

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DO DIAMANTE CARBONADO PRODUZIDO COM GRAFITE BRASILEIRO ¹

João José de Assis Rangel²
Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii³
Sergio Neves Monteiro⁴
Ana Lúcia Diegues Skury⁵

Resumo

Carbonado é a denominação de um diamante policristalino opaco e de cor escura, naturalmente encontrado no Brasil e na República Central Africana. Artificialmente é possível produzir-se um diamante sintético policristalino do tipo carbonado. Devido a sua microestrutura constituída de muitos grãos, este diamante é mais duro e mais tenaz que os comuns. Assim, pode ser usado com vantagens em brocas para perfuração de petróleo e outras ferramentas resistentes à abrasão. O objetivo deste trabalho foi, pela primeira vez, produzir o carbonado no Brasil e apresentar suas características microestruturais. Este carbonado foi sintetizado a altas pressões e temperaturas utilizando grafite brasileiro no setor de Materiais Superduros da UENF. As características avaliadas o colocam como um material compatível para utilização em ferramentas de corte e perfuração.

Palavras-chave: Diamante policristalino sintético; Carbonado; Microestrutura.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF BRAZILIAN GRAPHITE PRODUCED CARBONADO DIAMOND

Abstract

Carbonado is the name given to a polycrystalline, opaque and dark color diamond, which is naturally occurring in Brazil and Central Republic of Africa. Artificially, it is possible to produce a carbonado type synthetic polycrystalline diamond. Owing to its microstructure constituted by many grains, this diamond is harder and tougher than the common ones. Therefore, it can be used with advantage in petroleum perforation drill and other wear resistant tools. The objective of this work was, for the first time, to produce a carbonado in Brazil and present its microstructural characteristics. This carbonado was synthesized at high pressure and high temperature, using Brazilian graphite, at the sector of Superhard Materials of the State University of the Northern Rio de Janeiro, UENF. The evaluated characteristics indicated this carbonado as a proper material for cutting and drilling tools.

Key words: Synthetic polycrystalline diamond; Carbonado; Microstructure.

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

² *DSc. Professor da Universidade Candido Mendes (UCAM-Campos - NPDI). Rua Anita Pessanha, 100, Cep.: 28040-320, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil – joao@ucam-campos.br*

³ *PhD, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.*

⁴ *PhD. Professor da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF - CCT - LAMAV)*

⁵ *DSc. Professor da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF - CCT - LAMAV)*

1 INTRODUÇÃO

Os diamantes sintéticos normalmente utilizados pela indústria são produzidos nas seguintes formas: monocristalino de até 10 mm, pó de até $500\ \mu\text{m}$ e policristalino chegando a ter 30mm de diâmetro máximo. Os diamantes policristalinos podem ser obtidos por síntese ou sinterização a altas pressões. Entre os diamantes policristalinos encontram-se os tipos ballas e carbonado. Estes diamantes podem ser encontrados na natureza e são utilizados em ferramentas de corte e trefilação.^[1]

A Figura 1 apresenta um típico diamante policristalino natural, semelhante aos primeiros que foram encontrados no Brasil no século passado e chamados de carbonado, pela sua semelhança com o grafite.^[2] O material de estrutura policristalina análogo a este e podendo ser sintetizado diretamente a partir do grafite é comumente chamado de diamante sintético policristalino do tipo carbonado ou apenas carbonado, como será aqui chamado.



Figura 1: Carbonado Natural.

A obtenção de carbonado pode ser feita sob altas pressões e altas temperaturas ($6,5 - 10\ \text{GPa}$ e $1700 - 2300^{\circ}\text{C}$, respectivamente) de modo a se atingir a região de equilíbrio termodinâmico do diamante. O tempo máximo de síntese é de aproximadamente 40 segundos. Esta alta velocidade de formação da estrutura diamantada está associada com o modo de utilização do catalisador solvente. Este catalisador é constituído de um metal de forma cilíndrica que, após a sua fusão, penetra no sentido radial esférico provocando a transição de fase do grafite em diamante.^[3]

A Figura 2 apresenta a região do diagrama de fase do carbono de interesse para síntese de diamantes.^[4-6] Pode ser verificado que a região de formação do diamante policristalino fica mais afastada da linha de equilíbrio termodinâmico do diagrama de fase do carbono, com maiores valores de pressão e temperatura. Em contrapartida, os valores de pressão e temperatura para síntese de diamantes monocristalino e em pó ficam mais próximos da linha de equilíbrio com valores de pressão e temperatura menores.^[7]

A formação do carbonado, conforme sugere a literatura que trata do assunto, ocorre por um específico mecanismo de transformação do grafite em diamante.

