

# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBONO AMORFO SOBRE O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO NO SISTEMA B-SI-CU-DIAMANTES <sup>1</sup>

Ana Lúcia Diegues Skury <sup>2</sup>  
Eduardo Gravatá <sup>3</sup>  
Márcia Giardinieri de Azevedo <sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho teve como finalidade avaliar a influência da presença de carbono amorfo na zona de sinterização do diamante no sistema B-Si-C. Para a execução do processo de sinterização os pós foram misturados em um moinho de alta energia. Os resultados mostraram que o carbono amorfo é capaz de minimizar o processo de grafitação durante a sinterização dos diamantes.

**Palavras-chave:** Materiais nanoestruturados; Resistência mecânica; Compósitos diamantados.

## INFLUENCE OF THE ADDITION OF CARBON BLACK ON DIAMOND SINTERING PROCESS IN THE B-SI-CU SYSTEM

## Abstract

In the present work the influence of the presence of amorphous carbon in the sintering of the diamonds in the system B-Si-C was to evaluated. To implement the sintering process the powders were mixed in a high energy ball milling. The results showed that the amorphous carbon is able to minimize the graphitization process during sintering of diamonds.

**Key words:** Nanostructured materials; Mechanical strength; Diamond composite

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> D.Sc. Professora, LAMAV - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil, [lucia@uenf.br](mailto:lucia@uenf.br)

<sup>3</sup> Aluno de Graduação – LAMAV/CCT/UENF, [Leonardo.gasparini.b@gmail.com](mailto:Leonardo.gasparini.b@gmail.com)

<sup>4</sup> DSc, Técnica, LAMAV-CCT-UENF, [mgazevedo@uenf.br](mailto:mgazevedo@uenf.br)

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais nanocompósitos nas indústrias, especialmente para melhora da performance das ferramentas, é bastante atraente<sup>(1-3)</sup>. Entretanto, sua produção em escala industrial ainda não foi implementada na prática devido à problemas relativos à inércia das partículas de diamante e sua grafitização durante o tratamento de alta energia (quando submetido à altas pressões ou durante o processo trituração). Várias tentativas para produção de materiais ND usando diferentes métodos, tais como deposição a vapor, sinterização por pressões dinâmicas, não permitiram a obtenção dos resultados desejados<sup>(1,3)</sup>.

Durante a sinterização dos nanodiamantes puros em condições de altas pressões, o nanopó é consolidado via difusão dos átomos de carbono nas interfaces. Entretanto, este processo é acompanhado pela rápida recristalização das partículas, resultando na deterioração das propriedades mecânicas dos compactos. O crescimento irregular dos grãos tende a aumentar com a diminuição do tamanho do grão do diamante inicial. Quando se reduz os parâmetros de sinterização (visando a diminuição da velocidade de recristalização) observa-se o aumento da porosidade dos compactos. A utilização de metais ligantes ou ativadores do processo de sinterização visando o melhoramento das propriedades dos compactos também não apresentou resultados satisfatórios.

Desta forma fica evidente que os métodos convencionais de sinterização baseados nos bem conhecidos processos de difusão não são aplicáveis para a sinterização de nanodiamantes. Esta situação poderia ser resolvida com a utilização de materiais que, ao mesmo tempo, funcionariam como inibidores do processo de recristalização e redutores da energia superficial das partículas, facilitando assim a eliminação de poros e lacunas. Em particular, nanopós de materiais carbonáceos, óxidos metálicos e carbonatos podem atuar desta maneira em condições termodinâmicas específicas<sup>(2)</sup>. Isto representa a diferença fundamental entre o método proposto no presente projeto e os métodos convencionais de sinterização assistida por alta pressão, os quais estão fundamentados na utilização de metais ou carbeto metálicos como ativadores do processo.

Deve ser ressaltado também que o processamento dos pós nanométricos para produzir nanocompósitos possui algumas peculiaridades devido à elevada área superficial específica e ao acentuado aumento do efeito das tensões superficiais. Entre algumas vantagens da utilização de pós nanométricos para sinterização dos nanocompósitos estão os aumentos da difusão superficial e por fluxo viscoso, aumentando a cinética de reação no estado sólido, de sinterização e de recristalização, assim como a cinética de crescimento de grãos quando não há presença de inclusões.

