

EFEITO CATALÍTICO DO FERRO NA GRAFITIZAÇÃO DE DIAMANTES¹

Matheus Paes Peçanha²
Marcello Filgueira³
Luciano José de Oliveira⁴

Resumo

O cobalto (Co) é o ligante mais utilizado para a adesão de diamantes em ferramentas de corte, mas devido às flutuações de seu preço no mercado e aos problemas ambientais, vêm sendo desenvolvidos novos ligantes a base de ferro (Fe) – cobre (Cu) com adição mínima de cobalto (Co). O principal problema é que o ferro (Fe) é um forte agente catalisador da transformação do diamante em grafite, diminuindo o desempenho e a vida útil das ferramentas. Então, este trabalho tem como principal objetivo estudar grafitação de diamantes devido à presença do ferro (Fe). Para este estudo foram utilizados compósitos Fe-15%p de diamantes processados através da metalurgia do pó convencional com os seguintes parâmetros: prensagem a frio em 350 MPa e sinterização em 1.100°C/ 360 min. O efeito da influência da sinterização foi analisado através de investigação microestrutural por SEM. A observação das bandas de absorção C-C da estrutura gráfitica e do diamante foi analisado por FT-IR. Os resultados mostram a intensidade da grafitação na presença do Fe e também a influência do vácuo.

Palavras-chave: Grafitação; Metalurgia do pó.

THE CATALYST EFFECT OF IRON IN THE GRAPHITIZATION OF DIAMONDS

Abstract

Cobalt (Co) is the most used binder for adherence of diamonds in cutting tools, but due to its price fluctuation in the market and the environmental problems, new binders based on Iron (Fe)–Copper (Cu) have been developed. The main problem is that Iron (Fe) is a strong catalyst agent of the transformation of diamond into graphite, reducing the performance and life cycle of the tools. So the main objective of this work is to study the graphitization of diamonds due to the presence of Iron (Fe). For this study was utilized composites Fe-15%w of diamonds processed by conventional powder metallurgy with parameters: cold pressing at 350 MPa and sintering at 1,100°C/ 360 min. The influence of sintering was analyzed through micro structural investigation by SEM. The observation of absorption bands C-C of the graphite structure and of diamonds was analyzed by FT-IR. The results show the intensity of graphitization in presence of Fe and the influence of vacuum.

Key words: Graphitization; Powder metallurgy.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia Metalúrgica, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Rio de Janeiro, Brasil

³ Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Professor Doutor, UENF, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Pós-doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, Bolsista de Pós-Doutorado, UENF, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

As ferramentas diamantadas empregadas ao corte de rochas ornamentais são compósitos constituídos de partículas de diamantes embebidas em uma matriz metálica.⁽¹⁾

Estas ferramentas são produzidas através da metalurgia do pó (MP), que devido à facilidade de mistura de diferentes pós, permite criar novos materiais compósitos com propriedades físicas e mecânicas únicas. Esta técnica é dividida em duas rotas: metalurgia do pó convencional e prensagem a quente.

O rendimento e as características microestruturais das ferramentas cortantes estão relacionados à capacidade da matriz em segurar os diamantes. Para assegurar a eficiência destas ferramentas são utilizados ligantes.

O ligante mais utilizado para a adesão dos diamantes na matriz é o cobalto (Co). Devido às flutuações de preço deste metal no mercado mundial, alto custo, problemas ambientais no beneficiamento e ao fato de que poucos países são detentores de reserva e produtores deste metal, pesquisadores vêm desenvolvendo novos ligantes metálicos, com redução do teor de Co, onde tais produtos se baseiam no sistema ferro (Fe) – cobre (Cu), com adição máxima de 12% em peso de Co, sendo o ferro a fase majoritária nestes ligantes industriais modernos.⁽²⁾

Segundo Oliveira, Brobovnitchii e Filgueira⁽³⁾ 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 pode ocorrer causando uma drástica redução em desempenho e tempo de vida útil da ferramenta de corte.

Devido ao fato do Brasil ser um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo⁽⁴⁾ e importar ferramentas diamantadas, verifica-se a importância da nacionalização destas ferramentas, tornando-se necessário o estudo da grafitização de diamantes.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- avaliação da possível grafitização dos diamantes nas condições industriais de processamento; e
- avaliação da influência do ferro na grafitização dos diamantes, pois este é um forte agente catalisador dos diamantes.

