

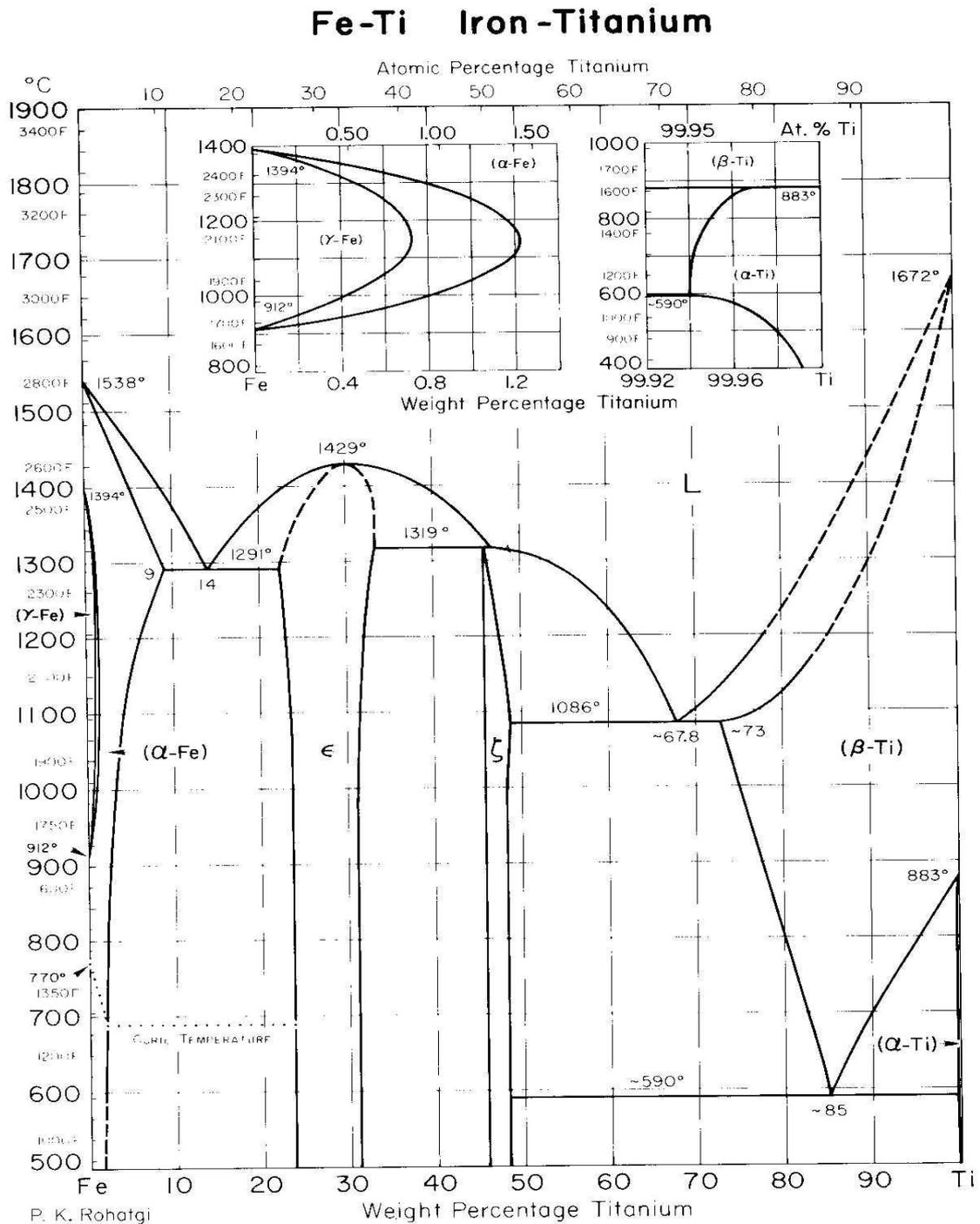


Figura 94 - diagrama de fases de Fe-Ti(Metals Handbook).

O diagrama de fases Fe-C figura 95 Metals Handbook V. B. Phase ilustra a possibilidade da formação de cementita  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Os resultados de EDS, seja qual for a situação: diamante sem cobertura, ou com cobertura de Ti e TiC, não dão subsídios para afirmar se houve ou não formação de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