Esse mecanismo envolve uma reação sólida em que um metal solvente é usado como "catalisador" e na qual o grafite é transformado em curto espaço de tempo em diamante. Para isto ocorrer, o grafite é submetido (p , T) à região de estabilidade termodinâmica do diamante com a temperatura acima do ponto eutético da liga metálica. No momento em que o metal funde-se, a elevada pressão o faz penetrar no grafite e, neste momento, é iniciada a transformação do grafite em diamante.^[8] Entretanto, a síntese do carbonado apresenta particularidades que serão ainda discutidas.

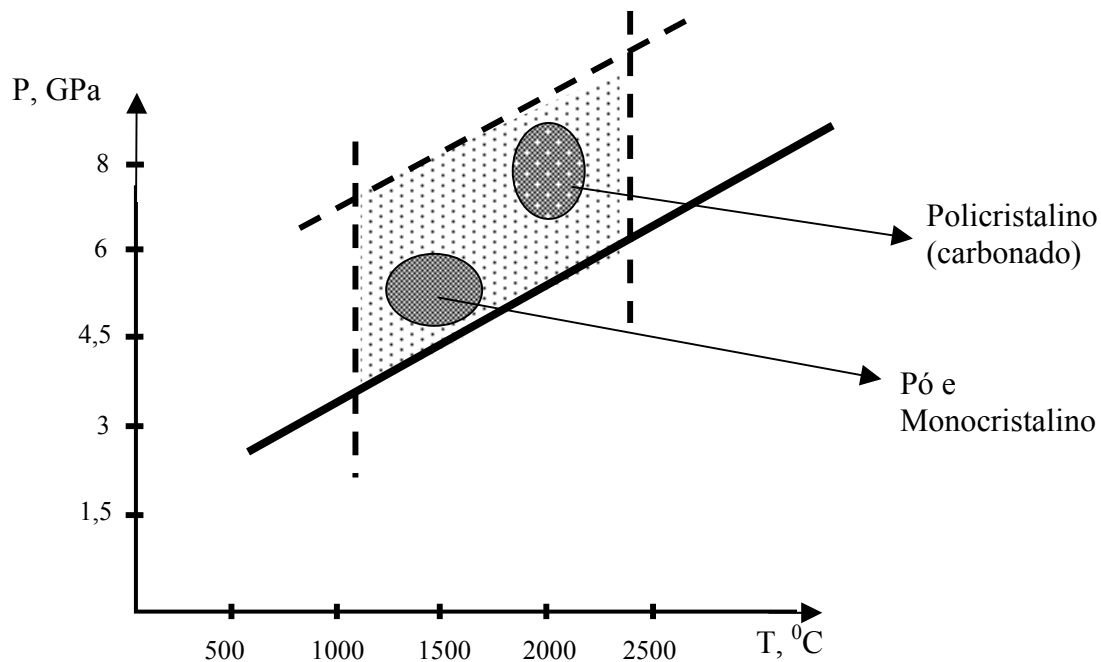


Figura 2: Região de síntese comercial dos diamantes.

2 SÍNTESE DO CARBONADO

O processo de síntese do carbonado ocorre da seguinte maneira: um arranjo especial de grafite e metal é submetido a altas pressão e temperatura de modo a atingir a região de estabilidade termodinâmica do diamante. Após a compressão inicia-se o aquecimento. Quando a temperatura da liga metálica atinge o seu ponto eutético, ela começa a penetrar no grafite, iniciando assim o processo de transição de fase do grafite em diamante.^[9]

O tempo de duração do processo é muito curto, é relativo à penetração do metal no grafite. Sendo assim, a transformação de fase do grafite em diamante, a princípio, não interfere na duração do processo e, com isto, acredita-se que esta mudança de fase deve-se a uma transformação martensítica.^[10]

Na Figura 3 está ilustrado o mecanismo de formação do carbonado. Pode ser observada a área de transformação do grafite em diamante, onde são mostrados alguns grãos de diamante (em azul) que foram formados a partir do momento em que o metal líquido (em vermelho) penetrou nos contornos de grão

do grafite. Ela mostra também alguns grãos de grafite (em cinza) que ainda não se transformaram em diamante.