1.3 Revisão da Literatura

1.3.1 Oxidação de diamantes

A importância do estudo da oxidação dos diamantes deve-se ao fato de que este fenômeno promove mudanças em diversas propriedades como: reatividade química, condutividade elétrica, condutividade térmica, resistência a compressão.⁽⁵⁾

Howe, Jones e Cormack⁽⁶⁾ descrevem a temperatura e o teor de oxigênio na superfície dos diamantes como os fatores mais influentes para que ocorra a oxidação dos mesmos.

Em seu trabalho, Evans e Phaal⁽⁷⁾ mostram que a oxidação ocorre em diferentes intensidades dependendo do plano cristalográfico. Segundo os resultados, o plano

{111} apresentou a maior taxa de oxidação, seguido do plano {110}, sendo que o plano {100} apresentou a menor taxa.

1.3.2 Grafitação de diamantes

Devido ao fato do diamante e do grafite terem propriedades tão diferentes, como dureza, condutividade térmica e elétrica;⁽⁸⁾ torna-se importante o estudo da grafitação de diamantes.

Em seu trabalho, Evans e Phaal⁽⁷⁾ trataram termicamente diamantes octaédricos a temperaturas de 1.700 K por 20 horas e de 1.900 K por 5 horas, em vácuo 5×10^{-6} torr, observando que não houve a formação de grafite. A 2.000 K foi detectado, via microscópio ótico, grafite após 15 minutos. Também foi concluído que a grafitação não é iniciada por toda superfície, mas sim em pequenos sítios que se propagam através da superfície.

Evans⁽⁹⁾ mostra a influência dos planos cristalográficos na grafitação de diamantes naturais na presença de oxigênio. Foi concluído que os planos {111} e {110} têm maior afinidade a grafitação que os planos {100}.

Segundo Evans e Phaal,⁽⁷⁾ deve-se tomar cuidado ao estudar a grafitação para que não esteja ocorrendo também a oxidação, pois este fenômeno também forma camadas de carbono na superfície do diamante.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo das Amostras

Para o estudo da grafitação de diamantes, as amostras foram preparadas via Metalurgia do Pó Convencional, utilizando-se pó de Fe puro comercial, com tamanho de partícula 50 μm – Merck, e os diamantes da Element Six, com tamanho médio de cristal cubo-octaédrico 425 μm .

O pó de Fe e os diamantes foram pesados e misturados manualmente com uma composição de Fe-15% em peso de diamantes, usando cânfora como aglomerante/lubrificante orgânico (2% em peso). Após esta etapa, as misturas foram compactadas a frio em uma matriz cilíndrica de aço 1.045 temperado de 7 mm de diâmetro e de altura, para melhor distribuição da densidade. A pressão de compactação foi de 350 MPa - pressão ideal para compactação de compósitos diamantados, segundo Oliveira, Brobovnitchii e Filgueira.⁽³⁾

2.2 Sinterização

Antes de serem sinterizadas, foi realizada a secagem das amostras em 300°C durante 30 minutos, para promover a remoção da cânfora. As sinterizações foram realizadas em um forno resistivo tubular, bp engenharia, na temperatura de 1.100°C durante 360 minutos, pois a maioria das ferramentas diamantadas obtidas por sinterização convencional são processadas nesta faixa de temperaturas⁽¹⁰⁾ e o tempo médio de uso intermitente dessas ferramentas é de 360 minutos.⁽¹¹⁾ Para avaliação da influência da oxidação dos cristais de diamante, foram realizadas sinterizações nas mesmas condições de temperatura e tempo sob alto vácuo de 10^{-5} mmHg.

2.3 Caracterização dos Diamantes

Para realizar a caracterização dos diamantes sinterizados, eles foram separados da matriz metálica via dissolução em solução de $1\text{HCl} + 2\text{HNO}_3$.

Com o intuito de avaliar o efeito da presença do ferro na grafitação de diamantes, os tratamentos térmicos descritos acima também foram realizados em diamantes na forma de pó solto sem a presença do ferro.