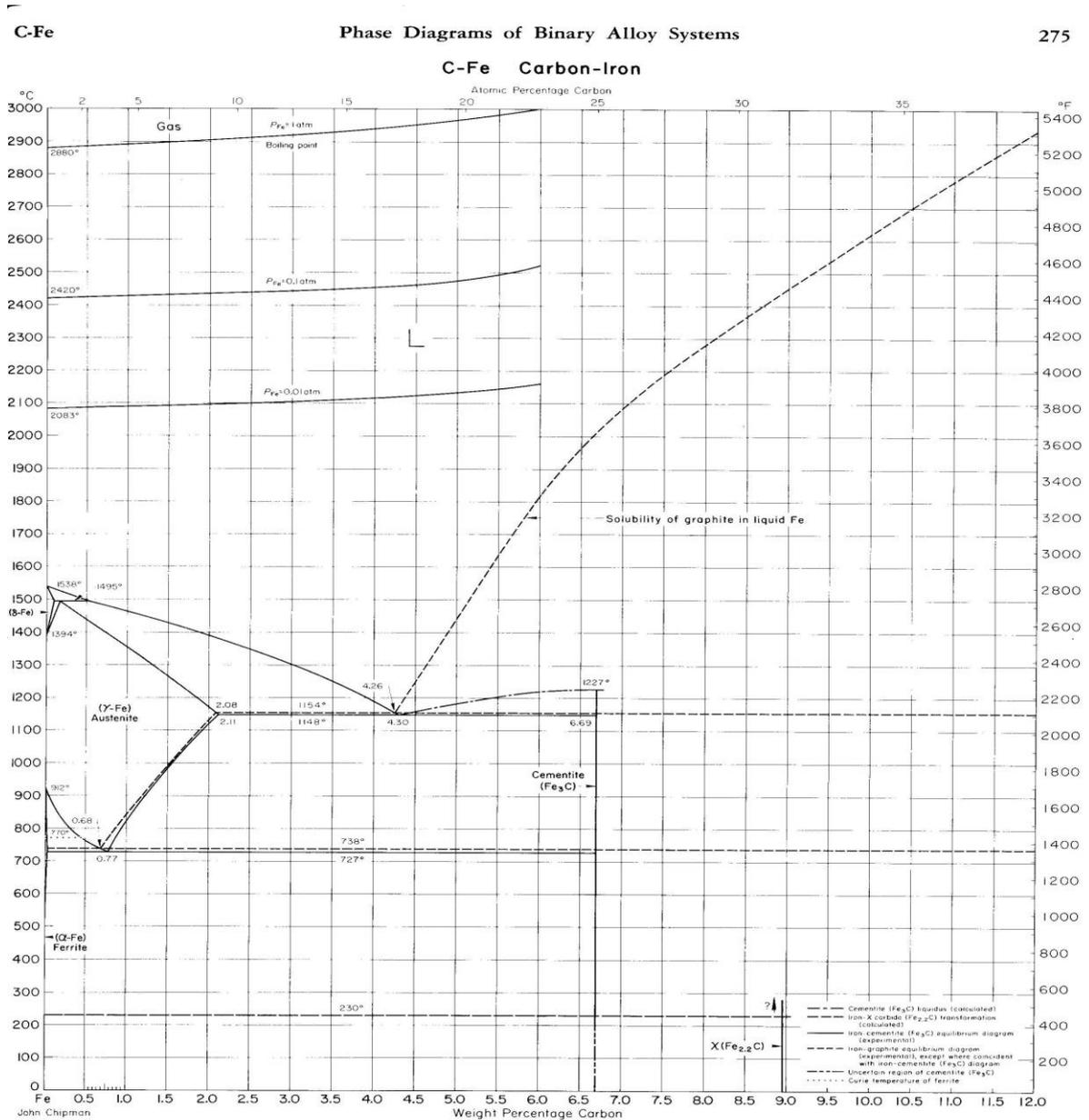


Figura 95 - Diagrama de fases de Fe-C (Metals Handbook).

Os resultados de espectroscopia Raman mostraram, claramente que não ocorreu grafitação dos diamantes em nenhuma situação, portanto, não houve reação entre Fe e C.

Em uma análise preliminar, a preferência do recobrimento em aderir no cristal de diamante e não na matriz proporciona melhores condições de manutenção da integridade do compósito. Esta maior quantidade dos cristais na matriz pode significar melhor desempenho deste elemento em uma futura aplicação como ferramenta, quanto ao uso de coberturas.

#### 4.6 Ensaios de compressão diametral.

A resistência à compressão é muito importante para elementos cortantes uma vez que seu regime de trabalho é majoritariamente compressivo e que a função de suporte é realizado pela matriz de ferro, com alguma participação das partículas de diamante.

Foram ensaiadas apenas as amostras de ferro sinterizado com diamante, dentre eles os cristais sem revestimento, os com revestimento de Ti e os com revestimento de TiC. Com os resultados dos ensaios das amostras, foram extraídas curvas de tensão x deformação, e calculados os módulos de elasticidade.

As figuras 100 à 102 a deformação plastica inicial relativa a região I nos graficos tensão X deformação. Ocorre gradativamente, a partir da aplicação do carregamento por ser uma area de contato muito pequena, e não é representativa das amostras como um todo. A região II é a região elástica. A região III, a plastica. O ensaio de compressão diametral é conhecido como sendo um ensaio de tração em compressão de acordo com trabalho de P. Jonsén 2007.

Onde pode ser mostrado na figura 96 que o ponto I e de deformação elastica não linear, o ponto II é de deformação elastica mais deformação plastica e o ponto III é de deformação plastica não linear ate o início da fratura.

De acordo com os ensaios de tração em compressão, apresentados nos graficos das figuras 100 à 102, temos os seguintes resultados apresentados na tabela IV.

Tabela IV - Tensão de ruptura ( $\epsilon_r$ ), tensão de escoamento ( $\epsilon_e$ ), e módulo elástico (E), para os compósitos diamantados sinterizados. Valores médios para 3 amostras de cada sistema.