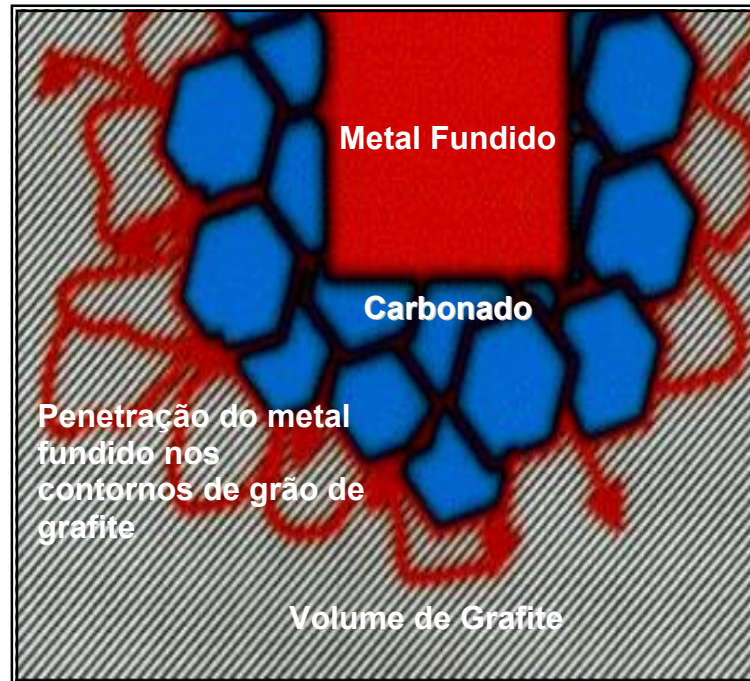


Figura 2: Desenho ilustrativo do mecanismo de formação do diamante policristalino.

A penetração do metal no grafite pode ser compreendida da seguinte maneira: O metal líquido tem aproximadamente a pressão gerada na câmara de alta pressão. Já os poros e capilares do grafite estão preenchidos com fase gasosa. Conseqüentemente, a pressão nos poros é bem menor que a pressão dentro da câmara ($< 1\text{MPa}$). Tem-se então um gradiente de pressão, ΔP e assim o líquido metálico sofre pouca restrição para penetrar no grafite.^[8]

Um fato importante a ser considerado é que o diamante policristalino herda as características morfológicas do grafite, como textura, macro e micro defeitos e impurezas. Isto, pois não há dissolução de carbono em metal, como no caso do diamante monocristalino, e sim a transformação do grafite sólido em diamante sólido. Como o tempo de transformação é muito curto, a dissolução do carbono no metal é mínima, evitando assim a formação de carbetos na fase metálica do diamante formado.^[11]

Entretanto, o metal usado na síntese do diamante policristalino interfere nas suas propriedades. Isto, pois o metal fica incorporado na sua estrutura, como em um material compósito, ou seja, os grãos de diamante policristalino ficam cobertos por um filme de metal. Assim, a fase metálica tendo natureza contínua e atuando na ligação entre os grãos participa diretamente na resistência mecânica deste tipo de diamante.^[12]

Outro ponto, refere-se a uma parte do grafite que durante o processo não transforma-se em diamante. Este grafite participa também da resistência mecânica do diamante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3 mostra um detalho ilustrativo do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna toroidal utilizado para a síntese do carbonado.^[13]