As peculiaridades deletérias provêm da forte aglomeração entre as partículas e conseqüente falta de homogeneidade durante a prensagem, fricção durante a compactação, contaminações da superfície e em alguns casos a forte redução da sinterabilidade dos nanocompósitos devida às inclusões nanométricas. Portanto, diante do exposto, pesquisas no campo da produção de nanocompósitos superduros, bem como o desenvolvimento de uma base analítica que permita sua caracterização e performance, tornam-se relevantes, tanto ponto de vista científico quanto tecnológico.

Baseado nestes princípios, o presente trabalho visa a aplicação da técnica de moagem de alta energia ao pó do sistema B-Si-Cu-Diamante dopado com carbono amorfo com objetivo de minimizar o efeito da grafitização dos diamantes.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada para a confecção dos compósitos está apresentada a seguir.

- Pó de diamante com granulometria 40/28 $\mu$ m do tipo AC-63 datado de 24/05/2000 produzidos no próprio setor de materiais superduros do LAMAV;
- Grafite da NACIONAL DE GRAFITE Ltda para preparação da matriz de compactação e adição a mistura.
- Cobre marca VETEC Ltda com pureza de 99,5%.
- Silício em pedra moído até uma granulometria de 180 mesh;
- Boro marca VETEC Ltda com 99,99% de pureza e granulometria menor que 1 $\mu$ m;
- Carbono amorfo

A composição da mistura utilizada no presente estudo está apresentada na Tabela 1. Os pós foram pesados em balança analítica SCALTEC modelo SBC 31, com resolução de 0,0001g.

**Tabela 1-** Composição da liga B-Si-Cu-Carbono Amorfo-Diamante utilizada

Elemento	Teor (% em massa)
Diamante	68
Boro	1
Silício	14
Cobre	15
Carbono amorfo	2

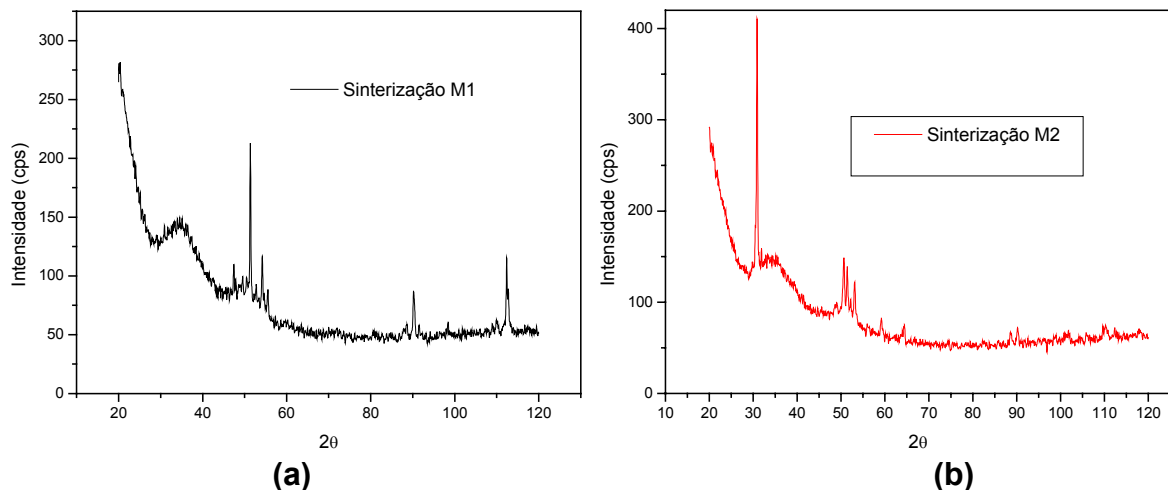
Os elementos foram pesados na balança analítica Scaltec modelo SBC 31-220g com acurácia de  $\pm 0,0001$ g. Foram preparadas duas misturas com a mesma composição (M1) e (M2), sendo a única diferença entre elas a moagem somente dos elementos de liga e posterior adição do diamante (M1) e a moagem do diamante junto com os elementos de liga (M2). Foi homogeneizada por 1 hora a mistura dos elementos e do diamante na mistura (M1).

