

# SINTERIZAÇÃO TERMOBÁRICA DO COMPÓSITO DIAMANTE – COBALTO<sup>1</sup>

*Filipe Tavares Caetano<sup>2</sup>*

*Guerold Sergueevitchii Bobrovnitchii<sup>3</sup>*

*Alfeu Saraiva Ramos<sup>4</sup>*

*Milton Soares Pereira Junior<sup>5</sup>*

*Marcello Filgueira<sup>6</sup>*

## **Resumo**

Compósitos diamantados consistem na mistura de pós de diamantes com uma fase ligante, cuja sinterização é realizada via altas pressões e altas temperaturas (HPHT). Estes compósitos são largamente empregados em cortadores brasados nas brocas de perfuração de poços de petróleo, bem como em insertos para a usinagem de não ferrosos. Neste trabalho, foi utilizada a mistura diamante + 5% em peso de cobalto. As sinterizações termobáricas foram realizadas via emprego da pressão de 7GPa, na temperatura de 1500°C, nos tempos de 10-30-60 segundos, visando o estudo de densificação nestas condições. Os resultados são mostrados em função da evolução microestrutural, influência do cobalto, grafitização, e dureza dos sinterizados. Os melhores resultados de densificação (92,8%) e dureza (HV=42GPa) foram encontrados para a condição de sinterização de 7GPa/1500°C;30segundos.

**Palavras-chave:** Sinterização; Fase líquida; Altas pressões-altas temperaturas; Grafitização.

## **THERMOBARIC SINTERING OF A DIAMOND – COBALT COMPOSITE**

### **Abstract**

Diamond composites consist in the diamond powder mixed with a binder phase, which sintering is carried out by means of the High Pressure-High Temperature (HPHT) techniques. These composites are widely used in the cutters of drillers for the oil industry, and as inserts for machining. In this work was used a mix of diamond + 5% weight cobalt. Sintering was accomplished under the HPHT Lowest Limit conditions: P=7GPa and T=1500°C for times of t=10-30-60 seconds, aiming at the densification study under these conditions. Results are shown as a function of the sintered micro-structure evolution, cobalt influence on densification, graphitization, and hardness of the sintered parts.

**Key words:** Sintering; Liquid phase; High pressure-high temperature; Graphitization.

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

<sup>2</sup> *Engenheiro Pesquisador da PETROBRAS-UNBC, Emboacica, Macaé/RJ*

<sup>3</sup> *Professor Emérito da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF/Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV, Av. Alberto Lamego, 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes/RJ, CEP 28015-620, Brasil*

<sup>4</sup> *Professor Associado da Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP/ São José dos Campos/SP*

<sup>5</sup> *Técnico da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF/Laboratório de Engenharia Civil – LECIV*

<sup>6</sup> *Professor Associado da Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF/Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV, Av. Alberto Lamego, 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes/RJ, CEP 28015-620 [marcello@uenf.br](mailto:marcello@uenf.br)*

## 1 INTRODUÇÃO

Ferramentas diamantadas à base de diamantes policristalinos (PCD) são industrialmente produzidas a partir da sinterização de pós de diamantes, com ou sem ligantes (normalmente Co), utilizando temperaturas na faixa de 1500–2000°C, e a pressões de 5–8GPa.<sup>(1-4)</sup> Os pós são sinterizados sobre substratos de ligas de metal duro (WC/Co), onde a difusão do cobalto (ligante catalítico e formador de fase líquida) promove a consolidação dos grãos de diamantes. Como resultado, o sinterizado de diamantes apresenta uma resistência à abrasão muito superior a do metal duro (material largamente utilizado como elemento de corte), e vem substituindo o metal duro, o diamante natural, e as cerâmicas avançadas em muitas operações de corte.<sup>(5)</sup> Em adição, a elevada condutividade térmica do diamante promove a rápida liberação de calor da aresta de corte da ferramenta, resultando em maior tempo de vida da ferramenta e em aumento da produtividade e desempenho<sup>(5,6)</sup>.