O dano térmico causado nos diamantes pelos tratamentos térmicos e também devido à presença do ferro, agente catalítico da grafitação, foi visualizado via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A avaliação estrutural foi feita por FT-IR, para observar a formação dos espectros das bandas de absorção C-C da estrutura gráfica e do diamante. Foi utilizado o equipamento de FT-IR da TA Instruments.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do Dano Térmico dos Diamantes

A Figura 1 mostra diamantes em quatro situações diferentes: (a) não tratados termicamente; (b) tratados termicamente; (c) sinterizados com Fe a vácuo; e (d) sinterizados com Fe sem vácuo.

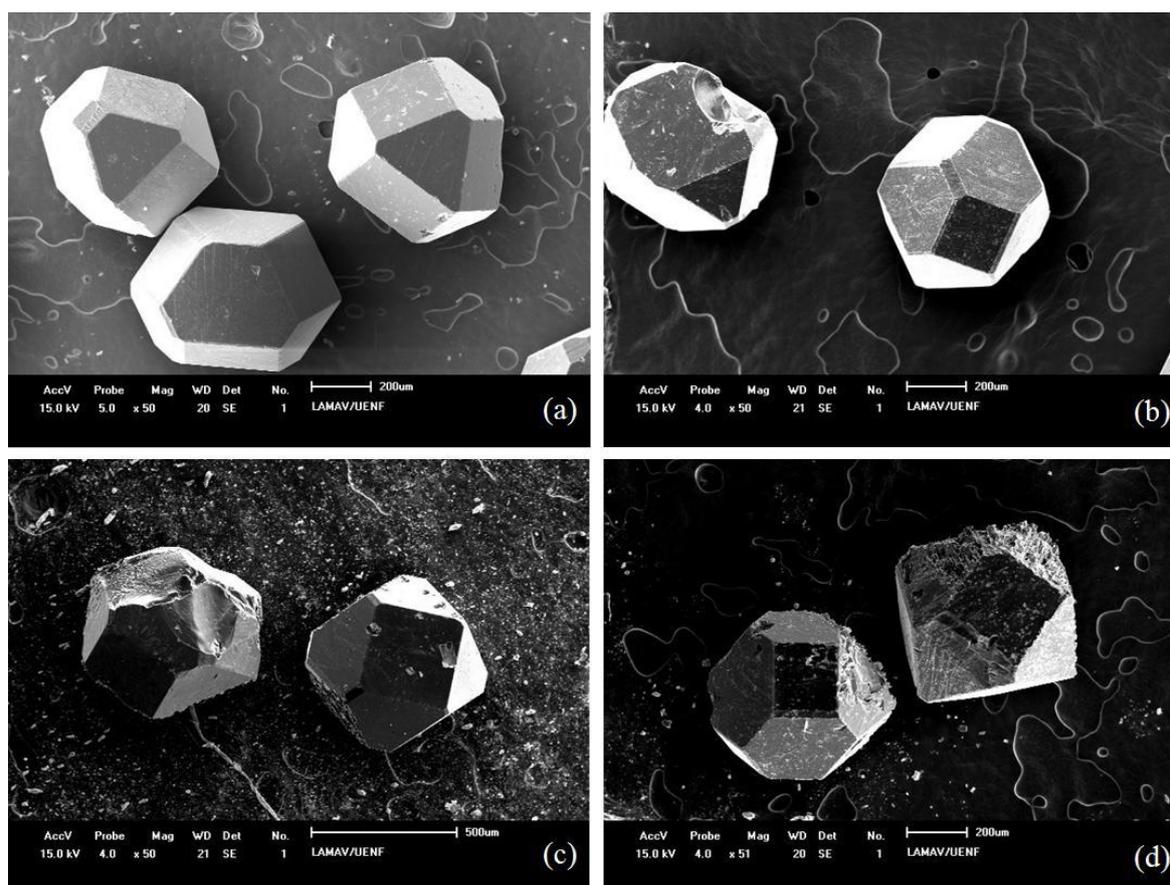


Figura 1. (a) Diamantes não tratados termicamente; (b) tratados termicamente; (c) sinterizados com Fe a vácuo; e (d) sinterizados com Fe sem vácuo.