	$\epsilon_r$ ( MPa)	$\epsilon_e$ (MPa)	E(GPa)
Diamante sem cobertura	366,8 +/- 5,1	305,3 +/- 6,8	15,6 +/- 0,4
Diamante com cobertura de Ti	530 +/- 9,4	455,4 +/- 7,5	14,2 +/- 0,3
Diamante com cobertura de TiC	384,6 +/- 8,3	314,6 +/- 6,6	14 +/- 0,7

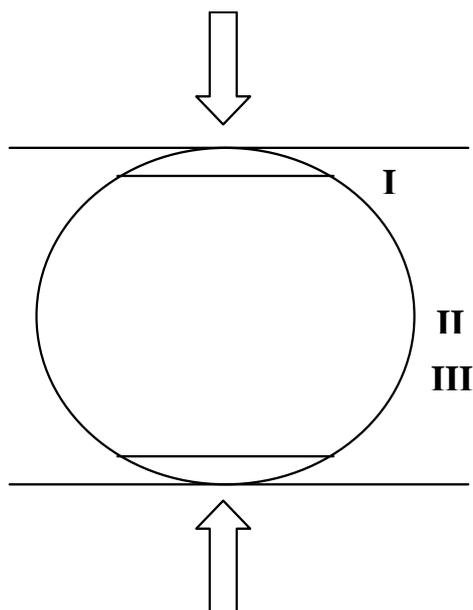


Figura 96 – Pontos de deformação das amostras.

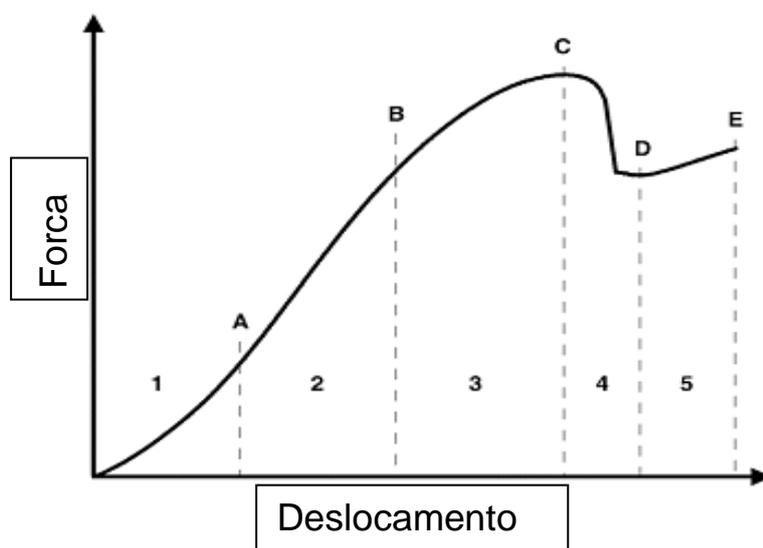


Figura 97 - Curvas similares apesar de serem diferentes como a força é altamente dependente da densidade do material. (Jonsén 2007).

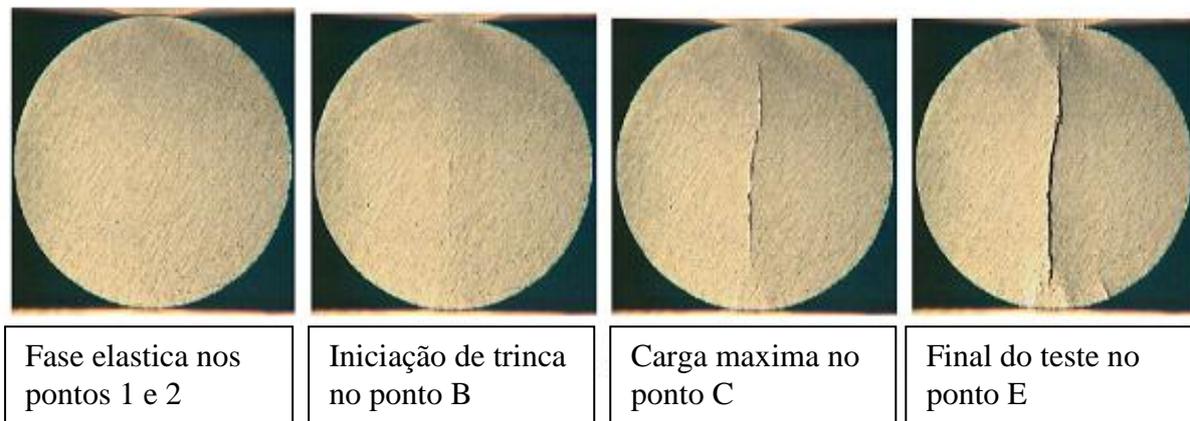


Figura 98 - Estágios dos testes de compressão diametral (Jonsén 2007).

Na Figura 97 as características de todas as curvas são similares apesar de serem diferentes como a força é altamente dependente da densidade do material.

No teste de compressão diametral realizado por Jonsén e colaboradores (2007), os vários estágios dos testes foram descritos e apresentados nas Figuras 97 e 98. No estágio 1 verifica-se a presença de uma curva não-linear elástica causada pelo início da aplicação da força. A partir do ponto A, tem-se o estágio 2, onde existe uma deformação elástica quase linear. Aumentando-se a carga, tem-se o ponto B que se refere ao início da fratura do material e compreende o estágio 3, a qual cresce de forma estável através da amostra e da carga até atingir o valor máximo, em C. No estágio 4, a carga diminui rapidamente com o alargamento da fratura, mostrando-se instável. Em 5, a carga aumenta sutilmente devido ao comportamento das 2 partes do disco separadas e então no ponto E é finalizado o teste.