O teor de cobalto nos compósitos diamantados se situa na faixa de 10 a 20% em peso,<sup>(1)</sup> evidenciando um elevado teor de Co nestes compósitos. Isto causa deterioração das propriedades físicas e mecânicas em temperaturas elevadas devido à grafitação catalítica dos diamantes. Desgaste prematuro e micro-trincas também ocorrem como resultado das tensões térmicas oriundas da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do diamante e do Co.<sup>(7)</sup> Entretanto, Akaishi e colaboradores<sup>(8)</sup> afirmaram que é muito difícil obter um compósito sinterizado de diamantes com teor de cobalto inferior a 10% em peso, face à baixa densificação.

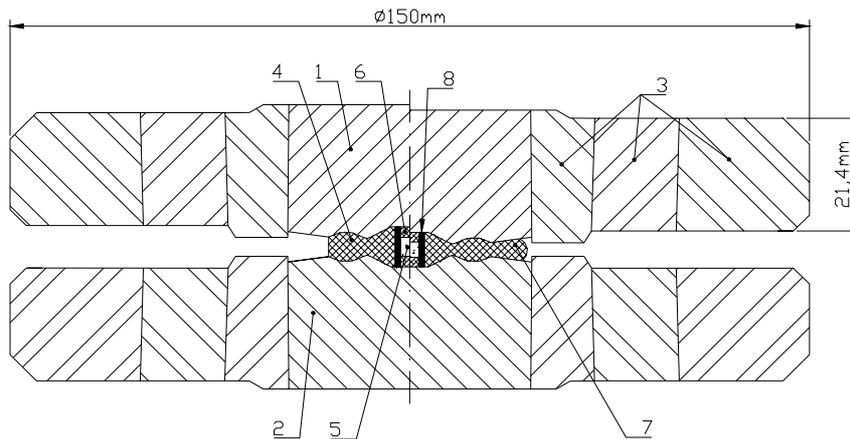
Neste trabalho exploratório, apresenta-se a tentativa de sinterizar diamantes com teor de cobalto de apenas 5% em peso. Para tal, a efeito de conveniência, foram utilizadas condições termobáricas consideradas “suaves” para sinterizar o compósito diamantado, dentro da região de estabilidade do diamante, para evitar danos ao aparato HPHT, e aumentar seu tempo de vida – o que muito interessante do ponto de vista industrial.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos em prensa hidráulica especial, de 630 toneladas de força – modelo DO138B – Ryazantypressmash (Rússia), usando como dispositivo de altas pressões (HPD) bigornas tipo toroidal, feitas de metal duro, com concavidade de 13.5mm de diâmetro.<sup>(2)</sup> Um esquema do HPD é apresentado na Figura1. A célula reativa (de sinterização) é montada dentro de uma cápsula de calcita – que consiste de um cilindro aquecedor de grafite, da mistura diamantada a ser sinterizada, e de dois discos isolantes térmicos e elétricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Foi utilizado um pó de diamante na faixa de tamanho de partícula de 14/60µm (tamanho médio de 40µm), o qual foi sintetizado na UENF. A morfologia variante de cubo-octaedral a irregular foi predominante. A mistura dos pós de diamante e de cobalto foi realizada em misturador industrial, de fabricação da Pyramid Ltda., durante 30 minutos, para garantir completa homogeneização. O pó de cobalto foi adquirido da Metalpó, e apresentou morfologia irregular, com tamanho médio de partícula de 5µm.

As misturas, cuja massa por amostra varia de 0,1155 a 0,1205g ±0,0003g, foram vertidas dentro do HPD (vide Figura1) e então sinterizadas de acordo com os seguintes parâmetros: P=7GPa, T=1500°C, e t=10-30-60 segundos. Foram sinterizadas 7 amostras por condição.



**Figura 1.** HPD utilizado nas sinterizações HPHT. Dispositivo composto de duas bigornas (1 e 2) suportadas por anéis (3), e cápsula de calcita (4). Dentro da cápsula é colocada a mistura a ser sinterizada (5) e os discos de alumina (6). Durante a aplicação de altas pressões é formada a gaxeta comprimida (7). O calor é gerado pela passagem de corrente elétrica pelo cilindro de grafite (8).