Pode-se observar na Figura 1b que os defeitos na partícula de diamante não são muito pronunciados, tendo em vista que a grafitização ocorreu em menor intensidade.

Na Figura 1c nota-se que houve um dano térmico maior que no caso anterior. Como neste caso os diamantes foram tratados termicamente em condições de alto vácuo, pode-se afirmar que o dano térmico foi devido à grafitização.

Comparando com os estudos de Evans e Phaal⁽⁷⁾ em que só foi possível observar a formação de grafite a 2.000 K, torna-se mais notável o efeito do Fe como um agente catalisador da grafitização, já que este fenômeno ocorreu em temperaturas bem menores durante a sinterização.

Na Figura 1d fica mais visível o dano que a grafitização causou na partícula de diamante. Este resultado é consistente, pois Evans⁽⁹⁾ mostra em seu trabalho que os planos cristalográficos em que a grafitização foi mais intensa também foram os que tiveram maior taxa de oxidação.

Isto ocorre, pois a oxidação gera pequenas imperfeições na superfície do cristal de tal forma que há um aumento na superfície específica acelerando a grafitização. Este fato somado a presença do Fe que é um forte agente catalisador, ocasionou em uma reação muito intensa, degradando fortemente as partículas de diamante.

Na Figura 2 consegue-se visualizar os sítios de grafitização em um dos planos da partícula de diamante tratada termicamente.

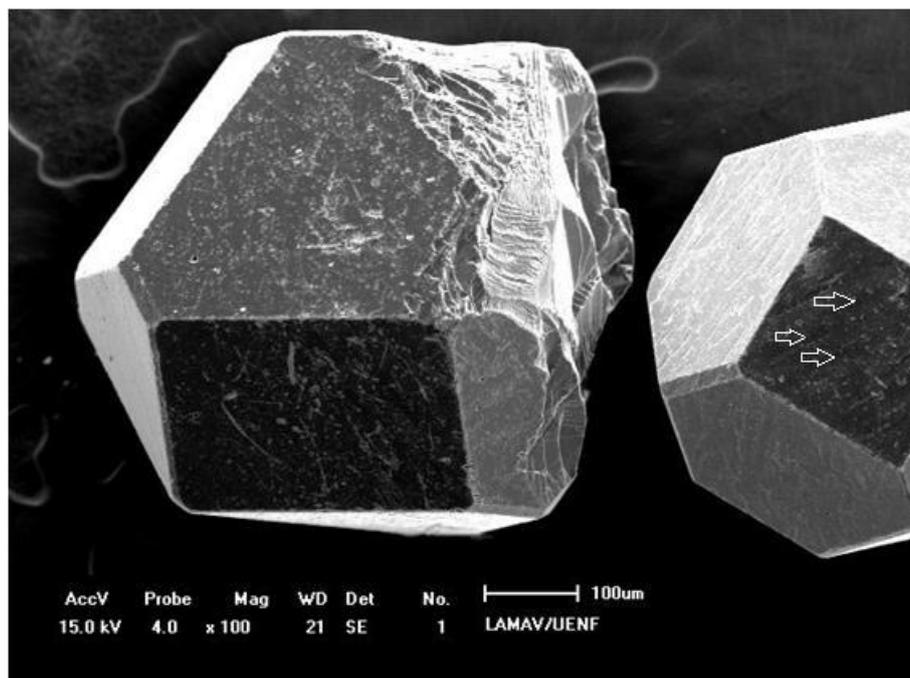


Figura 2. Sítios de grafitização em diamantes tratados termicamente.

3.2 FT-IR

Na Figura 3, pode-se observar pouca absorção na faixa $< 796 \text{ cm}^{-1}$ originada de defeitos no cristal e bandas na faixa de absorção $> 3.024,51 \text{ cm}^{-1}$ que são originadas das vibrações da ligação C-H.⁽¹²⁾ Pode-se observar também absorção na faixa de $1.818,95 \text{ cm}^{-1}$ a $2.544,22 \text{ cm}^{-1}$ que são inerentes as linhas phonon⁻² (1.800 cm^{-1} a 2.800 cm^{-1}) associadas a ligação C-C do retículo cristalino do diamante.⁽¹³⁾