Ao final do teste, foi possível observar na superfície do disco bandas de cisalhamento e a presença de pequenas trincas, conforme Figura 99. O aparecimento da trinca na vertical no centro do disco é devido ao início da tensão de tração na horizontal.

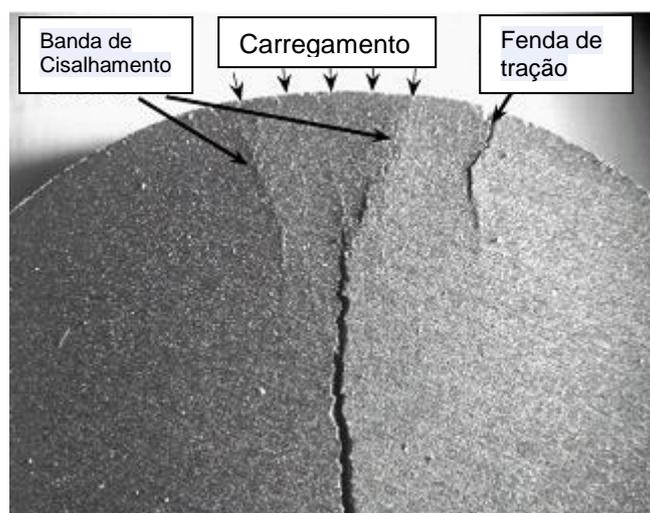


Figura 99 - Bandas de cisalhamento e a presença de pequenas trincas.

Durante a compactação as partículas são comprimidas e ligações são feitas. Quando ocorre fratura as ligações entre as partículas dos pós são quebradas e as partículas são dilaceradas com o crescimento da trinca.

Na comparação do trabalho de Jonsén e colaboradores (2007), e este teste de compressão realizado nota-se que o ponto E da figura 98 equivale ao ponto c deste trabalho. Face a presença dos diamantes. Onde nos gráficos das figuras de 100 a 102 esta sendo representada pela região III face a presença de diamante nas amostras analisadas.

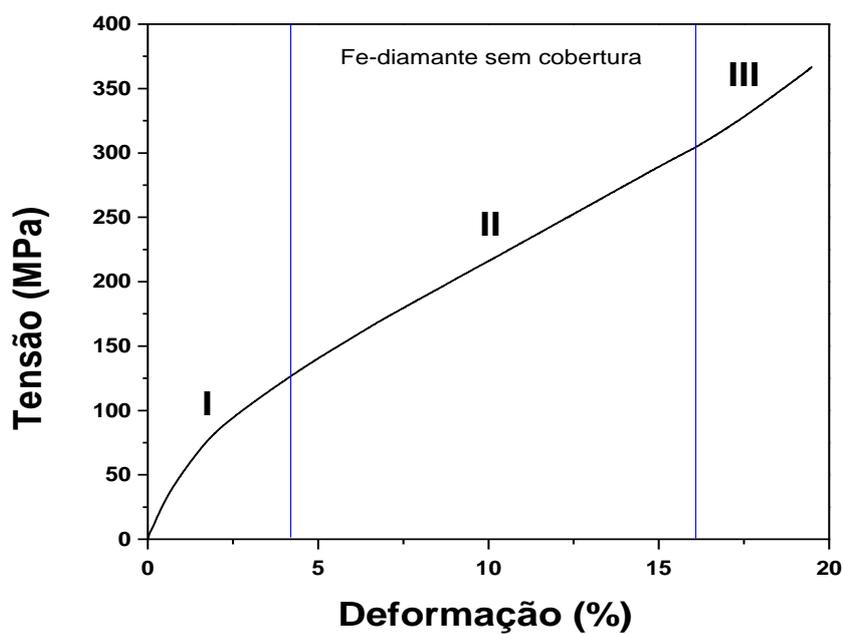


Figura 100 - Curva de tensão x deformação do composto com base em diamantes sem revestimento.

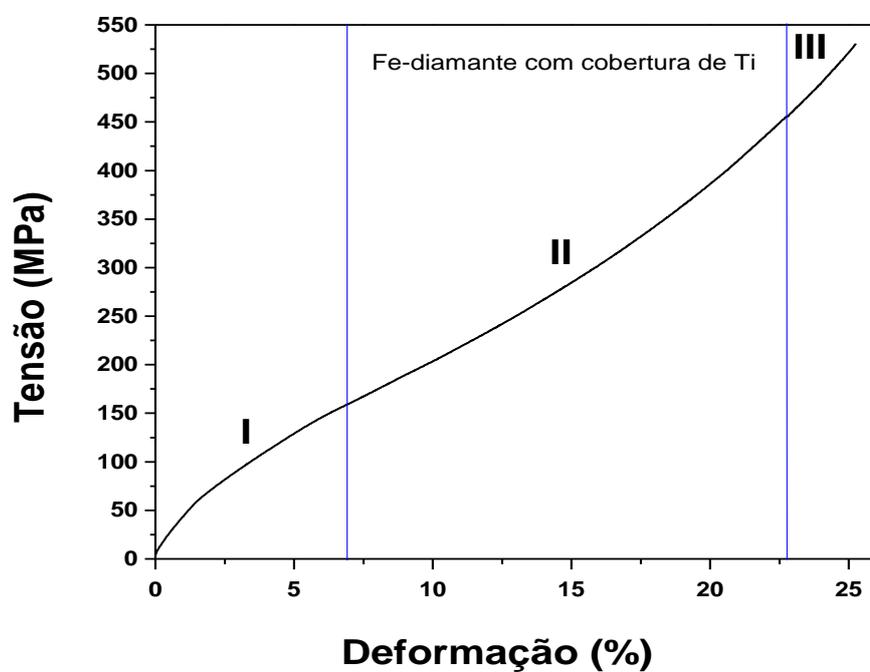


Figura 101 - Curva de tensão x deformação do composto com base em diamantes com revestimento de Ti.

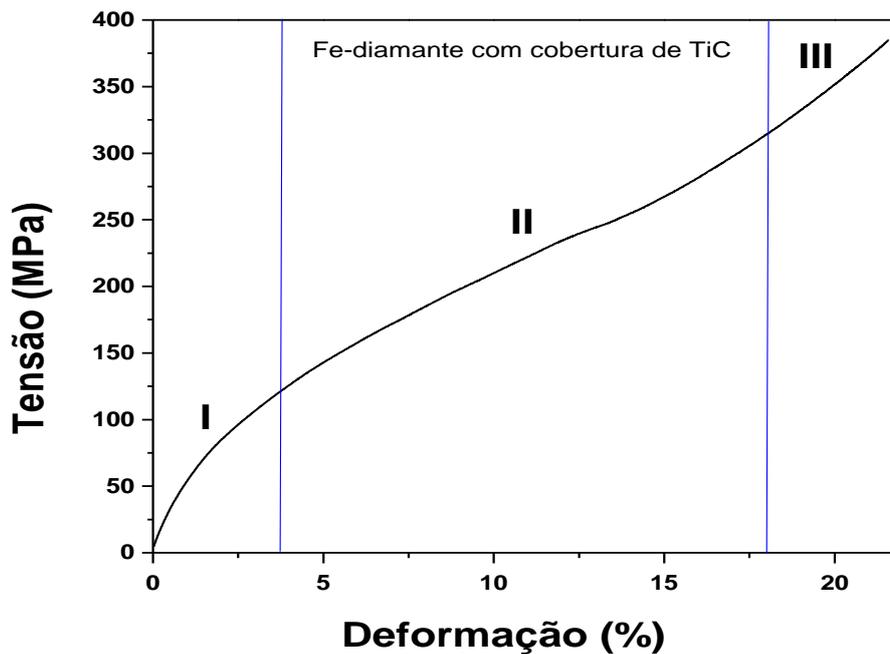


Figura 102 - Curva de tensão x deformação do compósito com base em diamantes com revestimento de TiC.

#### 4.7 Ensaios de desgaste por abrasão.

O ensaio de desgaste por abrasão é de suma importância, pois ele é o que mais se aproxima da realidade da aplicação dos compósitos. Para análise dos resultados obtidos nos ensaios, os dados foram dispostos em um gráfico que mostra a evolução da resistência à abrasão em relação ao tipo de amostra, considerando a dependência da resistência à abrasão em relação ao tempo (figura 103).

A figura 103 mostra os resultados de resistência a abrasão em função dos tempos de ensaio de desgaste por abrasão para todas as amostras com seus diferentes tipos de diamante com e sem coberturas como já estudados, obtidos por prensagem a quente a 900°C. Foram utilizados os tempos acumulados de 2, 6, 12 e 20 minutos para obtenção dos resultados. Analisando o ensaio para o tempo de 2 minutos, obteve-se valores mais baixos de resistência a abrasão, o que já era esperado. Para este tempo de ensaio, ocorre basicamente desgaste da matriz ligante para o surgimento dos primeiros diamantes, aos quais correspondem às primeiras faces cortantes para dar início ao processo de corte da pedra. Percebe-se que para os outros ensaios há uma queda da resistência a abrasão. Isso ocorre

porque agora nesta região há menor percentual de perda de massa por abrasão, pois os diamantes já estão expostos na superfície da matriz prontos para iniciar a operação de corte, resultando assim em pouca perda de matriz ligante em relação ao ensaio de 2 minutos, onde pode ser melhor analisado por quais dos tipos de diamantes adere a matriz ligante ferro. Agora, para este tempo de ensaio, principalmente da metade do tempo de ensaio para o final, começa a ocorrer o trabalho de corte propriamente dito, ou seja, tem-se agora nessa região das amostras uma taxa de corte constante, ou seja, todos os diamantes já estão completamente expostos e com uma altura de protusão suficiente e necessária para um bom desempenho e taxa de corte. Nessa região das amostras, as matrizes sofrem intenso desgaste erosivo pela abrasão com a pedra, expondo as demais faces dos cristais dos diamantes ainda embebidas na matriz, apresentando assim quais amostras tiveram melhor adesão do diamante matriz, o que conseqüentemente leva a perda (pull-out) ou destacamento dos diamantes que tiveram pior aderência a matriz de ferro. Conforme essas observações, cabe mais uma vez ressaltar que o desgaste da ferramenta diamantada impregnada é um processo contínuo, ou seja, a matriz deve ser capaz de reter os diamantes quando estes ainda apresentam capacidade de corte, para que não haja protusão dos diamantes antes do término de sua vida útil de corte. Analisando os resultados em função dos diferentes diamantes com e sem cobertura estudados, pode-se notar uma tendência nos valores de resistência a abrasão, das amostras de ferro com os diamantes com cobertura com Ti, as amostras de ferro com diamantes com cobertura TiC e as amostras de ferro com diamantes sem cobertura, apresentando os melhores valores de resistência a abrasão nos quatro tempos de ensaio respectivamente. Podendo ser comparado com o trabalho de Oliveira 2008, em análise de pérolas diamantadas com coberturas.

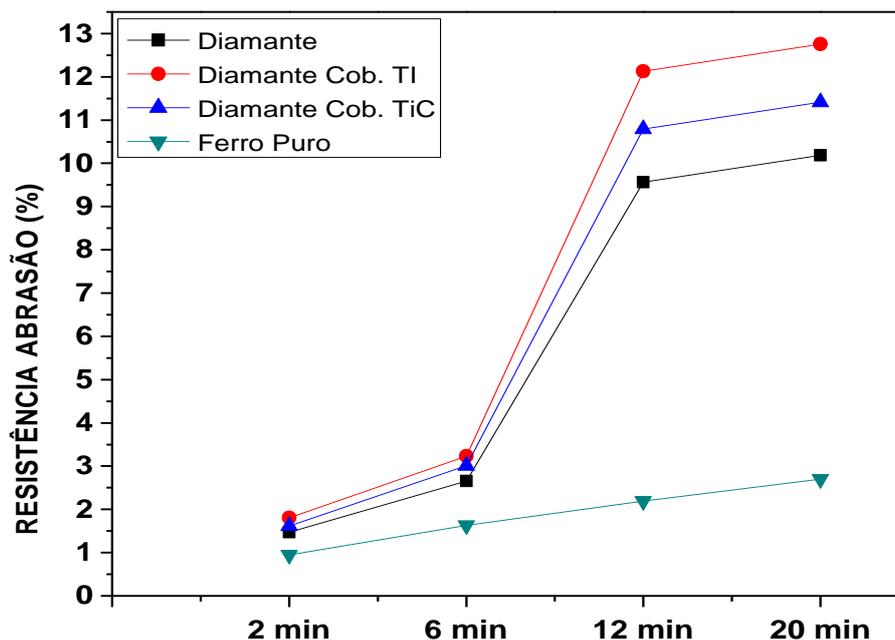


Figura 103 - Comparativo entre resistência à abrasão e tempo de ensaio.

A figura 103 dá uma ênfase maior no comportamento comparativo entre cada tipo de compósito. Uma breve análise permite perceber que o compósito com diamante revestido com Ti teve a melhor performance em todos os tempos de ensaio por resistência a abrasão. Ele foi seguido de perto pelo compósito diamantado com revestimento de TiC. De comportamento similar, porém inferior, foi o compósito com diamantes sem cobertura isto em todos os tempos de ensaio. E como já era esperado, o sinterizado de ferro sem diamantes teve o pior desempenho.

Outra evidência é que existe a tendência de o comportamento dos compósitos convergirem a um valor de resistência à abrasão depois de 20 min de teste. É possível que este comportamento também esteja associado às condições de dissipação de calor pela ferramenta, e que o Ti seja de fato responsável pelo desempenho superior de seu respectivo compósito. Neste aspecto, este trabalho comparado com o trabalho de Muzaffer Zeren e Şadi Karagöz (2006) onde duas fases principais que determinam a microestrutura das ferramentas de corte produzidas com técnicas metalurgia do pó, que ocorre pela reação na matriz - diamante interface, é de grande importância e determina o desempenho das

ferramentas diamantadas de corte. Entre o diamante e a superfície da matriz que o rodeia, uma reação química é normalmente encontrada, tal que uma ligação química também é produzida além da ligação mecânica.

Como resultado geral desta análise, pode ser destacada a influência positiva da aplicação de diamantes revestidos nos compósitos. (webb, 2000, Oliveira 2005, 2006, 2008 ).

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES**

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

- A temperatura de 650° C prova ser, do ponto de vista de dureza e densidade, o suficiente para a sinterização por prensagem a quente de ferro puro. Entretanto de agora em diante, será utilizada apenas a temperatura de 900° C, a qual por ser mais elevada, propiciaria o surgimento da grafitização dos diamantes em maior quantidade – alvo do presente estudo

- Os parâmetros de sinterização pressão, tempo e temperatura adotados para a obtenção do compósito diamantado em matriz de ferro permitiram a formação de uma estrutura consistente, com cristais de diamante homoganeamente dispersos na matriz;

- As condições de adesão entre diamante e matriz são favoráveis à sua aplicação como elemento abrasivo em ferramentas. A utilização de diamantes revestidos com TiC apresenta melhores propriedades que o diamante sem revestimento. Porém, a utilização de diamantes revestidos com Ti proporciona melhor desempenho que os diamantes sem revestimento e que os diamantes revestidos com TiC;

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

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

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

- Nos ensaios de compressão diametral foi possível definir que amostras de ferro com diamantes com cobertura de titânio proporcionam o melhor resultado de resistência a compressão, fato este atribuído à maior aderência metal-diamante, propiciado por esta cobertura;

- Os ensaios de desgaste por abrasão - um dos principais ensaios para definir qual o tipo de diamante teria a melhor aderência entre os diamantes e a matriz, mostram que os melhores resultados foram dos diamantes com cobertura de Ti, diamantes com cobertura de TiC, e diamantes sem cobertura mostrando uma melhor interação do Ti com o ferro. Assim sendo, no presente trabalho pode-se afirmar que as condições de sinterização não geraram grafitação nos diamantes, mesmo na presença do ferro – elemento promotor de forte atividade catalítica diamante-grafite. Afirma-se, também, que para o caso de ligas metálicas onde o ferro é o elemento presente como fase majoritária, é indicado o uso de diamante com cobertura de titânio.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

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

A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, (2004) *Field emission from products of nanodiamond annealing*, Carbon, 42 1099-1102.

ASM Handbook, (1979). *Alloy Phase Diagrams*. Terceira edição; 3:168.

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, pp. 48– 53.

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

Callister, Jr.W.D. (2002). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Editora LTC. Quinta Edição, p 359.

Caveney R.J. (1992) *Limites to quality and size of diamond and cubic boron nitride synthesized under high pressure, high temperature conditions*. Published by Elsevier B.V. 15, 197-205

Choi J.Y., Eun K., Kang S.J. (1998) *Effect of carbon crystallinity on the* .Materials Science, v. 27, p. 5-26,.

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

Davis, P.R. (2000). *The Future of Diamond Abrasives in Stone Processing*. Proc. of

the Intertech, Vancouver/Canada, 17-21 july.

Davis, P.R., Fish, M.L., Peacock, S., Wright, D.N. (1996) '*Indicator system for saw grit.*' IDR. Vol 56 No 570 pp78-87.

De Chalus, P A. (1994). '*Metal powders for optimum grain retention.*' IDR, Issue 4. Vol 54 No 563 pp170-172.

Del Villar, *et al* (2001). *Consolidation of Diamond tools Cu-Co-Fe basead alloys as metallic binders.* Powder Metallurgy, Vol 44, Nº 1, p 82-90.

Dresselhaus, M. S.. (1997) *Future Directions in Carbon Science.* Annual Review of Materials Science, v. 27, p. 1-34,.

Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.(1981). *Intercalation compounds of graphite.* Advances In Physics, v. 30, n. 2, p. 139-326,.

Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.. (1995) *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes.* San Diego: Academic Press,. 15-59

Fedoseev D.V., Deryagin B.V., Bakul V.N., Prikhna A.I. (1978) *Free patentsonline.com.Polycrystalline diamond member and method of preparing same-* US Patent 4,104,441

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

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

Fedoseev D.V., Buhovets V.L., Vnukov S.P., et al., (1985), *Graphitization of diamond at high temperatures, surfacial and thermo-physical properties of diamond, Proceedings of International Symposium on Physicochemical Properties of Ultra-hard Materials,* Academy of Science, Kiev, pp. 6 – 9.

Fiel J.E., (1979) *The Properties of diamond*. United States Edition published by, Academic Press Inc. 1 pp 258-409

Filgueira, M., Pinatti D.G. (2003). "*In Situ*" *Diamond Wires – Part II: The Bronze 4% weight Cutting Rope*. J. Master Poces Technol 2003; p 132:132-7.

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

German, R.M. (1985). *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York. . p.145-157.

German, R.M. (1994). *An Powder Metallurgy Science*. Metal Powder Industries Federation, 2<sup>o</sup> ed., Princeton, New Jersey.

German, R.M. (1996). *Liquid Phase Sintering*. John Wiley & Sons, New York. p.67-137.

German, R.M. (1998). *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. John Wiley & Sons, inc. USA. p. 225-226.

German, R.M., Farooq, S (1988). *An update on the theory of liquid phase sintering*. In: Proceeding, Tokio, 1987. Sintering '87. Elsevier Science Publishers LTD. New York. V.1. p. 459-464.

Huang, Zhi-Hong, Yang Bing, Fan Xiang-Jun. FU De-Jun (2006) *A cathodic arc enhanced middle-frequency magnetron sputter systemfor deposition of hard protective coatings Nuclear Science and Techniques*, Vo1.17, No.3 135-138

Huppmann, W.J. (1979). *The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering:II- Solution – Represipitation*. *Zeitschrift für Metallkunde*. N.70.v. pp. 792-797.

Iosad N N., Jackson B D, Polyakov S N, et al. J. (2001) *Vac. Sci.Technol.*, A 19, 1840

Isfort D. (2000) *Plasma Sources Sci. Technol.*,9, 25.

Jonsén P., Haggblad H. A., Sommer K.(2007), *Tensile strength and fracture energy of pressed metal powder by diametral compression test*. Powder technology. 176, 148-155.

J. Qian, C. Pantea, J. Huang, T.W. Zerda, Y. Zhao, (2004) *Carbon* 42 691.

J. Tersoff, (1988) *Phys. Rev. Lett.* 61 2879

Konstanty, J. (1991). *The Materials Science Of Stonesawing*. Industrial Diamond Review. Nº1, p. 28-31.