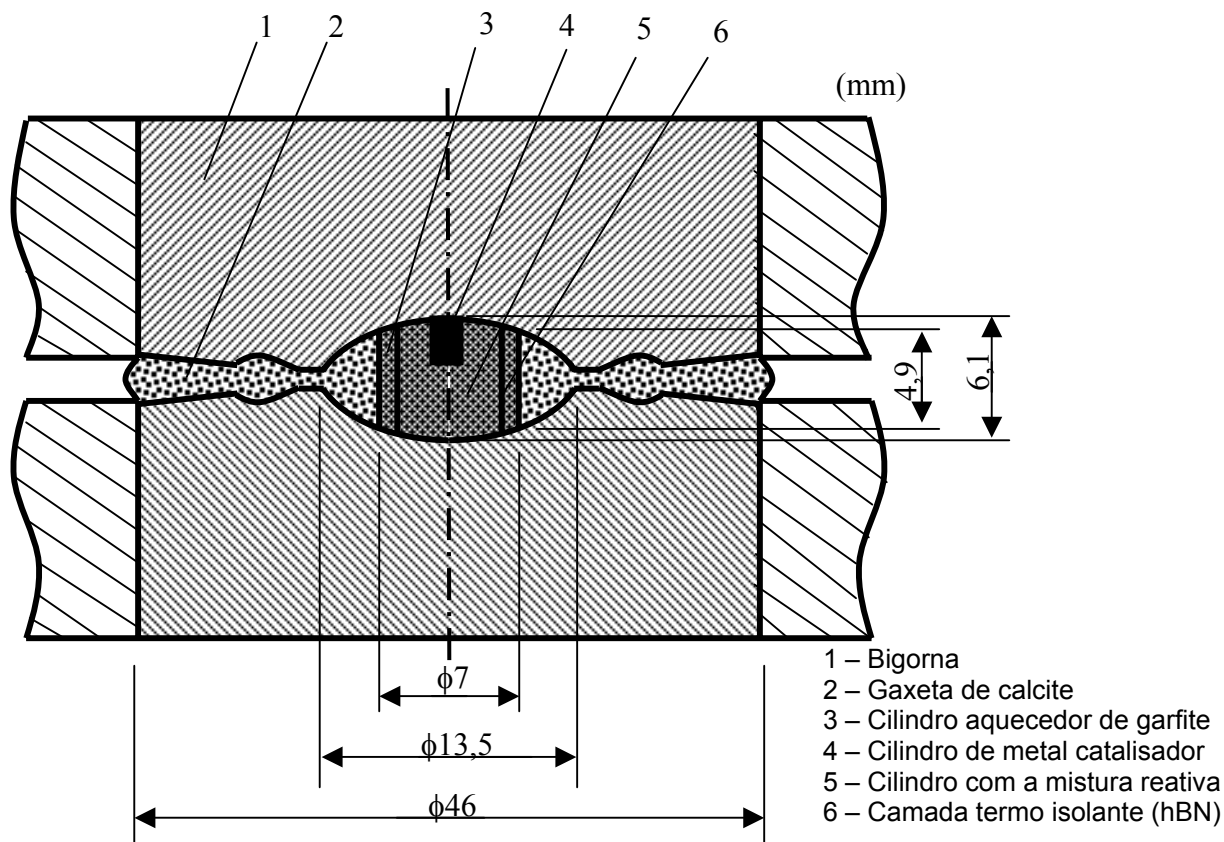


Figura 3: Dispositivo de Alta Pressão do tipo Bigorna Toroidal no Estado Comprimido.

A pressurização é obtida quando as bigornas (item 1 da Figura 3) superior e inferior são aproximadas pela aplicação da força de uma prensa especial. Com isto, a gaxeta de calcite (item 2 da Figura 3) é comprimida de forma a se manter a pressão na região de síntese, ou seja, na mistura reativa (item 5 da Figura 3). Após a compressão, começa o aquecimento através da passagem de corrente elétrica pela mistura reativa e pelo cilindro aquecedor de grafite (itens 3 e 5 da Figura 3). O cilindro aquecedor forma um tubo que circunda a região da síntese mantendo o fluxo de corrente elétrica no processo. Isto se faz necessário pela característica dielétrica do diamante que se forma na região da mistura reativa. Caso não houvesse o cilindro aquecedor, não haveria forma de manter o processo aquecido. A camada termo isolante (item 6 da Figura 3), situada entre o cilindro aquecedor e a mistura reativa, funciona como inibidor a formação de diamante no cilindro aquecedor.^[12,13]

A Figura 4 mostra a prensa utilizada no processo de síntese de diamantes. Esta é uma prensa modelo D0138B (RyazanTyazhPressMash, Rússia) com 630 toneladas de força.



Figura 4: Prensa para síntese de Diamantes.