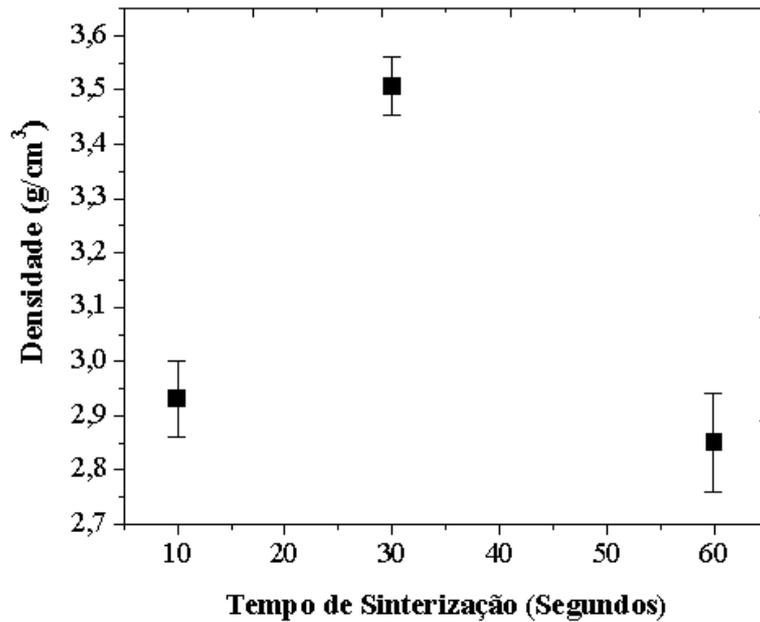
Após a sinterização, as amostras foram submetidas à limpeza superficial e remoção de grafite e calcita do aquecedor e gaxeta, respectivamente. As dimensões dos sinterizados foram de aproximadamente 4.5mm de diâmetro e 5.0mm de altura.

As medidas de densidade foram feitas segundo o método de Arquimedes, medindo as massas via uso de balança Scaltec SBC 31 – 0.0001g de resolução. A densidade calculada para o compósito diamantado é de 3,78g/cm<sup>3</sup>.

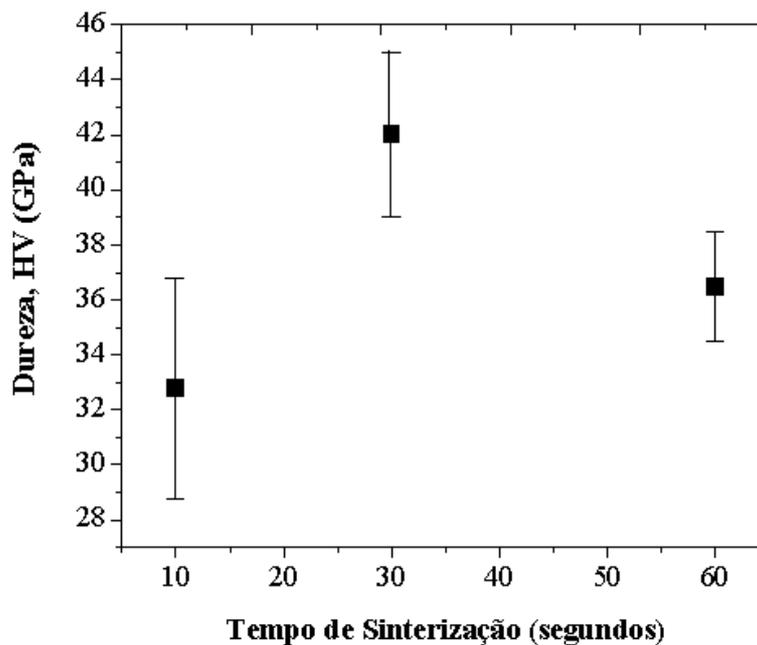
As amostras foram polidas em pasta de diamante 1,0µm. As medidas de dureza Vickers foram determinadas via emprego de carga de 10kgf, em durômetro Pantec RBS. As microestruturas dos sinterizados foram observadas por microscopia eletrônica de varredura - Zeiss DSM 962.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da Figura 2 mostra o comportamento da densificação dos compósitos diamantados produzidos. Pode-se observar que o maior valor de densidade, 3,507g/cm<sup>3</sup> – correspondente a 92,8% da densidade teórica, foi encontrado para as amostras sinterizadas a 7GPa/1500°C durante 30 segundos. Amostras sinterizadas por 10 segundos apresentaram densidade relativa de 77,5%, bem inferior à das amostras sinterizadas durante 30 segundos. Isto deve-se ao emprego de um tempo de sinterização 3 vezes inferior, de forma que os mecanismos de difusão atômica – responsáveis pela densificação das amostras – não tiveram tempo suficiente para promover o fechamento de porosidade nos sinterizados. No que tange às amostras sinterizadas durante 60 segundos, as quais apresentaram densidade relativa de 75,4%, pode-se atribuir esta baixa densidade ao tempo excessivo de sinterização, o qual promoveu grafitação parcial dos diamantes (transformação reversa da estrutura cúbica compacta de átomos de carbono, na estrutura hexagonal gráfica). Este efeito foi também observado e mensurado para este mesmo pó de diamante, por Bobrovitchii et al.<sup>(2)</sup>



**Figura 2.** Densidade dos compósitos diamantados, sinterizados a 7GPa/1500°C.



**Figura 3.** Dureza Vickers dos compósitos diamantados, sinterizados a 7GPa/1500°C.

A Figura 3 evidencia a evolução da dureza para as amostras sinterizadas via HPHT. É observado que as amostras mais densas apresentaram os valores mais elevados de dureza, como era de se esperar – da ordem de HV=42GPa. A redução da magnitude da dureza para as amostras sinterizadas em tempos inferiores a 30 segundos é explicada pelo fato que não houve uma sinterização efetiva – transporte de massa via difusão atômica. Já para tempos mais longos, ocorre a já comentada grafitação, a qual se inicia nas superfícies livres dos cristais de diamantes, sobretudo onde se encontra camadas ou filmes de Co (promove grafitação via mecanismos atômicos), ou por reações com o oxigênio adsorvido nos pós de partida, o que é bem explicado pela ref. <sup>(2)</sup>.

A Tabela 1 apresenta resultados de dureza para vários compósitos diamantados reportados na literatura corrente. Inicialmente, é observada uma discrepância nos valores de dureza entre sinterizados de diamante natural, e diamantes sinterizados com ligantes do sistema Co/Ni. É notado que um aumento de 200°C na temperatura de sinterização não promove qualquer ganho em dureza – vide ref. <sup>(8)</sup>. Outro aspecto de interesse é a redução de dureza do compósito diamantado quando o Co é substituído pelo Ni. Isto indica que mesmo sendo um agente catalítico da grafitação do diamante, o Co ainda é a melhor opção para a sinterização de diamantes, devido a rápida formação de fase líquida – o que promove um fluxo viscoso de partículas de diamantes, bem como aumenta a difusão destes átomos em meio à fase líquida promovida pela alta pressão e alta temperatura.

Bobrovnitchii e colaboradores<sup>(2)</sup>, após sinterizar diamantes puros (sem ligante), nas condições apresentadas na Tabela1, encontraram o valor máximo de dureza de 38,5GPa – duas vezes inferior aos valores reportados da literatura. Isto pode ser explicado com base no emprego do curto tempo de sinterização, uma vez que os autores não detectaram qualquer indício de recristalização – ou seja, a sinterização não foi efetiva. Além disto, trata-se de um campo em aberto para investigações científicas, e é mundialmente aceita a explanação que a recristalização é um evento dominante durante a sinterização de diamantes (difusão de átomos de carbono via fase líquida de Co, e precipitação em regiões de menor potencial químico – formando pescoços interpartícula, fechando porosidade). Entretanto, vale informar que esta recristalização só foi encontrada para tempos de sinterização HPHT superiores a 1 hora. Isto foi confirmado por estudo com aduzido por Park e co-autores<sup>(11)</sup>, pois sinterizaram o sistema diamante-Co a 5,5GPa/1500°C/1hora, e afirmaram que tempos inferiores de sinterização não promovem elevadas densificações. Isto fornece subsídios para a compreensão dos dados fornecidos na Tabela1. Obviamente isto explica o relativamente baixo valor de dureza encontrado neste estudo, HV=42GPa – uma vez que esta dureza é da ordem de 2 vezes inferior ao das pastilhas PDC comerciais. Desta forma, os compósitos aqui produzidos não são adequados à aplicações de corte como em brocas de perfuração de poços de petróleo, entretanto pode ser amplamente utilizados na usinagem de metais não ferrosos em geral, uma vez que a dureza obtida é 2 a 4 vezes superior à das ligas de metal duro, e de 3 a 5 vezes superior à dureza dos aços rápidos.

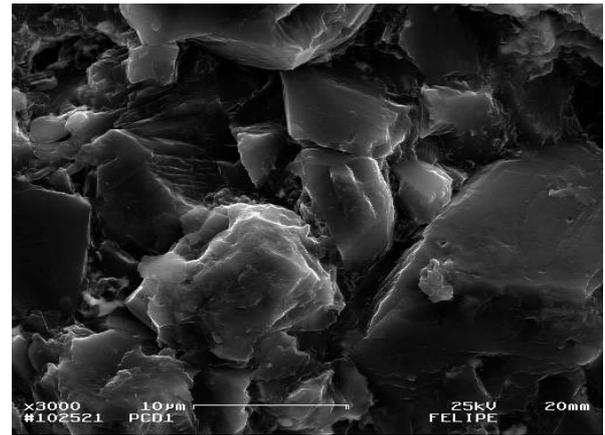
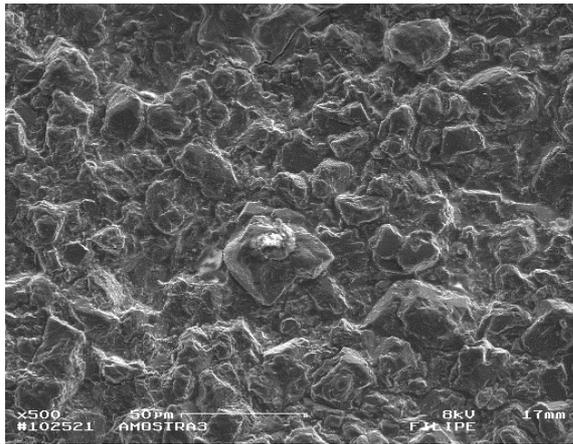
A efeito comparativo, pode-se observar o efeito do Co na sinterização dos diamantes: na Tabela 1, Bobrovnitchii<sup>(2)</sup> apresenta resultados de dureza inferiores aos obtidos neste trabalho, mesmo utilizando temperaturas, pressão e tempo de sinterização mais elevados, mesmo tipo e tamanho médio e morfologia de diamantes. Portanto, pode-se afirmar que o Co desempenha um papel de fundamental importância na sinterização de pós de diamantes, atuando como um agente formador de fase líquida – promovendo um “curto-circuito” no caminho da difusão, o que resulta em aumento de eficiência de sinterização – difusão facilitada. Já os resultados apresentados por Akaishi<sup>(8)</sup> são da ordem de 2 vezes superiores ao aqui obtido – muito próximo aos valores do diamante natural,<sup>(9-10)</sup> o que é justificável pelo tempo de 60 minutos e temperatura da ordem de 2000°C de sinterização – o que propicia a recristalização dos diamantes, com a drástica redução na quantidade de carbono com estrutura gráfica. Contudo, do ponto de vista industrial, o emprego de tempos e temperaturas de sinterização HPHT de diamantes superiores a 60 segundos e 1700°C, respectivamente, são inaplicáveis.

**Tabela 1.** Composição nominal e dureza Vickers de vários compósitos diamantados.

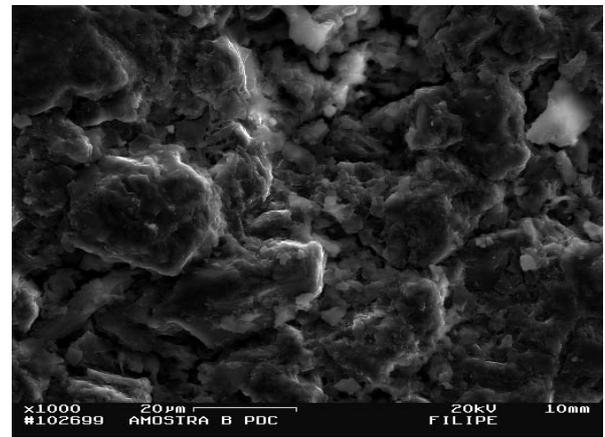
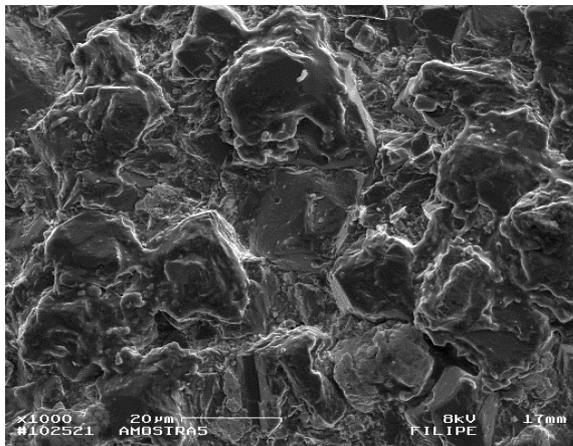
MATERIAIS E CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO	REFERÊNCIA	DUREZA
Diamante natural (100) (111)	[9]	HV 150GPa HV 110GPa
Diamante natural	[10]	HK 90GPa
Diamante 12%peso Co 7.7GPa/1800°C/1h	[8]	HV 80GPa
Diamante 12%peso Co 7.7GPa/2000°C/1h		HV 80GPa
Diamante 6%peso Co 7.7GPa/2000°C/1h		HV 80GPa
Diamante 2.5%peso Ni 7.7GPa/2000°C/1h		HV 80GPa
Diamante 12%peso Ni 7.7GPa/2000°C/1h		HV 60GPa
Diamante sintético puro 7GPa/1700°C/30 segundos	[2]	HV 38,5GPa
<b>Diamante 5%peso Co 7GPa/1500°C/30 segundos</b>	<b>Este trabalho</b>	<b>HV 42GPa</b>

De acordo com o diagrama de fases do carbono – constituído por Bundy,<sup>(12)</sup> é observado que para as condições de sinterização aplicadas neste estudo, é de esperar que a grafitação ocorra, devido à proximidade da região de estabilidade da estrutura grafitica. Para evitar este efeito indesejável, tempos de sinterização elevados são necessários para reconverter grafite em diamante, e promover a já explicada recristalização.

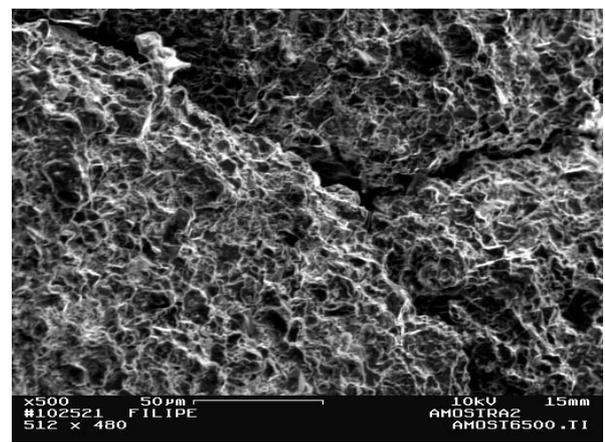
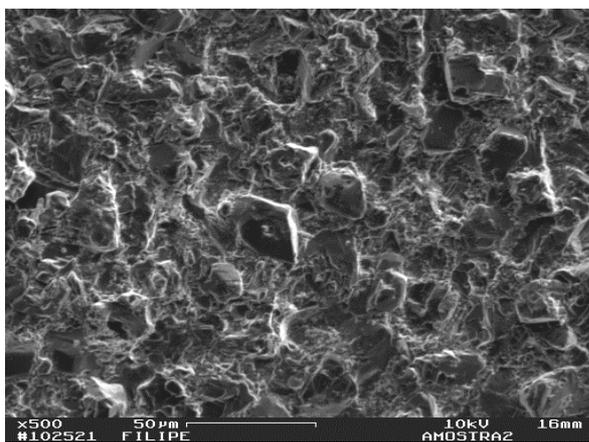
Nas Figuras 4a e b, observa-se o aspecto microestrutural de amostra sinterizada a 7GPa/1500°C durante 10 segundos. É bem visível a presença de grande quantidade de grãos de diamantes soltos, embebidos na matriz de cobalto, e observa-se também a presença de porosidade aberta. Isto tudo indica que a sinterização foi ineficiente, o que vem a explicar os baixos valores de densidade e dureza para as amostras sinterizadas nesta condição, embora a fase líquida de Co tenha se formado nesta condição de sinterização, pois verifica-se, sobretudo na Figura 4.b um grão central de diamante, embebido no Co. As Figuras 5a e b mostram a microestrutura de amostra sinterizada a 7GPa/1500°C durante 30 segundos. É evidente a formação de “pescoço” interpartícula de diamantes, via matriz de cobalto, e a presença de porosidade irregular – o que é uma característica do estágio intermediário de sinterização. Observa-se na Figura5b grãos centrais pequenos, bem sinterizados. Isto explana os mais elevados valores de densidade e dureza obtidos neste trabalho. Já as Figuras 6a e b apresentam o aspecto da sinterização a 7GPa/1500°C durante 60 segundos. Pode-se observar que os grãos de diamantes não sinterizaram – não houve a formação de pescoço – devido à grafitação, como discutido anteriormente, resultando nos baixos valores de densidade e dureza. A Figura 6b mostra trincas oriundas da grafitação, pois a estrutura hexagonal permite cisalhamentos planares mediante alta pressão de sinterização. De acordo com a citada literatura,<sup>(1-12)</sup> isto pode ser resolvido pelo acréscimo no tempo de sinterização – acima de 60 minutos – o que promove a recristalização dos grãos de diamantes, onde a estrutura grafitica formada é reconvertida na do diamante.



(a) (b)  
**Figura 4.** Microestrutura de diamante-5%pCo sinterizado a 7GPa/1500°C/10 seg.



(a) (b)  
**Figura 5.** Microestrutura de diamante-5%pCo sinterizado a 7GPa/1500°C/30 seg.



(a) (b)  
**Figura 6.** Microestrutura de diamante-5%pCo sinterizado a 7GPa/1500°C/60 seg.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho exploratório, conclui-se que a melhor condição de sinterização utilizada foi a de 7GPa/1500°C/30 segundos, para a qual os compósitos diamantados atingiram a densidade e dureza médias de, respectivamente, 92,8% e HV=42GPa.

Pode-se também concluir que o cobalto apresenta papel marcante na sinterização de diamantes, onde encontrou-se dureza mais elevada, face à sinterização mais eficiente quando da formação da fase líquida de Co, a qual reduz a energia de ativação para a difusão do diamante.

Um ponto de destaque é a não ocorrência de recristalização, face aos curtos tempos de sinterização empregados.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à FAPERJ pelo auxílio financeiro concedido.

### **REFERÊNCIAS**

- 1 WENTORF, R.H. Sintered superhard materials. *Science*, v. 208, p. 873-890, 1980.
- 2 BOBROVNITCHII, G.S. Some peculiarities of the diamond micro-powder sintering. *Int. J. Ref. Met. H. Mater*, v.2, p. 251-258, 2003.
- 3 WENTORF, R.H. Rocco, W.A. U.S. Patent: 3,745,623. July, 17, 1973.
- 4 WENTORF, R.H. Rocco, W.A. U.S. Patent: 3,767,371. October, 23, 1973.
- 5 CATLEDGE, S.A. Micro-Raman stress investigations and x-ray diffraction analysis of polycrystalline diamond (PCD) tools. *Diamond and Related Materials*, v. 5, p. 1159-1165, 1996.
- 6 CATLEDGE, S.A.; Vohra, Y.K. *J. Appl. Phys.*, v. 78, p. 7153-7058, 1995.
- 7 IJIMA, N. Study on machining performance of sintered diamond tool and its wear mechanism (2<sup>nd</sup> report) – mechano-physical wear mechanism of sintered diamond tool. *J. Japn. Soc. Prec. Eng*, v.50, p. 1110-1116, 1984.
- 8 AKAISHI, M. Synthesis of sintered diamond with a high electrical resistivity and high hardness. *Mater. Sci. Eng.*, v. A105/106, p.517-523, 1988.
- 9 BROOKES, C.A. Indentation hardness. In: *The properties of diamond*. Ed. By J.E. Field. Academic Press. London, 1979. p.397.
- 10 LÉGER, J.M.; HAINES, J. The search for superhard materials. *Endeavour*, 3. 21 p. 121-124, 1997.
- 11 PARK, J. Formation of bridges between diamond particles during sintering molten cobalt matrix. *New diamond science and technology*. Japan, pp.161-164, 1991.
- 12 BUNDY, F.P. The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon. *Mater. Res. Soc. Symp.*, v. 383, p. 19, 1995.