SHIMADZU

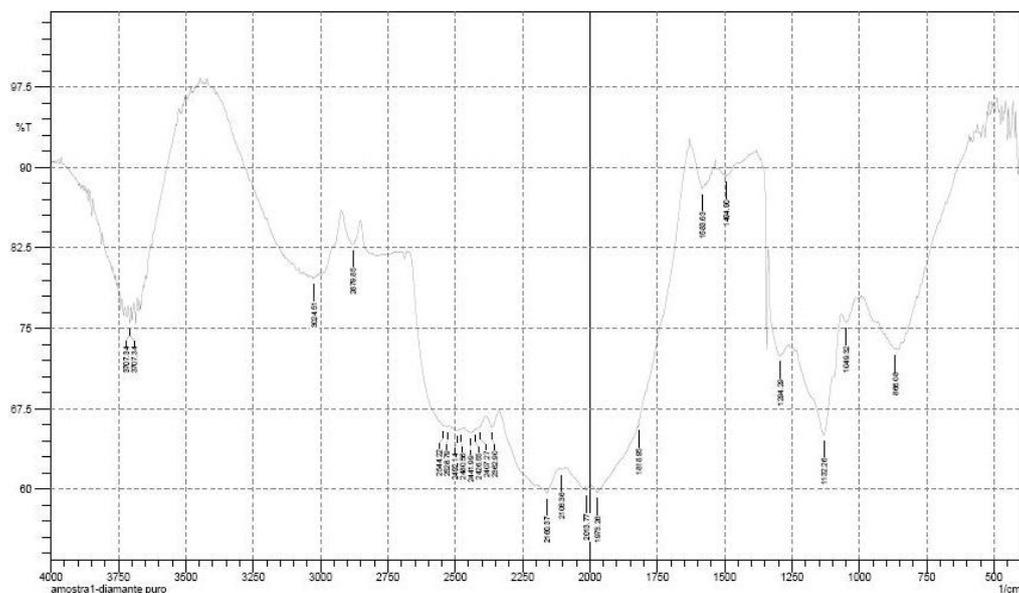


Figura 3. Espectro de FT-IR para diamantes não tratados termicamente.

O espectro de FT-IR dos diamantes tratados termicamente está representado na Figura 4. Observa-se em relação ao caso anterior que a há menos absorção na faixa das ligações C-C do diamante, pois houve degradação do retículo cristalino do diamante devido à oxidação e em menor intensidade à grafitação. Pode-se notar também um pico de absorção em $2.362,90 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde às ligações C-O.⁽¹⁴⁾

SHIMADZU

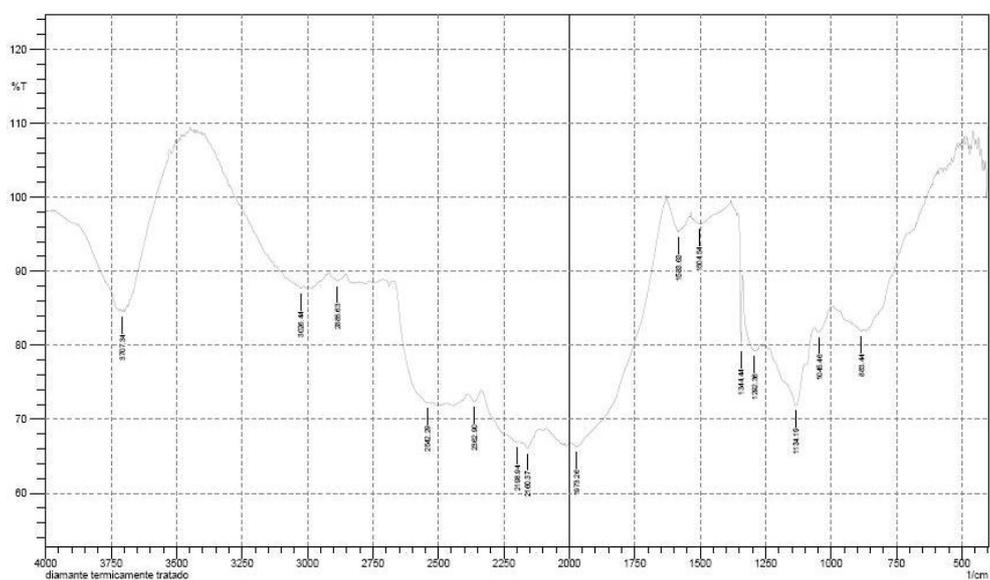


Figura 4. Espectro de FT-IR dos diamantes tratados termicamente.