Foram utilizados os seguintes materiais na síntese do carbonado:

- Grafite do tubo aquecedor: eletrodo;
- Grafite para síntese: Nacional de Grafite 100;
- Metal catalítico: NiCr (80-20)
- Cápsula de calcite fabricado no Lamav-UENF

O conjunto foi calibrado, em relação aos parâmetros de pressão e temperatura no interior da região de síntese, utilizando metodologia apresentada no trabalho.^[14]

Foram feitas medidas de dureza em conformidade com o método Knoop, densidade e Módulo de Yung. As amostras foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo DSM362 (Coppe-UFRJ) e submetidas à análise de difração de Raio-X da marca Bruker, modelo AXS D5005, com radiação K_{α} do cobalto.^[15,16]

As condições do processo foram:

- Pressão: 7,7GPa;
- Temperatura: 1750⁰C
- Corente elétrica: 750A
- Tempo máximo: ~30s

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5 apresenta os diamantes do tipo carbonado produzidos no LAMAV-UENF.

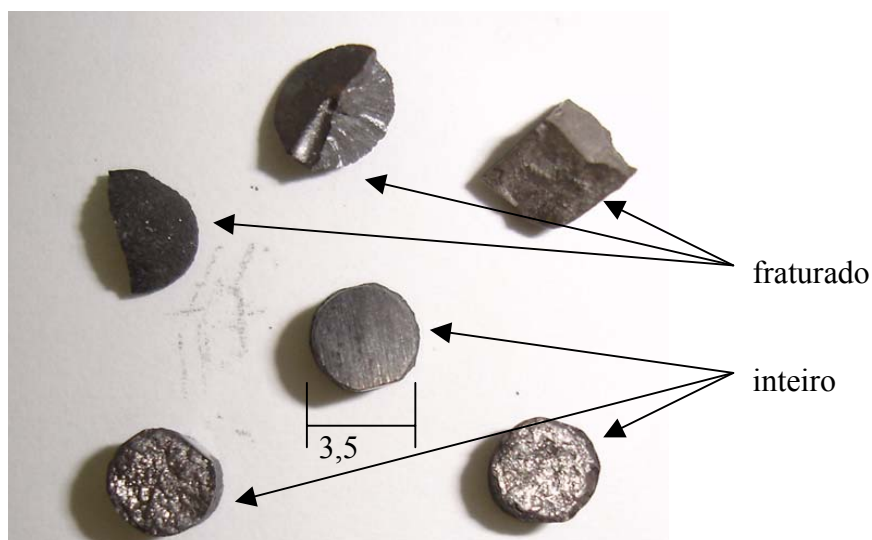


Figura 5: Aspectos gerais do Carbonado.

Foram medidas as seguintes propriedades nas amostras do carbonado:

- Dureza Knoop, GPa: 81 - 100
- Massa Específica, Kg/m^3 : 3500 - 4000
- Módulo de Yung, GPa: $\sim 900,00$

A Figura 6 apresenta então o difratograma de raio-X característico destas amostras. Pôde ser constatada, principalmente, a presença de diamante e níquel. Em quantidades menores a de cromo e grafite, como esperado.

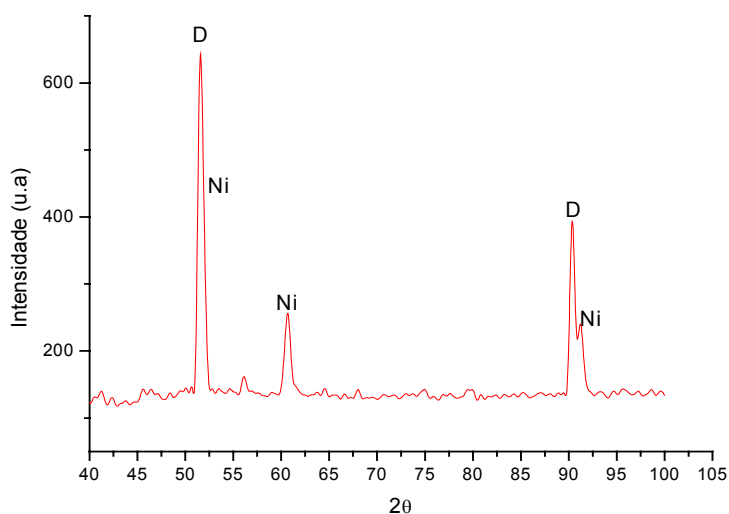


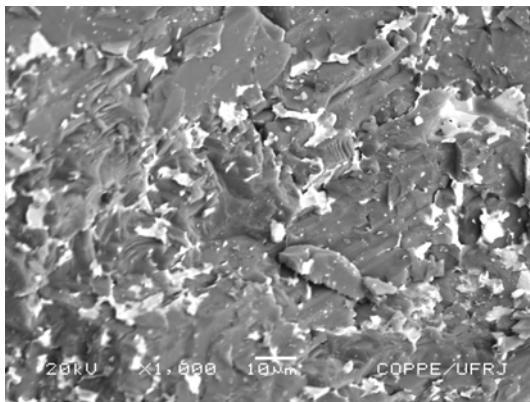
Figura 6: Porção do Difratograma de Raio-X.

Após a análise no difratômetro, as amostras do carbonado foram preparadas para observação em MEV, com objetivo de avaliar a sua morfologia. Para isto, as amostras foram fraturadas próximas a secção longitudinal de modo a expor o seu interior, como está mostrado na Figura 5.

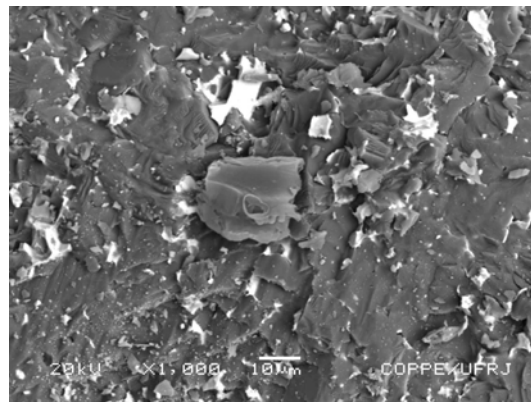
A Figura 7 apresenta então algumas imagens destas superfícies fraturadas.

Nas Figuras 7 (a, b, c) podem ser observadas a microestrutura típica do carbonado, obtidas com aumento de 1000x. Nota-se que a quantidade de metal (de cor branca) diminui à medida que se passa da Figura 7 (a) até a Figura 7 (c). Isto acontece devido à localização da região micrografada da amostra. Quanto mais próximo do cilindro de metal catalisador está a região micrografada, maior é a quantidade de metal apresentado na micrografia. Isto corresponde a dizer que, a parte do carbonado mais próxima do cilindro de metal catalisador possui maior quantidade de metal incorporado à sua estrutura.

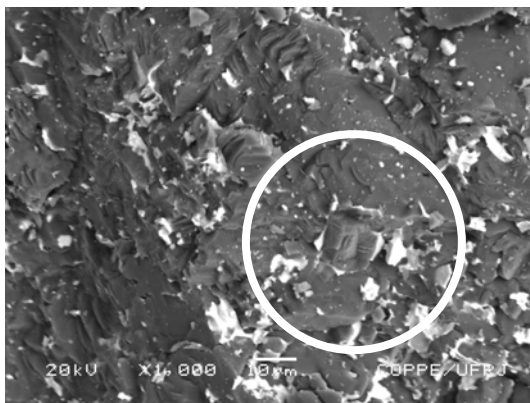
A Figura 7 (d) mostra a região destacada pela circunferência branca da Figura 7 (b) com aumento de 3000x. Com a ampliação percebe-se melhor as faces de um cristalito do diamante carbonado rompido durante a fratura da amostra. Nota-se a presença do metal circundando a superfície externa deste cristalito, como em um material compósito, onde um filme de metal circunda os cristais.



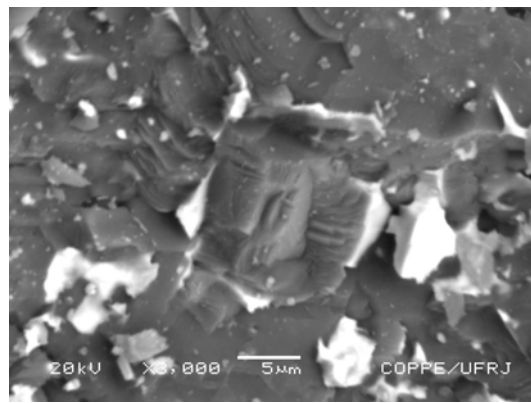
(a)



(c)



(b)



(d)

Figura 7: Micrografia de Microscópio Eletrônico de Varredura com aumentos de 1000 e 3000 vezes de regiões do carbonado.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou as características microestruturais de amostras dos primeiros diamantes policristalinos do tipo carbonado produzidos no Brasil, no Laboratório de Materiais Avançados (Lamav), na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF).

As condições para a realização da síntese foram semelhantes às condições reportadas pela literatura que trata do assunto.