A partir da mistura de pós obtida foram preparados os compactos para a execução do processo de sinterização. Primeiramente efetuou-se a montagem da cápsula de calcita e condutores (aquecedores) de grafite (O tubo aquecedor possibilitará a passagem de corrente elétrica, conseqüentemente o aquecimento da amostra por efeito Joule). A massa de mistura em cada amostra foi em torno de  $0,4 \pm 0,01$ g, a qual foi compactada manualmente. Foram preparadas 22 amostras com a mistura obtida

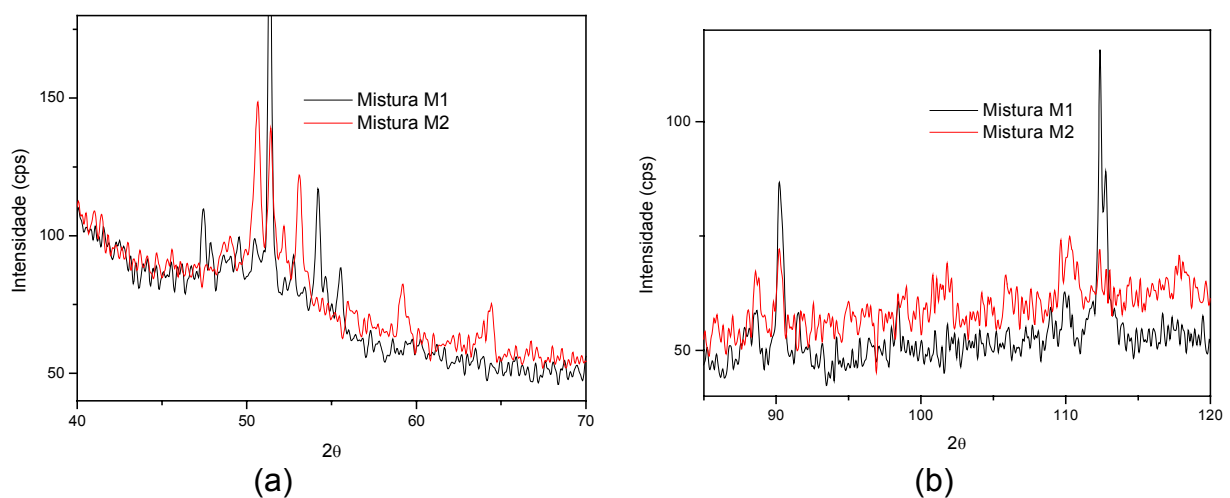
O processo de sinterização das amostras foi conduzido sob pressão de 5,5 GPa, e temperatura 1250°C, sendo estas condições mantidas por cerca de 10 minutos. Ao final do processo as amostras foram retiradas da matriz de grafite, limpas e posteriormente fraturadas para as análises por difração de raios-x e MEV.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme descrito na metodologia foram preparados dois tipos de misturas: M1 e M2. Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os difratogramas característicos para cada tipo de mistura. Para efeito de comparação, na Figura 2 está apresentado o difratograma das duas amostras.



**Figura 1** – Difratomogramas das amostras sinterizadas. (a) M1; (b) M2



**Figura 2**– (a) Detalhe do difratograma para  $2\theta$  variando entre 40 e 70; (b) para  $2\theta$  variando entre 80 e 120.

A análise das Figuras 1 e 2 revela que o tipo de mistura influencia sobre a estrutura dos compactos sinterizados. Entretanto, em função da pequena quantidade de amostras sinterizadas ainda não é possível se fazer uma análise mais profunda acerca desta influência. Provavelmente este fato pode também estar associado ao processo de homogeneização da mistura. Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentadas as composições referentes aos difratogramas apresentados. Conforme pode ser observado nestas tabelas a composição da estrutura dos compactos é distinta para os dois tipos de mistura. Conforme já mencionado isto pode estar associado a não homogeneidade da mistura. Um outro fator pode também ser arrolado: os gradientes de pressão e temperatura. Como descrito na metodologia, as amostras foram sinterizadas no interior de uma matriz de carbono inserida na cápsula deformável. Portanto, os valores de pressão e temperatura, em função dos gradientes, não foram os mesmos para as amostras sinterizadas, justificando assim as diferenças observadas.

Após o processo de sinterização as amostras foram fraturadas no sentido diametral e preparadas para as análises por microscopia eletrônica de varredura. Serão apresentadas as micrografias características das amostras sinterizadas a partir dos dois tipos de misturas. Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as micrografias da superfície de fratura de duas amostras. Na Figura 3 está mostrada a micrografia da

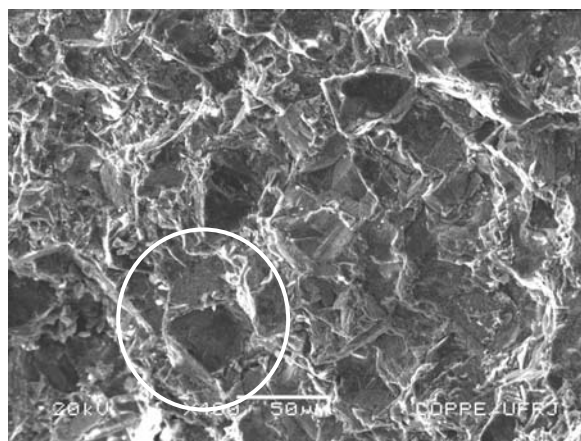
amostra sinterizada a partir da mistura M1 e na Figura 4 amostra sinterizada a partir da mistura M2. A comparação destas duas micrografias confirma a distinção entre os compactos sinterizados a partir dos dois tipos de mistura. Inicialmente observa-se que o tamanho dos cristais de diamante são bem menores para a mistura M2, pois nesta mistura os diamantes foram submetidos ao processo de moagem em alta energia. Outro aspecto a ser observado refere-se à distribuição dos ligantes. Para uma melhor análise nas figuras 5 e 6 são apresentados detalhes das micrografias 3 e 4. Na Figura 3 destacado no círculo branco.

**Tabela 2** – Composição para a amostra sinterizada a partir da mistura M1

No	PDF-No	Formula	Name Min,	Quality	Picos Identificados
1	49-1327	B N	Nitreto de boro	star	6
2	6- 675	C	Diamante	star	3
3	26-1111	Cu B24	Boreto de cobre	index,	6
4	27-1402	Si	Silício, syn	star	1
5	23- 222	Cu15 Si4	Silicieto de cobre	doubt	4
6	39-1315	Fe3 B	Boreto de ferro	index,	3

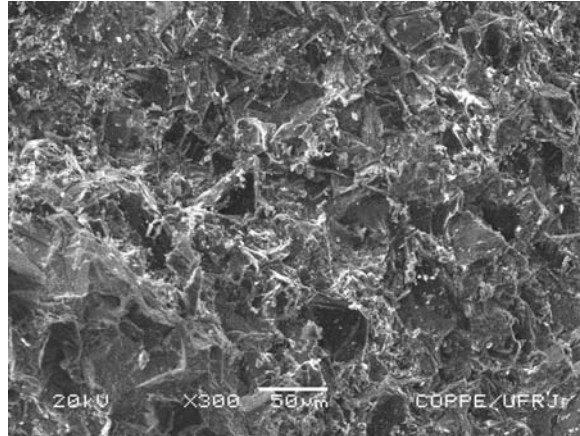
**Tabela 3** – Composição para a amostra sinterizada a partir da mistura M2

No	PDF-No	Formula	Name Min.	Quality	Picos Identificados
1	6- 675	C	Diamante	star	3
2	4- 836	Cu	Cobre, syn	star	4
3	41-1487	C	Grafite-2H	index.	3
4	26-1079	C	Grafite-3R, syn	calc.	3
5	72-1301	Fe2 B	Boreto de Ferro	calc.	4
6	5- 586	Ca C O3	Calcita, syn	star	5
7	23- 222	Cu15 Si4	Silicieto de cobre	doubt	5
8	39-1315	Fe3 B	Boreto de ferro	index.	4

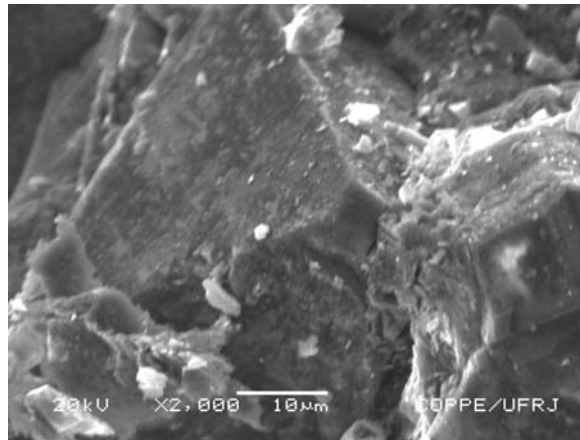


**Figura 3**– Região de fratura da amostra sinterizada a partir de M1

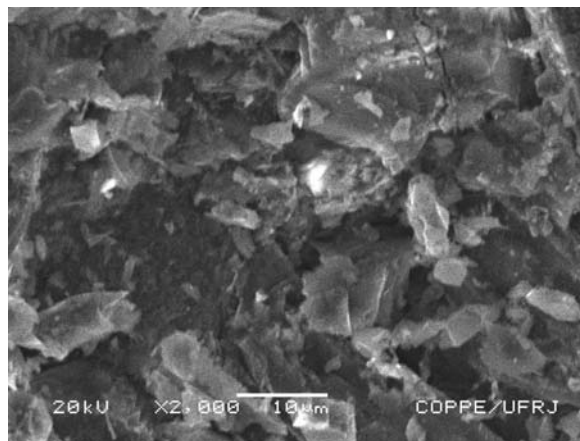
A observação das micrografias apresentadas mostra que, independente do tipo de mistura utilizada, existe uma distribuição aparentemente uniforme dos diamantes. Interessante notar que as partículas do ligante não apresentam morfologias distintas para os dois tipos de mistura. Observa-se apenas uma pequena distinção no tamanho das partículas. Aparentemente as partículas são maiores nas amostras sinterizadas a partir da mistura M2.



**Figura 4** - Região de fratura da amostra sinterizada a partir de M2.



**Figura 5** – Região de fratura da amostra sinterizada a partir de M1

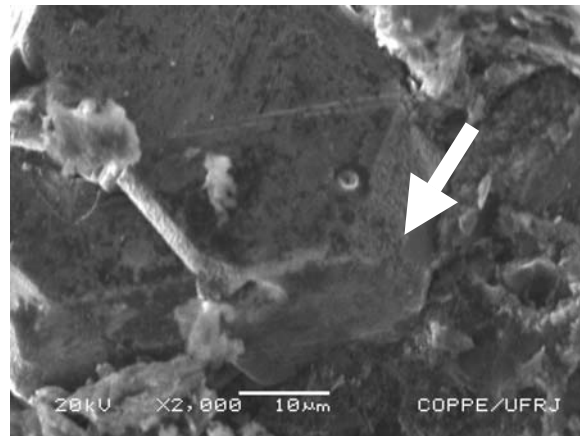


**Figura 6** – Detalhe da amostra sinterizada a partir de M2

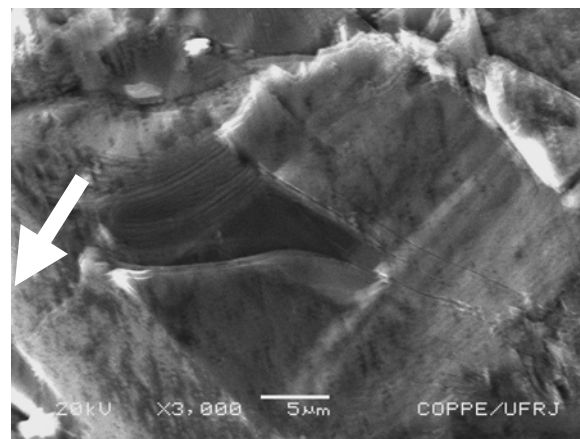
Um outro fato que pode ser notado diz respeito à deformação dos cristais de diamante e ao estado superficial dos cristais. O processo de deformação plástica é realizado, principalmente, por conta do aparecimento das tensões de cisalhamento nas partículas de diamante e também devido aos efeitos de anisotropia surgidos durante a compressão da amostra.<sup>(4)</sup>

Para esta análise estão apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9 as micrografias que exemplificam este fenômeno. Ressalta-se que este estado dos cristais foi comum para os dois tipos de misturas.

Conforme pode ser observado na Figura 7 (indicado por seta branca), a superfície dos cristais exibe marcas de crescimento. Isto provavelmente pode estar associado à presença do carbono amorfo. Como é conhecido,<sup>(5)</sup> dois possíveis processos podem ocorrer com o carbono quando submetido a altas pressões e altas temperaturas: a grafitização (transformação do diamante em grafite) e grafitação (transformação de carbono amorfo em grafite). Estes dois processos podem ser simultâneos e concorrentes. Entretanto, vale mencionar que a ocorrência da grafitização dos diamantes é indesejável uma vez que ela provoca a deterioração das propriedades mecânicas dos compactos.

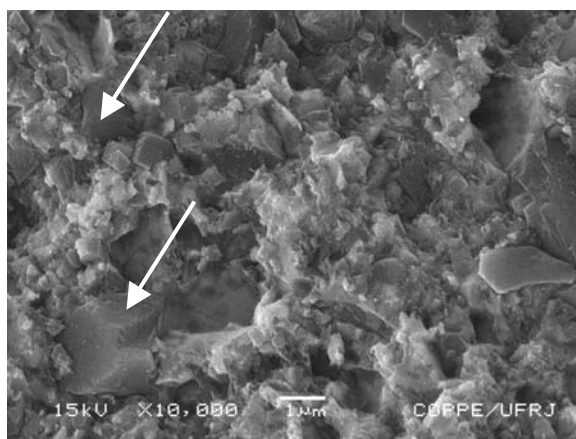


**Figura 7** – Detalhe da região de fratura da amostra obtida a partir de M1



**Figura 8** - Detalhe da região de fratura da amostra obtida a partir de M2

Outra observação pertinente com relação às Figuras 7 e 8 diz respeito ao fato de que não foram observadas marcas que evidenciem a ocorrência do processo de grafitização dos diamantes. Portanto, reforçando o que foi dito no parágrafo anterior pode-se dizer que, provavelmente, a presença de carbono amorfo na zona de reação está inibindo o processo de grafitização dos diamantes.



**Figura 9** – Detalhe da região de fratura da amostra obtida a partir de M2

A análise das regiões de fratura das amostras M1 e M2 mostra que todos os cristais de diamante estão cobertos pelo ligante, ou seja, pela liga formada a partir da interação entre B, Si e Cu. Os contatos “diamante-diamante” praticamente não são observados, exceto para os cristais maiores. Isto quer dizer que a infiltração do ligante promove o isolamento entre as partículas de diamante, demonstrando assim a boa molhabilidade do diamante pela fusão metálica. Isto, provavelmente, interfere nas propriedades mecânicas dos compósitos, ou seja, supondo-se que esta boa molhabilidade resulta em uma forte interação química entre diamante-ligante, espera-se então uma boa adesão entre diamante-matriz, o que se traduz em alta resistência mecânica. Entretanto, no presente trabalho as propriedades mecânicas não foram avaliadas, ficando aqui, portanto a título de sugestão para continuidade desta pesquisa a determinação das propriedades mecânicas dos compactos.

#### **4 CONCLUSÕES**

Baseado nos resultados obtidos com a pesquisa descrita no presente trabalho, pode-se concluir que a adição de carbono amorfo na zona de reação é vantajosa, uma vez que não foram encontrados indícios de grafitização dos diamantes. Embora não tenham sido efetuados ensaios mecânicos, pode-se supor que, em função do aspecto da região de fratura dos compactos, assim como a ausência de grafitização dos diamantes, os compactos obtidos, eventualmente, deverão apresentar uma boa resistência mecânica.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRJ.



## REFERÊNCIAS

- 1 GLEITER,H, Nanostructured materials: State of the art and perspectives, Journal Nanostructured materials, vol 6, p. 03-14, 1995.
- 2 VEPREK,S , Handbook of Ceramic Hard Materials, Ed.R.Riedl, pp104, 2000.
- 3 MILHEIRO, F.A.C. Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia. 2006. 91f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, Campos dos Goytacazes-RJ, 2006.
- 4 ZAITSEV, V.I., (1983). “Física da Plasticidade de Cristais Comprimidos Hidrostaticamente”. Ed. Naukova Dumka, Kiev, pp. 186. (em russo).
- 5 SKURY, A L. D. (2001). “Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafite Nacionais no Sistema Mn-Ni-C”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. pp. 226.