L. Henrard, P. Lambin, A.A. Lucas, (1997) *Astrophys. J.* 487 719. [7]

Lee, S.M.; Kang, S.J.L. (1998). *Theoretical analysis of liquid-phase sintering: Pore filling theory*. Acta Materialia, v.46, n.9 pp. 3191-3202.

Lobo A.O.; Martin A.A.; Antunes E.F.; Trava-Airoldi V.J.; Corat E.J (2005) *Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman*, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, 98-103,

Mészáros, M., Vadasdi, K. (1994). *Process and Equipment for Electrochemical Etching of Diamond – Containing Co-WC Tools and Recovery of Diamond from Used Steel Tools*. Hungarian Patent.

Mortense, A. (1997). *Kinetics of densification by solution-reprecipitation*. Acta Materialia, v.45. p. 749-758.

N. Matsumoto, L. Joly-Pottuz, H. Kinoshita, N. Ohmae, (2007) *Diamond Relat. Mater.* 16 1227

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

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

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

Oliveira L.J. et al (2007a). *Use of PM Fe-Cu-SiC Composites as Bonding Matrix for Diamond Tools*. Powder Metallurgy, v. 50, p. 148-152

Padilha, A. F. (2000), *Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades*. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A., Curitiba

Park, H.H., Cho, S.J., Yoon, D.N. (1984). *Pore filling process in liquid phase sintering*. Metallurgical Transactions, v.15A. p.1075-1080.

Phase V.B. Metals handbook

Prikna AI, Shulshenko AA, Jitnety VI. 1980 *The influence of the structure of graphite on diamond synthesis*. J Super Materials;2:2–3.

Ruset C, Short K, Hoefft D, et al. 2005 *Surf. Coat. Technol.* ,200: 744.Saha R, Inturi R B, Barnard J A, et al. 1996 *Surf. Coat. Technol.*,82: 42.

RUSSEL, J. B.; (1980)*General Chemistry*. New York: Academic Press,. p.596-599.

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

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

Shibuta, D. *et al* (1983). *Recovery of Diamond from Diamond Tool Scrap*. Mitsubishi Metal Corporation. Japanese Patent.

Shulshenko A.A, Varga L.and B. Hidasi, (1992) Diamond and graphite crytallization from metallic melt under high static pressure and high 11, 275-283

Skury A.L.D. \*, Bobrovnitchii G.S., Monteiro S.N 2004 *The graphitization process and the synthesis of diamonds from a C–Ni–Mn system*. *Carbon* 42, 2369–2373.

Steinbeck, J.; Braunstein, G.; Dresselhaus, M. S.; Venkatesan, T.; Jacobson, D. C.. (1985.) *A model for pulsed laser melting of graphite*. *Journal Of Applied Physics*, v. 58, n. 11, p. 4374-4382,

Tsuzuki A, Hirano SJ, Naka S. *Influencing factors for diamond formation from several starting carbons*. *J Mater Sci* 1985;20:2260–4.

TreicheL H., Ecksteid E. & Kern W. (1996) *New Dielectric Materials and Insulators for Microelectronic Applications*, *Ceramics International*, 22 (1996) 435-442

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

Uspenskaya K.C., Tormashev U.N., FedoceeV 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).

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

V.L. Kuznetsov, Y.V. Butenko, A.L. Chuvilin, A.I. Romanenko, A.V. Okotrub, (2001) *Chem. Phys. Lett.* 336 397.

Weber, G., Weiss, C. (2005). *Diamix – A Family of Bonds Based on Diabase – V21*.

Industrial Diamond Review. n.2. p. 28-32.

Wright, D.N., Wilson, S.M., Brown, W.F., Ovens, U. (1990) 'Segment wear on diamond impregnated mining bits' IDR Issue 5. Vol 50 pp248-252

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

Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nash, (2006) *Scr. Mater.* 54 225

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

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

Jean-Baptiste Donnet<sup>a,\*</sup>, Eric Fousson<sup>a,b</sup>, Luc Delmotte<sup>c</sup>, Michel Samirant<sup>b</sup>, Christian Baras<sup>b</sup>, (2000) *13C NMR characterization of nanodiamonds* C. R. Acad. Sci. Paris, Serie II, Chimie : Chemistry 3 831–838

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

Muzaffer Zeren <sup>□</sup>, Şadi Karagöz (2006) *Defect characterization in the diamond cutting tools* .Materials Characterization 57 111–114

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

Kamphuis, B. e Serneels, A. (2004). *Cobalt and nickel free bond powder for diamond tools: Cobalite CNF.* Industrial Diamond Review. n.1. pp. 26-32

Borges, L.H.F. (2000). *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)* – Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF/LAMAV, Campos dos Goytacazes, RJ. 109p.

Oliveira, L.J. e Filgueira, M. (2008). *Pérolas diamantadas obtidas por metalurgia do pó: nacionalização da tecnologia*. Revista Matéria. V.13. n.1. pp.23-32.

Gomes, U.U. (1995). *Tecnologia dos Pós*. Uma Introdução. Editora da UFRN. 142p.

Zhaoyin H, Yufei C, Lizue C. (1994) *Relation between recrystallized graphite and diamond growth*. J Cryst Growth:370–2.