

## **Características microestruturais do diamante carbonado produzido com grafite brasileiro**

RANGEL, J.J.A.<sup>1</sup>; MONTEIRO, S.N.<sup>II</sup>; BOBROVNITCHII, G.S.<sup>II</sup>; SKURY, A.L.D.<sup>II</sup>

<sup>1</sup>Universidade Candido Mendes (UCAM-Campos - NPDI), Rua Anita Pessanha, 100, CEP: 28040-320, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.

e-mail: [joao@ucam-campos.br](mailto:joao@ucam-campos.br)

<sup>II</sup>Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.

e-mail: [sergio.neves@pq.cnpq.br](mailto:sergio.neves@pq.cnpq.br), [guerold@uenf.br](mailto:guerold@uenf.br), [lucia@uenf.br](mailto:lucia@uenf.br)

---

### **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 chaves:** Diamante policristalino sintético, carbonado, microestrutura, resistência à abrasão, materiais superduros.

---

## **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 found in Brazil and in the Central Republic of Africa. Artificially, it is possible to produce a carbonado type synthetic polycrystalline diamond. Owing to its microstructure, which is 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 synthetic carbonado in Brazil and to 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 that this carbonado is a proper material for cutting and drilling tools.

**Keywords:** Synthetic polycrystalline diamond, carbonado, microstructure, wear resistance, superhard materials.

---

## **1 INTRODUÇÃO**

Os diamantes sintéticos normalmente utilizados pela indústria são produzidos nas seguintes formas: monocristalino, com tamanho de até 10 mm, pó de até 500 µm e policristalino chegando a ter 30mm de diâmetro máximo. Os diamantes policristalinos sintéticos podem ser obtidos por sinterização a altas pressões. Entre os diamantes policristalinos naturais encontram-se os tipos ballas e carbonado. Estes diamantes policristalinos são utilizados em ferramentas de corte e trefilação [1].

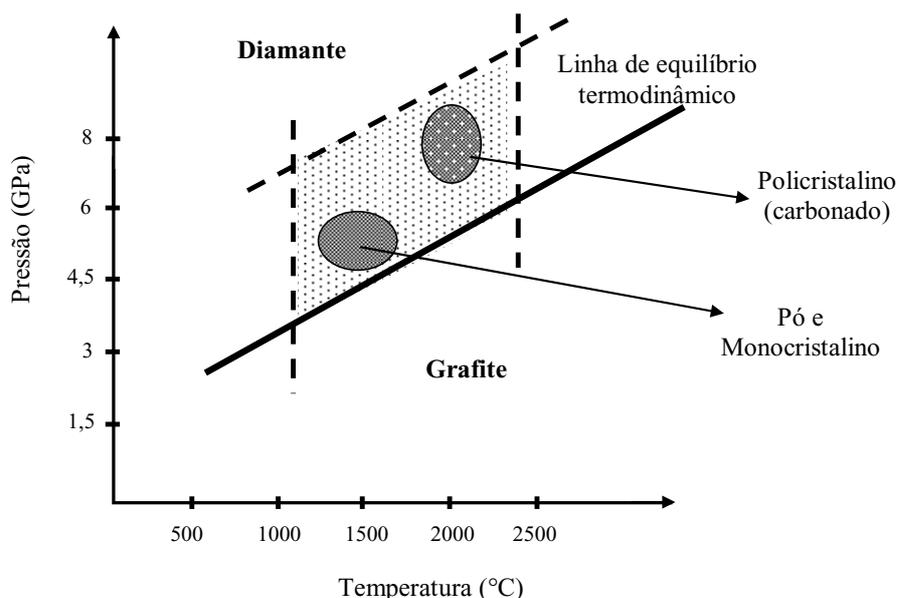
A Figura 1 ilustra a imagem obtida ([www.pbs.org](http://www.pbs.org), em 20/10/2006) de um típico diamante policristalino natural, semelhante aos primeiros que foram encontrados no Brasil no século passado e chamados de carbonado, pela sua semelhança com o grafite [2]. Carbonados naturais como o da Figura 1 são raros e somente algumas informações técnicas [1, 2] estão disponíveis sobre este materiais. Um material de estrutura policristalina análoga, e que pode 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:** Aspecto de um carbonado natural ([www.pbs.org](http://www.pbs.org))

A obtenção de carbonado pode ser feita sob altas pressões e altas temperaturas (6,5 a 10 GPa e 1700 a 2300°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 uma liga metálica 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, 5, 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].