Por causa da espessura fina do protetor do cilindro aquecedor de grafite, localizado na célula reativa, as amostras se apresentaram com uma forma intermediária entre o diamante policristalino do tipo ballas e carbonado.

A estrutura do diamante carbonado obtido apresentou alto nível de consolidação entre as partículas de cristalitos de diamante no corpo do policristal. Esta característica indica a obtenção de carbonados de boa qualidade, próprios para a utilização em ferramentas de corte industrial.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Fundação Estadual do norte Fluminense - FENORTE, FAPERJ, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 FIELD, J. E. The Properties of Diamond. **Academic Press Inc.** London, p.257, 1979.
- 2 FITZGERALD, C.B.; VENKATESAN, M.; DOUVALIS, AP.; COEY, J.M.D. Magnetic properties of carbonado diamonds. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Volume 300, Issue 2, May 2006, Pages 368-372.
- 3 VERESCHAGIN, L. F., IAKOVLEV, E. N., et al. Método de Obtenção dos Diamantes Policristalinos. **Patente:** USA N-⁰ 4049783, 1978.
- 4 BUNDY, F. P., BOVENKERK, H. P., STRONG, H. M., WENTORF, R. H. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. **J. Chem. Phys.** 35(2): 383-391, 1961.
- 5 KENNEDY, C. S., KENNEDY, G. C. The Equilibrium Boundary Between Graphite and Diamond. **J. Geophysical Research**, 81(4): 2467-2469, 1979.
- 6 PRAWER, S., JAMIESON, D. N. Investigation of Carbon Near the Graphite-Diamond-Liquid Triple Point. **Physical Review Letters**, 69(20), 2991-2994, 1992.
- 7 SCANDOLO, S. , BERNASCONI, G. L., CHIAROTTI, G. L., FOCHER, P., TOSATTI, E. Pressure-induced Transformation Path of Graphite to Diamond. **Phys. Review Let**, 74(20): 4015-4018, 1995.
- 8 POLIAKOV, V. P., NOJKINA, A. V., CHIRIKOV, N. V. **Diamantes e Materiais Superduros**. Ed. Metalurgia de Moscou (em Russo), 325p, 1990.
- 9 HALL, H., T. High Pressure Temperature Apparatus. **Conference on Metallurgy at High Pressure**, p133-179, 1964.

- 10 RANGEL, J.J.A.; MONTEIRO, S.N.; BOBROVNITCHII, G. S.; SKURY, A.L.D. Formation mechanism of synthetic carbonado type polycrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, In Press, Corrected Proof, Available online 3 January 2007.
- 11 EKIMOV, E.A.; SIDOROV, V.A.; SADYKOV, R.A.; MEL'NIK, N.N.; GIERLOTKA, S.; PRESZ, A. Synthesis of carbonado-like polycrystalline diamond in the B₄C–graphite system. **Diamond and Related Materials**, Volume 14, Issues 3-7, March-July 2005, Pages 437-440.
- 12 POLIAKOV, V.P.; ERMOLAEV, A.A.; LAPTEV, A.I.; POTEKIN, A. The influence of boron compounds' particles (TiB₂, BN^{cube}) on the thermal stability and the mechanical strength of synthesized carbonado after heating, **Diamond and Related Materials**, Volume 10, Issue 11, November 2001, Pages 2024-2029.
- 13 VERESCHAGIN, L. F.; KHVOSTANTSEV, L.G. High Pressure Apparatus. **Patente**: USA N-^o 3854854, 1974.
- 14 BOBROVNITCHII, G.S.; VIANNA, W.S. Métodos para Medição da Temperatura no Dispositivo de Alta Pressão com Grande Volume Usado na Síntese de Diamantes. In: **60^o Congresso da ABM**, Belo Horizonte, Anais, V.1, pp. 3078-3087, 2005.
- 15 FUKURA, S; NAKAGAWA, T.; KAGI, H. High spatial resolution photoluminescence and Raman spectroscopic measurements of a natural polycrystalline diamond, carbonado. **Diamond and Related Materials**, Volume 14, Issues 11-12, November-December 2005, Pages 1950-1954.
- 16 DE, S.; HEANEY, P.J.; HARGRAVES, R.B.; VICENZI, E.P.; TAYLOR, P.T. Microstructural observations of polycrystalline diamond: a contribution to the carbonado conundrum. **Earth and Planetary Science Letters**, Volume 164, Issues 3-4, 30 December 1998, Pages 421-433.