A Figura 5 representa o espectro de FT-IR dos diamantes sinterizados com Fe a vácuo. Observa-se que há absorção na faixa de comprimentos de onda $< 1.531,55 \text{ cm}^{-1}$ que é inerente às ligações C-C (sp^2) do grafite, segundo Rizzo.⁽¹⁵⁾ Este resultado era esperado, pois com a presença do Fe a grafitação ocorreu em maior intensidade.

SHIMADZU

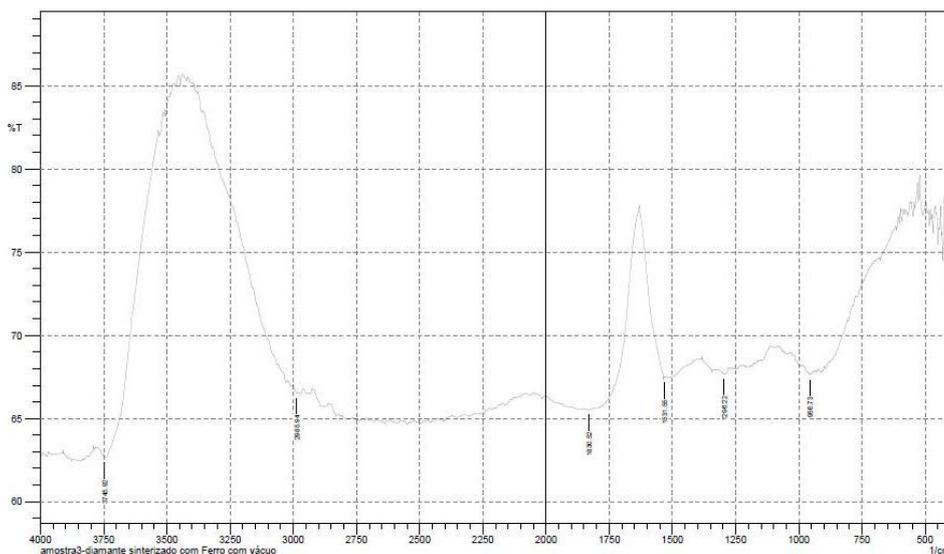


Figura 5. Espectro de FT-IR dos diamantes sinterizados com Fe a vácuo.

Na Figura 6 observa-se grande absorção na faixa de comprimentos de onda inerentes a ligação C-C da grafite e também se pode notar que houve maior absorção no comprimento de onda $680,90\text{ cm}^{-1}$ que é inerente a defeitos na rede cristalina do diamante, pois nesse caso houve a ação conjunta da oxidação e da presença do Fe como agente catalisador. Existe também um pico de absorção no comprimento de onda $2.991,72\text{ cm}^{-1}$ inerente a ligação C-H (sp^2).⁽¹⁵⁾