**Figura 2:** Região de síntese comercial dos diamantes.

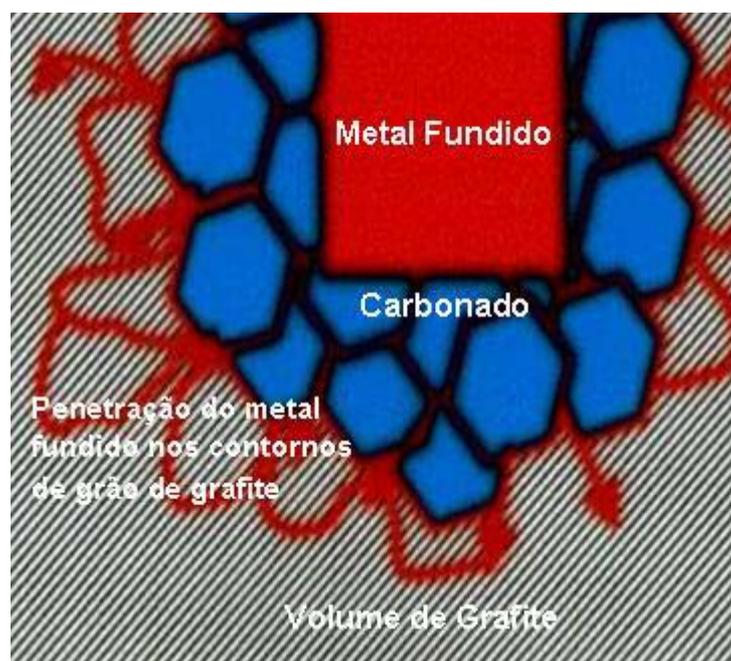
A formação do carbonado, conforme sugere a literatura que trata do assunto [8], ocorre por um específico mecanismo de transformação do grafite em diamante. Esse mecanismo envolve uma reação sólida na qual um metal solvente é usado como "catalisador" e na qual o grafite é transformado em curto espaço de tempo em diamante. Para isto ocorrer, o grafite é submetido 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.

## 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, o suficiente para ocorrer penetração do metal no grafite. Sendo assim, a transformação de fase do grafite em diamante, a princípio, não interfere na duração do processo. 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 3:** 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 ( $< 1$  MPa). Tem-se então um gradiente de pressão,  $\Delta P$  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 na liga metálica é mínima, evitando assim a formação de carbetos na fase metálica do diamante formado [11].

Entretanto, a liga metálica usada na síntese do diamante policristalino interfere nas suas propriedades. Em consequência tem-se uma fase metálica incorporada à sua estrutura, como em um material composto, ou seja, os grãos de diamante policristalino ficam cobertos por um filme metálico. Assim, a fase metálica tendo natureza contínua e atuando na ligação entre os grãos participa diretamente na resistência mecânica deste tipo de diamante [12].

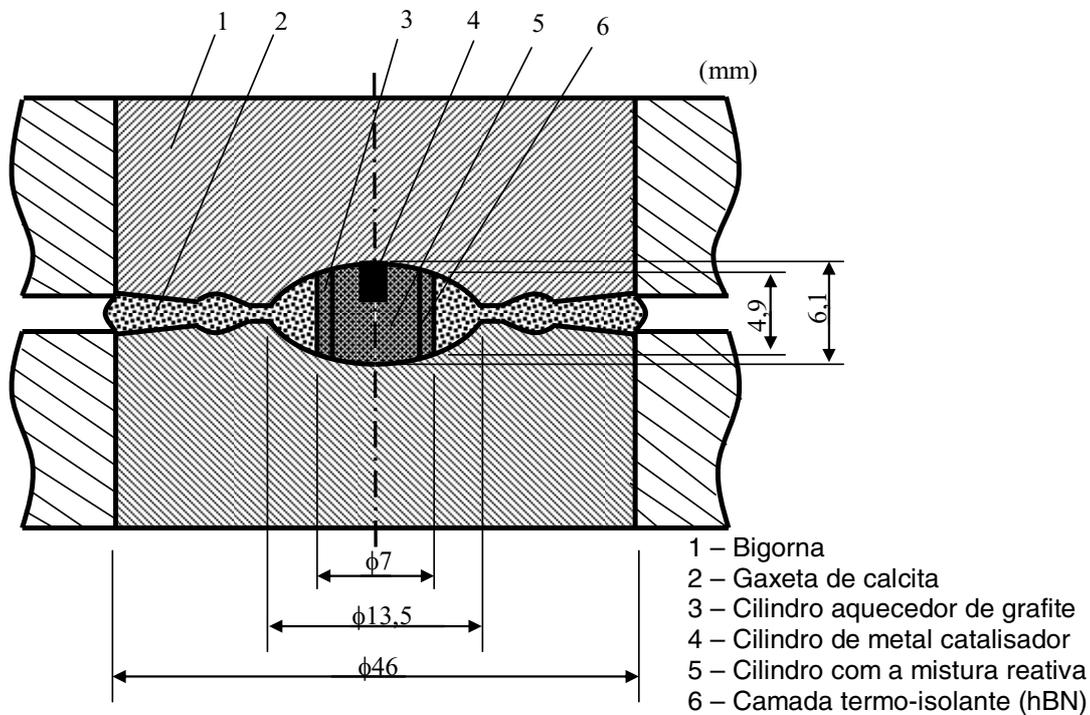
Outro ponto refere-se a uma parte do grafite que durante o processo não se transforma em diamante. Este grafite participa também da resistência mecânica do diamante.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes materiais na síntese do carbonado:

- Grafite do tubo aquecedor: obtido de um eletrodo industrial;
- Grafite para síntese: obtido da empresa Nacional de Grafite 100;
- Metal catalítico: NiCr (80-20)
- Cápsula de calcita brasileira fabricada no LAMAV/UENF

A Figura 4 mostra um detalhe ilustrativo do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna toroidal utilizado para a síntese do carbonado [13].



**Figura 4:** Dispositivo de alta pressão do tipo bigorna toroidal no estado comprimido.

A pressurização é obtida quando as bigornas, item 1 da Figura 4, superior e inferior são aproximadas pela aplicação da força de uma prensa especial. Com isto, a gaxeta de calcita, item 2 da Figura 4, é comprimida de forma a se manter a pressão na região de síntese, ou seja, na mistura reativa, item 5 da Figura 4. 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 4. 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 4, situada entre o cilindro aquecedor e a mistura reativa, funciona como inibidor a formação de diamante no cilindro aquecedor [12, 13].

A Figura 5 mostra a prensa utilizada no processo de síntese de diamantes. Esta é uma prensa modelo D0138B da empresa RyazanTyazhPressMash, Rússia, com 630 toneladas de força.



**Figura 5:** Prensa para síntese de diamantes.

O conjunto foi calibrado, em relação aos parâmetros de pressão e temperatura no interior da região de síntese, utilizando metodologia apresentada em outro trabalho [14]. As condições do processo estão apresentadas na Tabela 1.

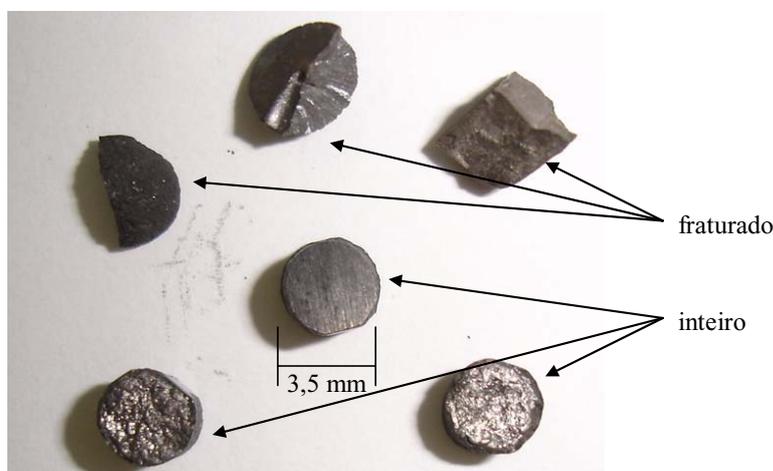
**Tabela 1:** Condições operacionais utilizadas na síntese do carbonado.

<i>Condições de operação</i>	
Pressão	7,7GPa;
Temperatura	1.750°C
Corrente elétrica	750A
Tempo máximo	30s

Foram feitas medidas de dureza em conformidade com o método Knoop, bem como determinação da densidade e Módulo de Young. As amostras foram observadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo DSM362 e submetidas à análise de difração de raios-X (DRX) em um equipamento Bruker, modelo AXS D5005, com radiação  $K_{\alpha}$  do cobalto [15, 16].

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6 apresenta os diamantes do tipo carbonado produzidos pela primeira vez com grafite brasileiro no LAMAV-UENF.



**Figura 6:** Aspectos gerais do carbonado sintetizado.

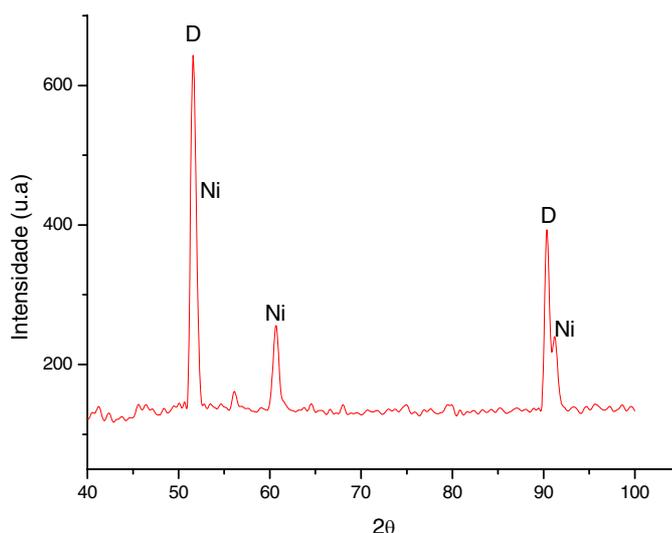
A Tabela 2 apresenta o intervalo de valores de algumas propriedades medidas em amostras do carbonado sintetizado a partir de grafite brasileiro comparativamente com o carbonado natural.

**Tabela 2:** Condições operacionais utilizadas na síntese do carbonado.

<i>Carbonado</i>	<b>Dureza Knoop (GPa)</b>	<b>Massa específica (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>
<b>Sintético</b>	81 - 100	3500 - 4000	900 - 930
<b>Natural [1, 2]</b>	70 - 90	3100 - 3300	700 - 850

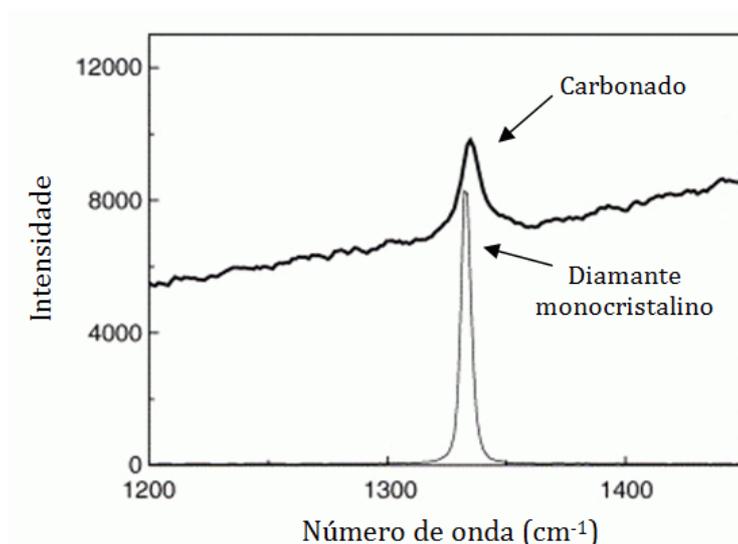
Observa-se na Tabela 2 que, em média, as propriedades mecânicas do carbonado sintético associadas à dureza e rigidez (Módulo de Young) são superiores às do carbonado natural. Além disto, a dureza média do carbonado sintetizado no presente trabalho a partir de grafite brasileiro é quase 20% superior à obtida para o carbonado natural. A principal razão para estes resultados deve-se ao nível de impurezas e porosidade, cerca de 10%, dos carbonados naturais [2]. É também importante mencionar que os valores médios para a dureza e Módulo de Young do carbonado sintético mostrados na Tabela 2 são também superiores aos do diamantes sintéticos monocristalinos [1]. Neste caso, a possível razão seria a contribuição do contorno de grão do carbonado através de um efeito de fortalecimento do tipo Hall-Petch [17].

A Figura 7 apresenta o difratograma de raios-X característico das amostras de carbonado sintético. Foi constatada, principalmente, a presença de diamante e níquel, bem como, em quantidades menores, a de cromo e grafite, conforme esperado.



**Figura 7:** Porção do difratograma de raios-X.

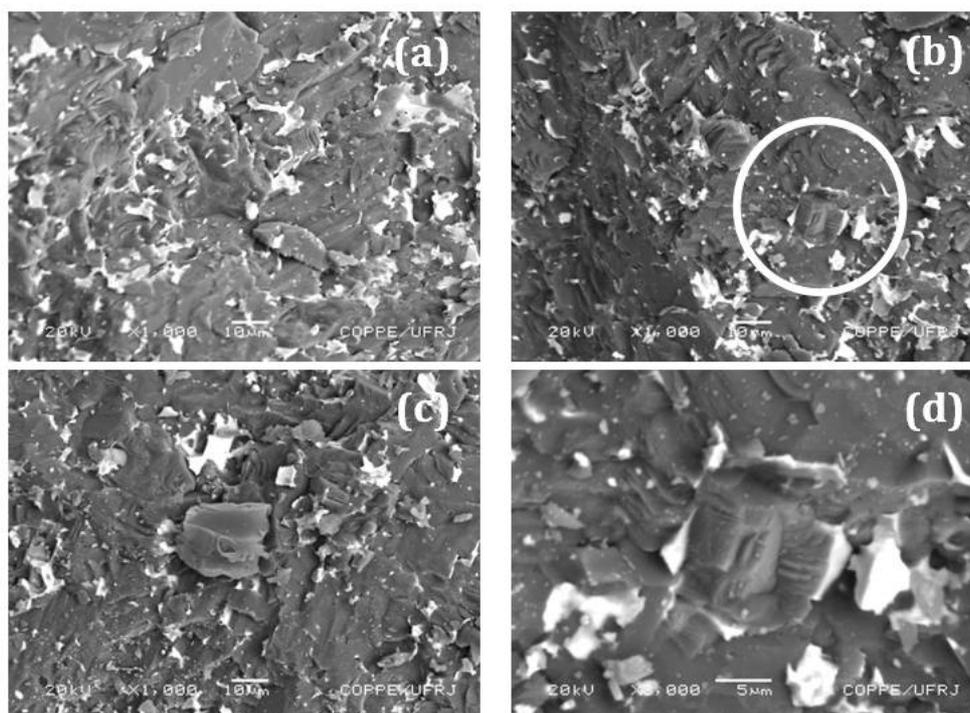
As amostras de carbonado sintético obtidas no presente trabalho foram também analisadas por espectroscopia Raman. A Figura 8 apresenta, de forma comparativa, espectros de Raman de uma amostra de carbonado e de um diamante monocristalino. Nesta figura, vale notar que ambos os espectros apresentam picos característicos de diamante por volta de 1330 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, o pico do carbonado é bem mais difuso e com ligeiro deslocamento em relação ao do diamante monocristalino. A existência de compostos metálicos em contornos de grão do carbonado é a principal razão para a diferenças observadas nos espectros da Figura 8.



**Figura 8:** Espectro Raman comparativo entre amostras de carbonado e diamante monocristalino.

Após as análises por raios-X e espectroscopia Raman, as amostras do carbonado foram preparadas para observação em MEV, com objetivo de se avaliar a sua morfologia. Para isto, as amostras foram fraturadas próximo à seção longitudinal de modo a expor o seu interior, como está mostrado na Figura 6. A Figura 9 apresenta imagens típicas destas superfícies fraturadas. Nas micrografias das Figuras 9(a), (b) e (c), obtidas com aumento de 1.000 vezes, pode ser observada a microestrutura típica do carbonado. Nota-se que a quantidade de fase metálica com coloração branca diminui na seqüência da Figura 9(a) até Figura 9(c). Isto acontece devido à localização da região observada da amostra. Quanto mais próximo ao cilindro da liga catalisadora está a região observada, maior é a quantidade de fase metálica observada na micrografia. Isto corresponde a dizer que, a parte do carbonado mais próximo do cilindro da liga catalisadora possui uma maior quantidade de fase metálica incorporada à sua estrutura. A Figura 9(d) mostra a região destacada pela circunferência branca da Figura 9(b) com aumento de 3000x. A partir dessa ampliação, é possível perceber melhor as faces de um cristalito do diamante carbonado rompido durante a fratura. Nota-se também a presença de fase metálica circundando a superfície externa deste cristalito, como em um material compósito, onde um filme de metal circunda os cristais.

Como comentário final, vale lembrar que o presente trabalho investigou unicamente as características microestruturais do primeiro diamante carbonado sintético produzido com grafite brasileiro e que, diferente do carbonado natural, tem interesse industrial para uso intensivo em ferramentas de corte e perfuração, sobretudo para a indústria do petróleo [8]. Em virtude da dificuldade de se obter carbonados naturais, não foram apresentados resultados relativos a estes carbonados, já que tais dados não estão disponíveis na literatura. Desta forma, uma avaliação comparativa entre carbonados, natural e sintético, ainda é um assunto aberto à pesquisa.



**Figura 9:** Micrografias de MEV com aumentos de 1.000 e 3.000 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.

As propriedades medidas para o carbonado sintético apresentaram diferenças significativas, com valores superiores de dureza e Módulo de Young, quando comparado com o carbonado natural. A maior densidade está associada a uma estrutura consolidada, com menor nível de porosidade do que normalmente ocorre no carbonado natural.

A estrutura do diamante carbonado obtido apresentou alto nível de consolidação entre as partículas de cristallitos 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.

## 6 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fundação Estadual do norte Fluminense – FENORTE bem como à FAPERJ, ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro a esta pesquisa. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM/COPPE/UF RJ.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- [1] FIELD, J.E., *The Properties of Diamond*, London, Academic Press Inc., pp. 257, 1979.
- [2] FITZGERALD, C.B., VENKATESAN, M., DOUVALIS, A.P., COEY, J.M.D., “Magnetic properties of carbonado diamonds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Mater.*, v. 300, n. 2, pp. 368-372, 2006.
- [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”, *Journal of Chemical Physics*, v. 35, n. 2, pp. 383-391, 1961.
- [5] KENNEDY, C.S., KENNEDY, G.C., “The equilibrium boundary between graphite and diamond”, *Journal of Geophysical Research*, v. 81, n. 4, pp. 2467-2469, 1979.
- [6] PRAWER, S., JAMIESON, D.N., “Investigation of carbon near the graphite-diamond-liquid triple point”, *Physical Review Letters*, v. 69, n. 20, pp. 2991-2994, 1992.
- [7] SCANDOLO, S., BERNASCONI, G.L., CHIAROTTI, G.L., FOCHER, P., TOSATTI, E., “Pressure-induced transformation path of graphite to diamond”, *Physical Review Letters*, v. 74, n. 20, pp. 4015-4018, 1995.
- [8] POLIAKOV, V.P., NOJKINA, A.V., CHIRIKOV, N.V., *Diamantes e Materiais Superduros* (em Russo), Moscou, Ed. Metalurgia de Moscou, 1990.
- [9] HALL, H., T. “High pressure temperature apparatus”, *Conference on Metallurgy at High Pressure*, pp. 133-179, 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*, v. 16, n. 4-7, pp. 771-775, 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 B<sub>4</sub>C-graphite system”, *Diamond and Related Materials*, v. 14, n. 3-7, pp. 437-440, 2005.
- [12] POLIAKOV, V.P., ERMOLAEV, A.A., LAPTEV, A.I., POTEMKIN, A., “The influence of boron compounds’ particles (TiB<sub>2</sub>, BN<sub>cub</sub>) on the thermal stability and the mechanical strength of synthesized carbonado after heating”, *Diamond and Related Materials*, v. 10, n. 11, pp. 2024-2029, 2001.
- [13] VERESCHAGIN, L.F., KHVOSTANTSEV, L.G. *High Pressure Apparatus*, Patente: USA N 0 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: *Anais do 60º Congresso Anual da ABM*, pp. 3078-3087, Belo Horizonte, 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*, v. 14, n. 11-12, pp. 1950-1954, 2005.
- [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*, v. 164, n. 3-4, pp. 421-433, 1998.
- [17] CALLISTER Jr., W.D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5 ed., New York, John Wiley & Sons, 2000.