SHIMADZU

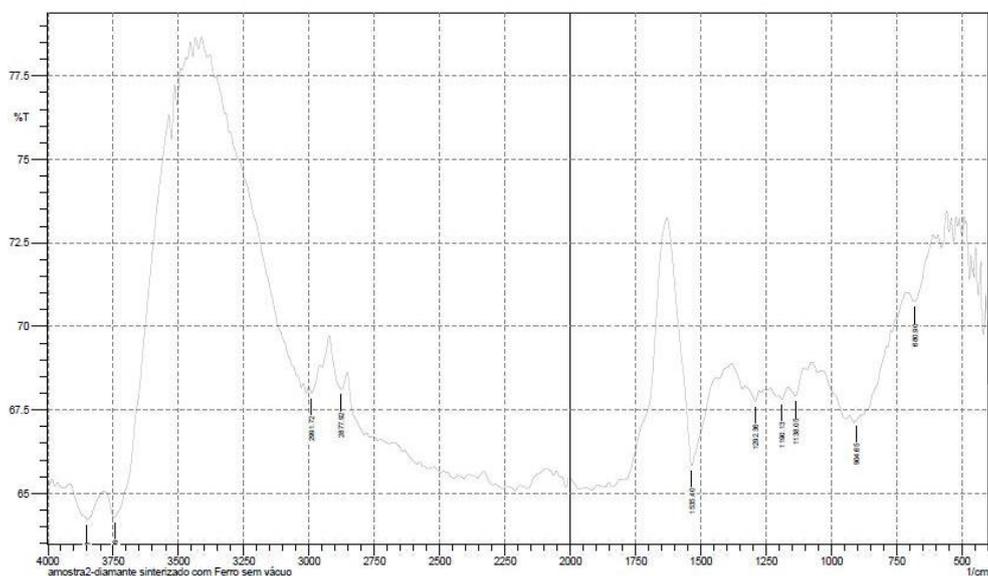


Figura 6. Espectro de FT-IR dos diamantes sinterizados com Fe sem vácuo.

4 CONCLUSÃO

- Foi constatado a grafitização dos diamantes nas temperaturas de processamento das ferramentas diamantadas;
- os resultados de FT-IR mostram que sem a presença do Fe, a oxidação ocorreu em maior intensidade; e

- a presença do Fe promoveu grafitação em grande intensidade mesmo em condições de alto vácuo, notando que sem alto vácuo foi o caso em que ocorreu maior degradação dos diamantes devido a ação combinada da oxidação e da grafitação.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq por financiar este trabalho e pela bolsa de estudo concedida ao 1º autor.

REFERÊNCIAS

- 1 LU, Y., DONG, H.F., LI, W. Effects of sintering temperature on the properties of Cu-Co based alloys matrix. *Advanced Materials Research Journal*, v.203, p. 1757-1762, 2011.
- 2 BARBOSA, A.P., BROBOVNITCHII, G.S., SKURY, A.L.D., GUIMARÃES, R.S., FILGUEIRA, M. Structure, microstructure and mechanical properties of PM Fe-Cu-Co alloys. *Materials & Design*, v. 31, p. 522-526. 2010.
- 3 OLIVEIRA, L.J., BROBOVNITCHII, G.S., FILGUEIRA, M. Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 25, p. 328-335. 2007.
- 4 MOREIRA, J.M.S., MANHÃES, J.P.V.T., HOLANDA, J.N.F. Reaproveitamento de resíduos de rocha ornamental proveniente de noroeste fluminense em cerâmica vermelha. *Revista Cerâmica*, v. 51, p. 180-186. 2005.
- 5 JOHN, P., POLWARTA, N., TROUPEA, C.E., WILSON, J.I.B. The oxidation of (100) textured diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 11, p. 861-866. 2002.
- 6 HOWE, J.Y., JONES, L.E., CORMACK, A.N. The oxidation of diamond, School of Ceramic Engineering and Materials Science, Alfred University, New York, p. 1-5. 2001.
- 7 EVANS, T., PHAAL, C. The kinetics of diamond-oxygen reaction. *Proc. Conf. Carbon*, 5 ed., p. 147-153. 1962.
- 8 CALLISTER, W.D.Jr. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7ª ed. Traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 9 EVANS, T. The properties of diamond. *Academic. London*, v. 18, n. 2, p. 403-424. 1979.
- 10 BARBOSA, A.P. *Processamento via metalurgia do pó e caracterização de ligas de Fe-Cu-Co para o uso em ferramentas diamantadas*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes.
- 11 GAVITO, D.G. *Cutting mechanics modeling for polycrystalline diamond compacts and extension to the drill bit*. 1998. Ph.D. thesis, University of Tulsa, Tulsa, Oklahoma, USA.
- 12 DAVIES, G. Decomposing the IR absorption spectra of diamonds. *Nature*, v. 290, p. 40-41. 1981.
- 13 LINARES, R., DOERING, P. Properties of large single crystal diamonds. *Diamonds & Related Materials*, v. 8, p. 909-915. 1998.
- 14 MISRA, A., TYAGI, P.K., SINGH, M.K., MISRA, D.R. FTIR Studies of nitrogen doped carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials*, v. 15, p. 385-388. 2005.
- 15 RIZZO, V.Z. *Estudos das propriedades ópticas e eletro-ópticas de filmes de carbono amorfo tipo diamante-DLC*. 2010. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo.