

OBTENÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO NO SISTEMA D-Si  
UTILIZANDO SINTERIZAÇÃO CÍCLICA EM ALTAS PRESSÕES E  
ALTAS TEMPERATURAS

**GETÚLIO DA SILVA ABREU**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO - 2014

OBTENÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO NO SISTEMA D-Si  
UTILIZANDO SINTERIZAÇÃO CÍCLICA EM ALTAS PRESSÕES E  
ALTAS TEMPERATURAS

**GETÚLIO DA SILVA ABREU**

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> D.Sc. Ana Lúcia Diegues Skury.**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO - 2014

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

06/2014

Abreu, Getúlio da Silva

Obtenção de compósito abrasivo no sistema D-Si utilizando sinterização cíclica de altas pressões e altas temperaturas / Getúlio da Silva Abreu. – Campos dos Goytacazes, 2014.

xvii, 94 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 84-94.

1. ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA 2. CARBETO DE SILÍCIO 3. COMPÓSITOS DIAMANTADOS 4. SILÍCIO 5. SINTERIZAÇÃO CÍCLICA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório Materiais Avançados II. Título

CDD 620.11217

OBTENÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO NO SISTEMA D-Si  
UTILIZANDO SINTERIZAÇÃO CÍCLICA EM ALTAS PRESSÕES E  
ALTAS TEMPERATURAS

**GETÚLIO DA SILVA ABREU**

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 05 de fevereiro de 2014.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Carlos Augusto de Oliveira Monteiro (D.Sc.) - IFF

---

Prof.<sup>a</sup> Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc.) - UENF

---

Prof.<sup>a</sup> Shirlene Chagas (D.Sc.) - UENF

---

Prof.<sup>a</sup> Ana Lúcia Diegues Skury (D.Sc.) – UENF  
(Orientadora)

*In memoriam* dos meus eternos e adorados pais, Fernando e Maria Salvadora, como forma de imenso amor, carinho e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus, fonte da minha existência e saber.

À minha irmã Fernanda, por seu papel de mãe, por me ajudar em tudo que preciso, pelas brigas, brincadeiras e comentários inéditos. Por ser a única capaz de me fazer gargalhar com poucas palavras.

À professora Ana Lúcia Diegues Skury por me orientar nesta dissertação. Pelos momentos acolhedores e irreverentes, por sua generosidade e por ser exemplo de pessoa espiritualizada.

Aos técnicos de laboratório, Michel e Renan, pelos auxílios nos experimentos.

Aos amigos Elisângela, Valdenir e Zulmira, por me ajudarem nas análises de difrações de raios X.

Aos amigos que fiz no mestrado: Angélica, Cristianeja, Daniele, Guilherme, Kátia Isabel, Martinha e Melina. Pelos companheirismos nas disciplinas, trabalhos e apresentações de seminários.

Ao amigo Augusto G. Ribeiro, pelas traduções e resumos em inglês.

Aos funcionários e professores do LAMAV, em especial às vigilantes Dilza Carla e Márcia, pelas brincadeiras e risadas.

Aos amigos “Seedanos” Edmar Rangel, Clébio Santos, Carla Léa e Leonardo Tavares por colaborarem no meu ingresso no mestrado. Sem me esquecer dos momentos divertidos com Margarete *Burn* e Bárbara Campos.

Aos familiares mais íntimos que torcem por mim, em especial, meus avós AnaMaria e Amaro, meus tios Margarethe, Aldiney e Adaísa. E também meu primo-irmão Raphael.

*“Os diamantes brilham e resplandecem em cores e tonalidades diversas, porém todos eles, seja qual for a sua grandeza, vieram da mesma simples e única fonte”.*

*Fellipe Reale*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVII</b>
<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Justificativa.....	2
1.2 Objetivos .....	2
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 Propriedades do Diamante.....	3
2.2 Propriedades do Silício.....	7
2.3 Propriedades do Carbetto de Silício (SiC).....	8
2.3.1 Aplicações importantes do SiC.....	11
2.4 Compósitos .....	13
2.4.1 Materiais Nanoestruturados e Nanocompósitos.....	14
2.5 Obtenção de Nanocompósitos por Moagem de Alta Energia.....	15
2.5.1 Variáveis do Processo da Moagem de Alta Energia .....	18
2.5.1.1 O Tipo de Moinho de Alta Energia: SPEX.....	19
2.5.1.2 O Recipiente de Moagem.....	20
2.5.1.3 A Velocidade de Moagem .....	21
2.5.1.4 Tempo de Moagem .....	21
2.5.1.5 O Tipo, Tamanho e Distribuição das Esferas de Moagem .....	21
2.5.1.6 Razão Entre as Massas .....	22
2.5.1.7 Porcentagem de Volume Ocupado .....	22
2.5.1.8 A Atmosfera de Moagem.....	23
2.5.1.9 Agente de Controle de Processo (ACP) .....	23
2.5.1.10 Temperatura de Moagem.....	23
2.6 O Processo de Sinterização .....	24
2.6.1 Sinterização em Fase Sólida.....	25
2.6.2 Sinterização em Fase Líquida .....	26
2.7 Aspectos da Sinterização em Altas Pressões e Altas Temperaturas .....	27
2.7.1 Dispositivo de Alta Pressão (DAP) .....	28



2.7.2 Tipos de DAP .....	29
2.5.2 DAP do Tipo Bigornas de Bridgman.....	29
2.5.2 DAP tipo Bigorna com Concavidade Toroidal .....	30
2.6 Sinterização de Material Compósito Diamantado (MCD) .....	32
2.6.1 Sinterização de Pós de Diamantes sem Aglomerantes.....	32
2.6.2 Sinterização do Pó de Diamante com Aglomerantes em APAT .....	33
2.6.3 Sinterização de Pó de Diamante com Infiltração de Diamante.....	36
2.7 Particularidades da Sinterização de Pó de diamante com Silício .....	37
2.8 Sinterização com Parâmetros Cíclicos de Pressão e Temperatura .....	39
2.9 Aspectos Importantes dos Compósitos Abrasivos no Sistema D-Si.....	40
2.9.1 Aplicação dos Compósitos Abrasivos em Brocas de Perfuração .....	41
<b>CAPÍTULO III - METODOLOGIA.....</b>	<b>44</b>
3.1 Apresentação .....	44
3.2 Análises Experimentais .....	45
3.2.1 A Moagem de Alta Energia (MAE) .....	45
3.2.2 Preparação da Célula de Reação .....	45
3.2.3 Calibração do Conjunto Célula-DAP .....	46
3.2.3.1 Pressão .....	46
3.2.3.2 Temperatura.....	47
3.2.4 Parâmetros do processo de sinterização .....	47
3.3 Execução da Sinterização .....	49
3.4 Investigações das propriedades dos MCDs .....	50
3.4.1 Difração de Raios X das Amostras Sinterizadas .....	50
3.4.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
3.4.3 Microscopia Confocal .....	51
3.4.4 Ensaio de Desgaste .....	52
3.4.5 Ensaio de Compressão .....	53
3.4.6 Ensaio de Microdureza.....	54
3.4.7 Massa Específica pelo Método Hidrostático.....	54
3.4.8 Tenacidade à Fratura .....	55
3.3.9 Análise Térmica.....	56
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
4.1 Descrição dos Compósitos Sinterizados .....	57
4.2 Análise de Microdureza .....	60
4.2.1 Tenacidade à Fratura .....	61
4.3 Difração de Raios X .....	61

4.4 Ensaio de Compressão Diametral das Amostras Sinterizadas .....	64
4.5 Análises de MEV e EDS.....	66
4.5.1 EDS de Amostra Sinterizada para Análise Pontual.....	68
4.5.2 EDS para Mapeamento da Distribuição dos Elementos das Amostras Sinterizadas.....	71
4.6 Microscopia Confocal das Amostras .....	72
4.7 Ensaio de Desgaste .....	74
4.8 Análise Térmica das Amostras Sinterizadas .....	77
<b>CAPÍTULO V - CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>CAPÍTULO VI – SUGESTÕES .....</b>	<b>83</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Agente Controlador de Processo
APAT	Altas pressões e altas temperaturas
ATD	Análise Térmica Diferencial
BPR	<i>Ball to Poder Ratio</i>
CCT	Centro de Ciência e Tecnologia
DAP	Dispositivo de Alta Pressão
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Scanning</i>
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i>
HP	<i>Hot Pressing</i>
HPHT	<i>High Pressure High Temperature</i>
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
JCPDS	<i>Join Coomitee of Power Diffraction Standards</i>
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MAE	Moagem de Alta Energia
MCD	Material Compósito Diamantado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MNCD	Material Nanocompósito Diamantado
PCA	<i>Process Control Agent</i>
ROP	<i>Rate of Penetration</i>
SMSD	Setor de Materiais Superduros
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura da rede cristalina do diamante.....	3
<b>Figura 2</b> - Estrutura cristalina do grafite (a), diamante (b) e diagrama de fases do carbono (c). ....	5
<b>Figura 3</b> - Diagrama de fases do carbono. ....	5
<b>Figura 4</b> - Os planos mais comuns de um cristal de diamante (1-cúbico; 2-octaédrico; 3-dodecaédrico) e abaixo (a), (b) e (c) que representam a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano.....	6
<b>Figura 5</b> - Diagrama do silício (Si) – Pressão x Temperatura.....	8
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática da estrutura tetraédrica do SiC. ....	9
<b>Figura 7</b> - Estruturas cristalinas características do SiC. ....	10
<b>Figura 8</b> - Estruturas similares entre a) o diamante e b) o carbetto de silício.....	11
<b>Figura 9</b> - Selos e sedes de selos mecânicos de SiC.....	12
<b>Figura 10</b> - Ilustrações de compósitos: (a) componentes básicos <sup>1</sup> e (b) algumas fases de reforço dos compósitos <sup>2</sup> .....	13
<b>Figura 11</b> - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.....	14
<b>Figura 12</b> - Diferença entre compósito e nanocompósito. ....	15
<b>Figura 13</b> - Diferentes formas de impactos ocorridos durante o processo de moagem de alta energia: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos.....	16
<b>Figura 14</b> - Colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia. ....	16
<b>Figura 15</b> - Características da deformação dos constituintes representativas dos pós de partida na moagem de alta energia.....	17
<b>Figura 16</b> - Moinho do tipo SPEX 8000 (a) com acessórios e jarros após a moagem dos pós de Ti, Nb e Zr por: b) 50 min e c) 90 min, neste com exibição do efeito de soldagem. ....	19
<b>Figura 17</b> - Representação esquemática do movimento do frasco de moagem do moinho SPEX em três dimensões.....	20
<b>Figura 18</b> - Estágios da sinterização em fase sólida. a) corpo verde, b) fase inicial, c) fase intermediária e d) fase final.....	26

<b>Figura 19</b> - Estágios da sinterização em fase líquida. ....	27
<b>Figura 20</b> - Bigornas de Bridgman.....	30
<b>Figura 21</b> - Tipos de câmaras de bigorna com perfil: (a) toroidal plana; (b) toroidal com calota central esférica; (c) cauda de andorinha e (d) Chechevitza. ...	31
<b>Figura 22</b> - Partes do DAP tipo bigorna com concavidade toroidal. Bigornas (1 e 2), anéis de cintamento (3), cápsula de calcita (4), mistura reativa (5) e os discos isolantes térmicos e condutores elétricos (6) e a gaxeta compressiva (7).....	32
<b>Figura 23</b> - Principais características da molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida.....	34
<b>Figura 24</b> - Modelo esquemático da sinterização com infiltração de um determinado pó. ....	36
<b>Figura 25</b> - Esquema da tecnologia de sinterização de materiais compósitos diamantados.....	38
<b>Figura 26</b> - Pressão (P) e corrente elétrica (I) utilizadas como parâmetros cíclicos num processo de sinterização.....	39
<b>Figura 27</b> - Broca de 8 3/4" modelo R445XLC3 utilizada na perfuração de poços de petróleo. Detalhe em vermelho nos insertos de compósitos diamantados. ....	42
<b>Figura 28</b> - Broca de 6 1/8" modelo STR386G23K utilizada na perfuração de poços de petróleo. ....	42
<b>Figura 29</b> - Fluxograma das etapas experimentais realizadas. ....	44
<b>Figura 30</b> - Exemplo de célula de reação com cápsula deformável utilizada neste trabalho. 1 - cápsula deformável de calcita; 2 - tubo aquecedor; 3 - tampa de grafite; 4 - mistura de reativa de 70% de diamante e 30% de silício. ...	46
<b>Figura 31</b> - (a) exemplo de um esquema de montagem do termopar para a calibração de temperatura e (b) conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar prontos para a execução da calibração de temperatura. ....	47
<b>Figura 32</b> - Prensa de 630 t disponível no SMSD/LAMAV e utilizada na sinterização dos compósitos.....	48
<b>Figura 33</b> - Conjunto de dispositivos de alta pressão imediatamente após sinterização das amostras, com destaque em vermelho para a cápsula deformável de calcita explodida. ....	48
<b>Figura 34</b> - Exemplo de parâmetros cíclicos num processo de sinterização. ....	49
<b>Figura 35</b> - Microscópio confocal a laser Olympus modelo LEXT OLS4000 disponível na UENF.....	52

<b>Figura 36</b> - Abrasímetro da marca AROTEC utilizado na UENF. ....	52
<b>Figura 37</b> - Formato da impressão do ensaio de dureza Vickers. ....	56
<b>Figura 38</b> - Diagrama de um equipamento típico para análise TGA (a) e esquema de um equipamento genérico para análise DTA (b). ....	58
<b>Figura 39</b> - Parâmetros de sinterização da amostra get.1Cl(a) em 1 ciclo e temperatura de 1600°C. ....	58
<b>Figura 40</b> - Parâmetros de sinterização da amostra get.2Cl(a) em 2 ciclos e temperatura de 1600°C. ....	58
<b>Figura 41</b> - Parâmetros de sinterização da amostra get.3Cl(a) em 3 ciclos e temperatura de 1600°C. ....	59
<b>Figura 42</b> - Parâmetros de sinterização da amostra get.4Cl(a) em 4 ciclos e temperatura de 1600°C. ....	59
<b>Figura 43</b> - Difratoograma da amostra get.1Cl submetida à sinterização de 1 ciclo...62	
<b>Figura 44</b> - Difratoograma da amostra get.2Cl submetida à sinterização de 2 ciclos. 62	
<b>Figura 45</b> - Difratoograma da amostra get.3Cl submetida à sinterização de 3 ciclos. 63	
<b>Figura 46</b> - Difratoograma da amostra get.4Cl submetida à sinterização de 4 ciclos. 63	
<b>Figura 47</b> - Teste de compressão diametral da amostra get.4Cl(b). ....	65
<b>Figura 48</b> - Aspecto Geral da região de fratura das amostras sinterizadas: (a) get.1Cl, (b) get.2Cl, (c) get.3Cl e (d) get.4Cl; com 1 ciclo, 2 ciclos, 3 ciclos e 4 ciclos respectivamente. ....	66
<b>Figura 49</b> - Micrografia com detalhe em vermelho da deformação plástica do grão de diamante para amostra sinterizada com 2 ciclos.....	67
<b>Figura 50</b> - Região pontual onde foi realizada a análise qualitativa por EDS na amostra get.4Cl(b).....	68
<b>Figura 51</b> - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 1. ....	69
<b>Figura 52</b> - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 2. ....	69
<b>Figura 53</b> - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 3. ....	70
<b>Figura 54</b> - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 4. ....	70
<b>Figura 55</b> - Mapeamento por EDS da superfície da amostra get.2Cl(b).....	71
<b>Figura 56</b> - Imagens das amostras em aumento de 108 vezes: (a) get.1Cl(b), (b) get.2Cl(b), (c) get.3Cl(b) e (d) get.4Cl(b), respectivamente. ....	72
<b>Figura 57</b> - Imagens da amostra get.3Cl (a) com aumentos de 108 vezes (a) e 216 vezes (b), com destaque às regiões de falhas de empilhamento.....	73

<b>Figura 58</b> - Amostra get.4CI (a) com aumento de 430 vezes. ....	73
<b>Figura 59</b> - Imagem em cores e com aumento de 1075 vezes da amostra sinterizada com 2 ciclos (a) e 3 ciclos (b), respectivamente. ....	74
<b>Figura 60</b> – Relação entre a perda de massa (%) das amostras e o número de ciclos. ....	74
<b>Figura 61</b> - Detalhe do ensaio de abrasão com o disco de mármore: parado (a) e em rotação (b). ....	75
<b>Figura 62</b> - Micrografias das áreas de desgaste das amostras sinterizadas, (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos e (d) 4 ciclos.....	76
<b>Figura 63</b> - Micrografia com detalhe em vermelho de “ <i>pull out</i> ” de alguns cristais de diamante da amostra get.2CI(b).....	77
<b>Figura 64</b> - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.1CI (a).....	78
<b>Figura 65</b> - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.2CI (a).....	78
<b>Figura 66</b> - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.3CI (a).....	79
<b>Figura 67</b> - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.4CI (a).....	79

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades do diamante.....	4
<b>Tabela 2</b> - Propriedades do silício. ....	8
<b>Tabela 3</b> - Propriedades do SiC à temperatura ambiente. ....	11
<b>Tabela 4</b> - Aplicações do SiC.....	12
<b>Tabela 5</b> - Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em Análise Térmica. ....	57
<b>Tabela 6</b> - Descrição de compósitos sinterizados.....	57
<b>Tabela 7</b> - Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas.....	60
<b>Tabela 8</b> - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas. ....	61
<b>Tabela 9</b> - Valores encontrados de tensão máxima de tração após ensaio de compressão diametral. ....	65
<b>Tabela 10</b> - Valores Médios para Resistência à Abrasão (RA).....	75



Resumo da dissertação apresentada ao CCT/LAMAV/UENF como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

## **OBTENÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO NO SISTEMA D-Si UTILIZANDO SINTERIZAÇÃO CÍCLICA EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS**

**Getúlio da Silva Abreu**

**05 de fevereiro de 2014**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> D.Sc. Ana Lúcia Diegues Skury.**

O uso de materiais compósitos diamantados cresce com aplicações na indústria metal-mecânica, nas ferramentas de corte e insertos de ferramentas. O objetivo principal foi produzir e caracterizar um compósito abrasivo nanoestruturado no sistema D-Si, para possível uso em brocas de perfuração de poços de petróleo, por meio de sinterização cíclica de alta pressão e alta temperatura (APAT). A sinterização foi realizada por 1 a 4 ciclos de pressão (P) de 7GPa - 4GPa e temperatura (T) 1600°C - 300°C, para um tempo (t) de 1 min. O aumento do número de ciclos gerou razoável elevação na microdureza e densidade das amostras. Os valores médios de tenacidade à fratura ficaram entre 8,86 e 9.43 MPa.m<sup>1/2</sup>. As análises de difrações de raios X mostraram a ocorrência, além do diamante, de SiC, FeSi e grafite. As análises de MEV e EDS mostraram uma distribuição uniforme dos cristais de diamante na matriz de SiC. No ensaio de desgaste o aumento do número de ciclos diminuiu a perda de massa das amostras no disco de granito. As curvas termogravimétricas apresentaram uma boa estabilidade térmica dos compósitos até a temperatura de 660°C. Por meio deste trabalho será possível melhorar a produção de futuros compósitos abrasivos no sistema D-Si.

Palavras-chave: Alta pressão e alta temperatura, Carbetos de silício, Compósitos diamantados, Silício, Sinterização cíclica.

Abstract of the dissertation submitted to the CCT/LAMAV/UENF as part of the requirements for a Master's degree in Engineering and Materials Science.

## **OBTAINMENT OF ABRASIVE COMPOSITE IN D-Si SYSTEM USING CYCLIC SINTERING AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE**

**Getúlio da Silva Abreu**

**February 5, 2014**

**Advisor: Prof.<sup>a</sup> D.Sc. Ana Lúcia Diegues Skury.**

The use of diamond composites grows with applications in the metal industry, cutting and inserts tools. The overall goal was to produce and characterize a nanostructured abrasive composite with the D-Si system in order to possibly use it in drill bits at oil wells through cyclic sintering of high pressure and high temperature (HPHT). The sintering was carried out for 1 to 4 cycles of pressure (P) of 7GPa-4GPa and temperature (T) 1600°C-300°C for a time (t) of 1 min. The increased number of cycles generated reasonable elevation in the microhardness and density of the samples. The average values of fracture toughness were between 9.43 and 8.86 MPa m<sup>1/2</sup>. The analysis of X-ray diffraction showed the occurrence of SiC, FeSi and graphite, beyond diamond. The SEM and EDS analysis showed a uniform distribution of diamond crystals in the matrix of SiC. During the wear test, the increased number of cycles decreased mass loss of the samples in the granite disk. The thermogravimetric curves showed good thermal stability of the composites up to a temperature of 660°C. Through this work it will be possible to improve the production of future abrasive composites with D-Si system.

**Keywords:** High pressure and high temperature, Silicon carbide, Diamond composites, Silicon, Cyclic sintering.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A indústria metal-mecânica busca encontrar ferramentas eficientes nos processos de usinagem de materiais. Sabe-se que o componente mais duro que existe é o diamante. Porém, como é muito caro fabricar ferramentas de diamante puro, uma saída encontrada foi utilizar materiais com características superduras, com menor custo, e que alcance propriedades desejadas próximas a do diamante natural.

A utilização dos materiais compósitos diamantados (MCD) em ferramentas de corte, perfuração e afiação é bem maior. A maioria destes materiais é produzida via sinterização com aplicação de altas pressões e altas temperaturas, adicionando-se vários ligantes.

O uso dos MCDs cresce com vastas aplicações na indústria metal-mecânica, na elaboração de ferramentas de corte e principalmente no uso de insertos em ferramentas. Há também a aplicação em processos de perfuração de poços de petróleo, onde existe a necessidade de brocas mais eficientes.

As ferramentas fabricadas com materiais superduros possuem muitas aplicações, entre as quais destacam-se as ferramentas de corte, nas serras lineares e circulares, e nos processos de perfuração de poços de petróleo com insertos de compósitos diamantados nas brocas, na usinagem de aços duros, na usinagem de desbaste e de acabamento, em cortes severos e interrompidos de materiais, em peças fundidas e forjadas etc.

Do ponto de vista das características cristalográficas e termodinâmicas o material que mais se aproxima do diamante é o silício. O silício se cristaliza no sistema cúbico (como o diamante) e ao reagir com o carbono forma o carbetto de silício. Este material possui alta resistência à oxidação. Contudo é cada vez maior o interesse científico em pesquisar a influência das condições de sinterização dos compósitos diamantados no sistema "Diamante-Si" (pressão, temperatura e tempo de aquecimento) sobre sua estrutura e propriedades físico-químicas visando a obtenção de materiais com alta dureza, boa tenacidade à fratura e elevada estabilidade térmica. Uma das alternativas viáveis para o melhoramento dos compósitos constitui-se na utilização de matéria prima (diamante e/ou silício) em escala nanométrica. (Skury *et al.* (2010).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Particularmente, um dos grandes problemas encontrados nas ferramentas utilizadas na perfuração de rochas na indústria petrolífera refere-se à baixa tenacidade e baixa estabilidade térmica dos insertos (Skury *et al.*, 2010 e Bobrovitchii *et al.*, 2008).

Justifica-se a execução desta pesquisa, uma vez que realizada permitirá desenvolver as bases de criação do processo tecnológico experimental da sinterização no sistema diamante-silício-carbono amorfo com a utilização de dispositivos de alta pressão e alta temperatura, visando produzir insertos de brocas de perfuração.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi obter compósitos nanoestruturados de diamante e silício através de sinterização cíclica de altas pressões e altas temperaturas, com propriedades adequadas (dureza, tenacidade e estabilidade térmica) e que permitam aplicação em brocas de perfuração. Neste contexto, a avaliação do efeito do tamanho de partícula e do efeito dos parâmetros de sinterização sobre as propriedades dos compósitos constituem-se nos objetivos específicos desta dissertação.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fez-se um levantamento das principais características do diamante, silício, carbetos de silício e uma abordagem nas formas de obtenção dos compósitos nanoestruturados via sinterização em alta pressão e alta temperatura. Estes conceitos contribuirão para o entendimento do processo de produção desses materiais.

### 2.1 PROPRIEDADES DO DIAMANTE

Segundo Baranauskas (2000) as propriedades físico-químicas do diamante são interessantes. É o sólido de maior dureza, é excelente condutor de calor, é transparente, é ótimo isolante elétrico, tem coeficiente de atrito muito baixo e tem alto índice de refração, que confere seu brilho peculiar. A Tabela 1 resume as principais propriedades do diamante.

A Figura 1 mostra um exemplo da rede cristalina do diamante. Os átomos de carbono, representados pelas esferas, têm ligações (do tipo covalente forte) em quatro direções igualmente distribuídas no espaço, como se cada átomo desse elemento ocupasse o centro de uma pirâmide, sendo responsáveis pela extrema dureza do cristal de diamante.

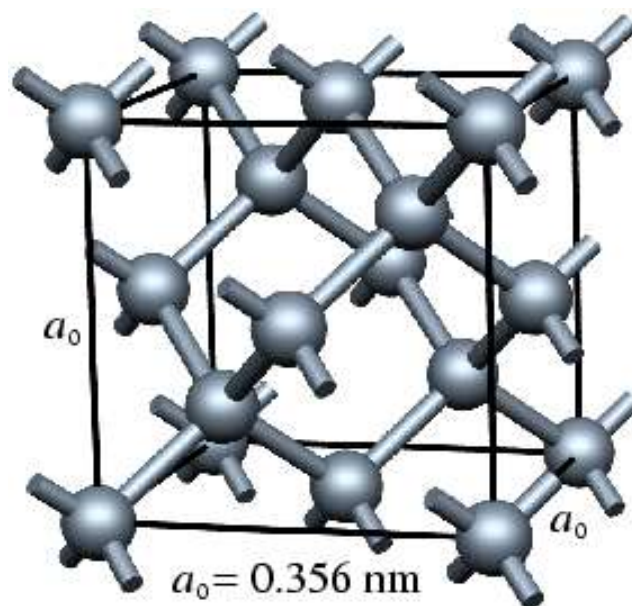


Figura 1 - Estrutura da rede cristalina do diamante (Sque, 2005).

Tabela 1 - Propriedades do diamante. (Adaptado de Chaves e Chambel, 2003).

Propriedade	Descrição
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	3.520
Brilho	Não metálico – Adamantino.
Cor	Incolor, em geral com tonalidades amareladas de intensidades variáveis. Muito raramente de cor pronunciada: amarelo cinzento, azul, rosa, vermelho, verde etc.
Hábito	Octaédrico (forma mais comum) {111}, cúbico {100} e rombododecaédrico {110}.
Dureza Knoop (GPa)	56-115
Dureza (escala de Mohs)	10
Índice de refração	2,4175 (589,3 nm)
Dispersão	0,044
Ponto de fusão (°C)	3.550
Ponto de ebulição (°C)	4.289
Coefficiente de dilatação linear (°C <sup>-1</sup> )	0,9·10 <sup>-6</sup> (20°C)
Condutividade térmica (W/m·°C)	146,5
Clivagem (paralela aos planos do octaédrico)	Perfeita (111)
Condutividade elétrica (Ω·cm)	0-100
Condutividade térmica (W/m·°C)	5-25·10 <sup>3</sup>
Compressibilidade (m <sup>2</sup> /kg)	1,7·10 <sup>-3</sup>
Módulo de elasticidade (GPa)	1.050 (médio)
Calor específico (J/kg·°C)	500
Sistema de cristalização	Cúbico (classe hexaoctaédrica)

Errandonea (2009) comenta que o diamante é o material natural mais duro que existe. Os átomos de carbono formam ligações covalentes muito curtas, mas bastante estáveis; além do mais, estão dispostos numa estrutura cristalina que por sorte forma uma pirâmide perfeita, conforme Figura 2. Devido a isso, os átomos de carbono criam no diamante uma rede tridimensional simétrica e de difícil deformação.

Pela Figura 2 é possível verificar que a aplicação de temperatura e pressão transforma o grafite em diamante. Graças à ordenação simétrica dos átomos de carbono o diamante tem propriedades mecânicas extraordinárias.

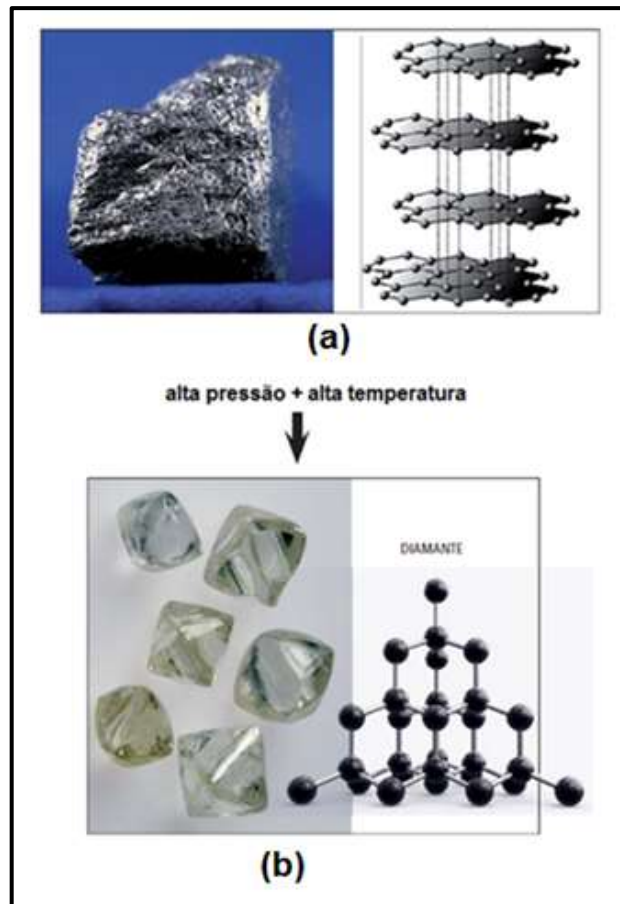


Figura 2 - Estrutura cristalina do grafite (a), diamante (b) e diagrama de fases do carbono (c) (Adaptado de Errandonea, 2009).

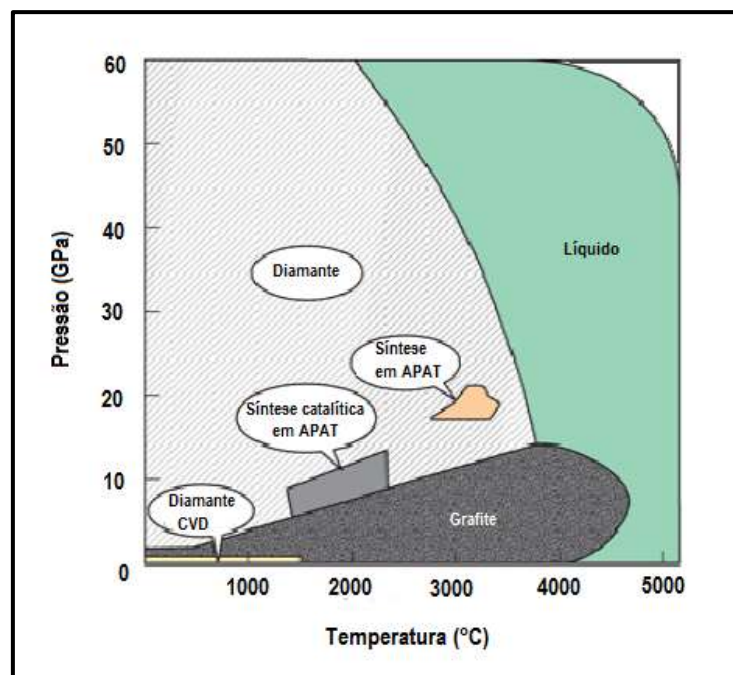


Figura 3 - Diagrama de fases do carbono (Extraído e adaptado de Bellin *et al.*, 2010).

A Figura 3 contém o diagrama de fases do carbono voltado à síntese de diamantes, mostrando em detalhes as pressões e as temperaturas requeridas para a síntese de diamantes sem uso de catalisadores.

Na célula unitária do diamante podem ser definidos basicamente três planos, que apresentam uma determinada densidade planar (Field, 1979). Os planos podem se dividir em cúbicos, octaédricos e dodecaédricos. Nos cúbicos existem seis átomos, que representa a própria face da célula unitária. Os planos octaédricos possuem oito átomos, que se estende da diagonal da face até um vértice oposto. Os planos dodecaédricos são diagonais da célula unitária, contendo doze átomos, dois para cada possível orientação do cubo (Kindlein, 1999). Pela Figura 4 é possível verificar os planos mais comuns do diamante.

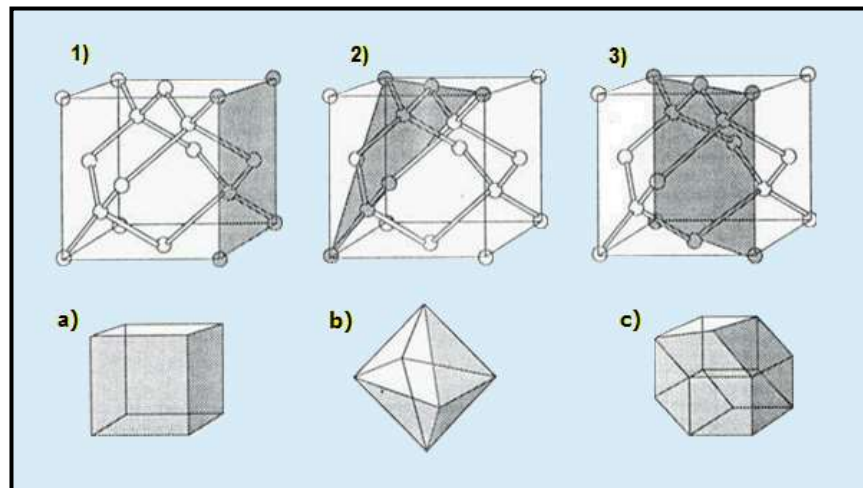


Figura 4 - Os planos mais comuns de um cristal de diamante (1-cúbico; 2-octaédrico; 3-dodecaédrico) e abaixo (a), (b) e (c) que representam a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Adaptado de Kindlein, 1999).

A altíssima dureza que o diamante apresenta se deve a intensidade das forças de ligação entre os átomos de carbono (ligações covalentes).

O diamante é anisotrópico em relação à dureza, à resistência mecânica e ao desgaste o que significa que essas propriedades não apresentam os mesmos valores em todas as direções. Este fato pode ser explicado pela variação da distância entre os átomos de carbono e pela variação na quantidade de átomos nos diferentes planos.



## 2.2 PROPRIEDADES DO SILÍCIO

O silício é um elemento químico do grupo do carbono, de símbolo Si, e é o segundo elemento mais abundante em combinação com outros elementos, constituindo 27,7% da crosta terrestre, e perde apenas para o oxigênio. Constitui a grande maioria das rochas, solos, areias e terras são compostas de silício, ou das várias formas de sílica pura ou impura, SiO<sub>2</sub> (quartzo, sílex, tridimita, ágata, opala etc.), ou de silicatos, tais como feldspatos, micas, talcos e muitos outros. (Almeida, 2010; Russel, 1994).

O silício em estado livre é um sólido cinza-escuro, duro, de brilho metálico e estrutura cristalina semelhante a do diamante. Suas propriedades químicas se assemelham às do carbono: relativamente inerte à temperatura ambiente, com aquecimento há um aumento de sua reatividade com os halogênios e com determinados metais. De modo geral, o silício não é atacado pelos ácidos comuns, mas uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico o dissolve. Já em presença de flúor, no entanto, o silício inflama-se e produz óxido (Almeida, 2010; Russel, 1994).

O silício é um metalóide, que significa "como um metal". Os metalóides não são metais típicos nem não metais típicos, mas apresentam propriedades de ambos; são comumente chamados de semi-metais (Lee, 1996; Russel, 1994).

O silício livre é obtido da redução a alta temperatura do SiO<sub>2</sub> pelo magnésio ou carbono. O silício puro, tetracloreto de silício, SiCl<sub>4</sub> é reduzido pelo magnésio. O elemento se cristaliza no mesmo retículo do diamante, formando um sólido muito duro, de alto ponto de fusão e aparência metálica. Apesar de seu brilho metálico, ele é um mau condutor de eletricidade à temperatura ambiente, embora seja um semicondutor, uma propriedade que justifica seu uso especialmente no estado sólido em muitos dispositivos eletrônicos tais como transistores e circuitos integrados. Este elemento também é utilizado para a produção de ligas metálicas, na preparação de silicones, na indústria cerâmica, vidro e cimento (Russel, 1994).

Sob uma pressão normal, o silício tem estrutura do diamante com parâmetro de rede  $a=0,54307\text{nm}$ . A sua temperatura de fusão diminui sob pressão no intervalo de  $10^{-4}$  GPa até 11,5 GPa de 1.415°C até 730°C, como pode ser observado na Figura 5 (Yang e Hegbusi, 2000). Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades principais do silício.

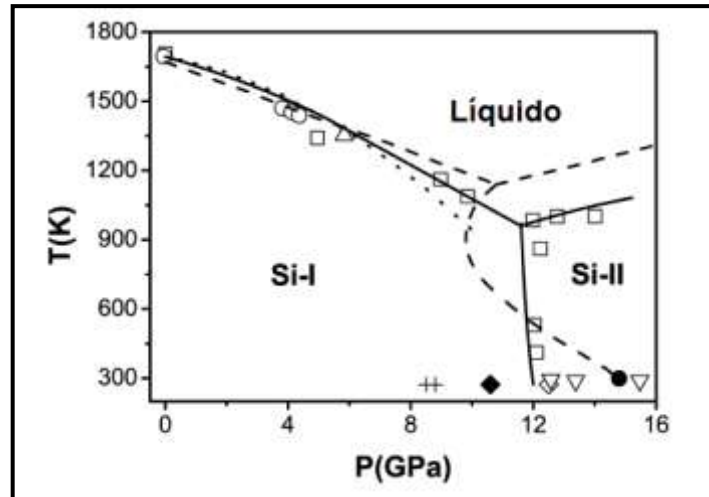


Figura 5 - Diagrama do silício (Si) – Pressão x Temperatura (Yang e Hegbusi (2000), com adaptações).

Tabela 2 - Propriedades do silício. (Johansson, 1988 e Peterson, 1982).

Propriedade	Valor
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	2.330
Módulo de elasticidade (GPa)	47
Ponto de fusão (°C)	1.414
Calor de fusão (kJ/mol)	50,2
Ponto de ebulição (°C)	2.900
Calor de vaporização (kJ/mol)	359
Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-5</sup> .°C <sup>-1</sup> )	2,8
Resistividade elétrica (10 <sup>-8</sup> Ω.m)	≈ 10 <sup>5</sup>
Condutividade térmica (W/m.°C)	150
Calor específico (J/kg.°C)	712
Estrutura cristalina	CFC

### 2.3 PROPRIEDADES DO CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O SiC é um material de predominância covalente, que decorre de pequena diferença de eletronegatividade entre átomos de C e Si. Assim, apresenta ligações fortes direcionais. Em decorrência da elevada energia característica das ligações covalentes, existe uma dificuldade inerente ao processamento de SiC pela necessidade de quebra destas ligações fortes. Segundo Beltrão (2005) a característica fortemente direcional das ligações covalentes leva à formação de uma estrutura cristalina com ângulos bem definidos e de menor empacotamento atômica

(número de átomos/unidade de volume), acarretando uma baixa densidade atômica. Tais ligações químicas são igualmente responsáveis por propriedades como resistência mecânica e dureza em temperaturas elevadas. A Figura 6 mostra a estrutura cristalina do SiC.

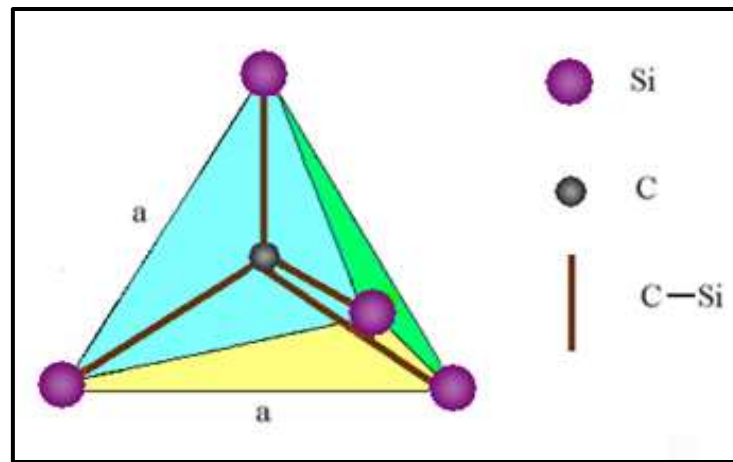


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica do SiC (Wang (2006), com adaptações).

A estrutura tetraédrica de SiC apresenta formas polimórficas diversas. A Figura 7 representa a estrutura cristalina dessas formas. Há duas fases de SiC características e bem definidas, segundo Chimelli, 2010:

#### $\alpha$ -SiC

- Constitui a fase mais estável;
- Apresenta estrutura cristalina hexagonal e romboédrica;
- Ocorre em temperaturas superiores a 2000°C;
- Geralmente decorre da redução carbotérmica da sílica.

#### $\beta$ -SiC

- Constitui a fase menos estável;
- Apresenta estrutura cristalina cúbica;
- Ocorre em temperaturas inferiores a 2000°C;
- Geralmente decorre da conversão química de polímeros.

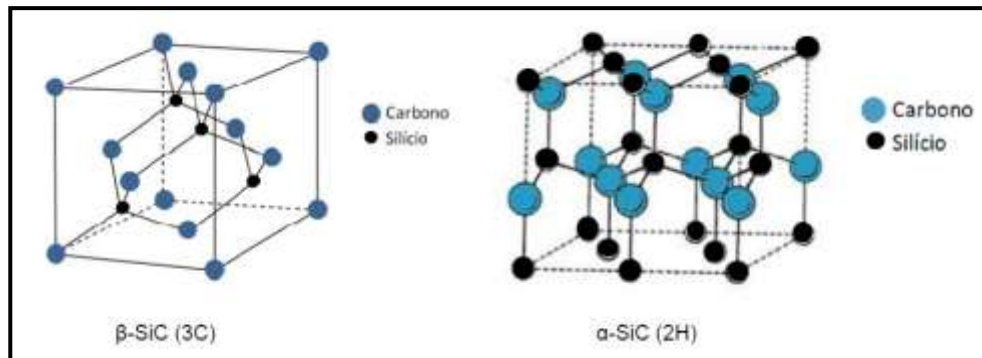


Figura 7 - Estruturas cristalinas características do SiC. (Chimelli (2010), com adaptações).

A forma mais simples do SiC apresenta estrutura idêntica a do diamante na qual átomos de carbono alternados são substituídos por átomos de silício. Esta estrutura cúbica é chamada de  $\beta$ . As outras estruturas (ortorrômbica e hexagonal) são chamadas de  $\alpha$ . A diferença entre essas estruturas é simplesmente a maneira como as camadas de átomos se organizam. Todas as estruturas de SiC são compostas de duplas camadas hexagonais, uma camada de átomos de carbono sob a forma hexagonal situada em cima de uma camada hexagonal de átomos de silício (Shaffer, 1998).

Segundo Chimelli (2010) o empilhamento dos tetraedros de SiC pode ocorrer de maneira paralela ou antiparalela, sendo responsável pelo cristal resultante. O empilhamento paralelo leva à formação de um cristal cúbico ( $\beta$ -SiC), enquanto a sequência de empilhamento com combinação de camadas paralelas e antiparalelas leva à formação de um cristal hexagonal ou romboédrico ( $\alpha$ -SiC).

De acordo com Park *et al.* (2006) e Qian *et al.* (2002) o carbeto de silício tem sido utilizado como uma fase ligante de diamante excepcionalmente boa, devido às suas semelhanças estruturais com o diamante, resultando na formação de uma ligação forte e, portanto, adesão forte dentro da matriz (Figura 8). O SiC é refratário e não reage com o diamante. O material compósito pode ser utilizado a temperaturas superiores a 1000 °C.

O carbeto de silício possui excelente condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, por isso é muito utilizado como material refratário. A associação dessas duas propriedades lhe confere uma boa resistência ao choque térmico. Sua condutividade térmica é bastante afetada pela presença de impurezas dissolvidas na estrutura cristalina. Na teoria a condutividade térmica para SiC de alta

pureza é de 490 W/m·K na prática os valores não passam de 100 W/m·K, isso se deve a impurezas adicionadas durante o processo de sinterização (Shaffer, 1998). Na Tabela 3 encontram-se algumas propriedades importantes do carbeto de silício.

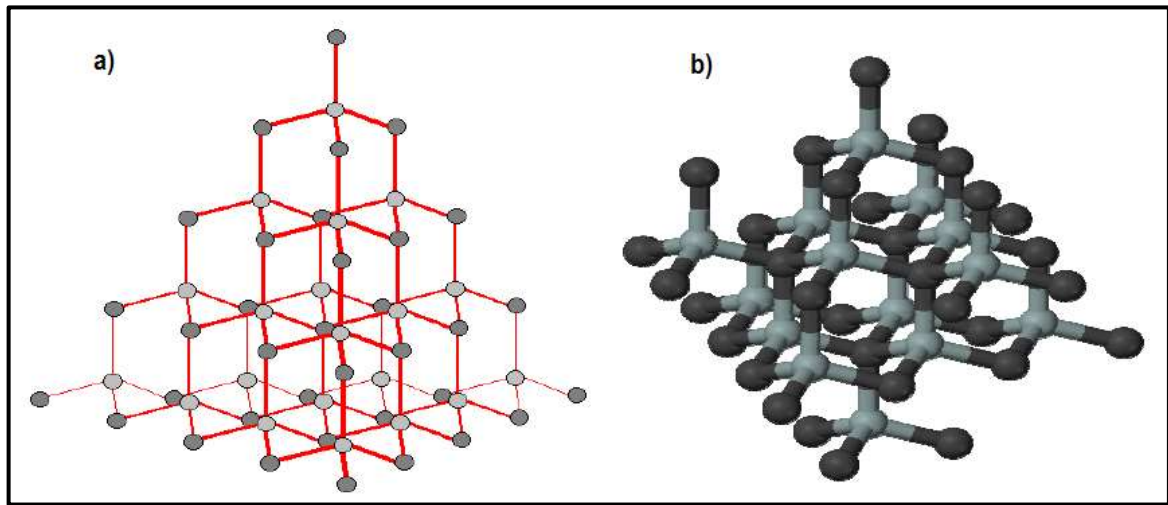


Figura 8 - Estruturas similares entre a) o diamante e b) o carbeto de silício (Mhondiwa (2009), com adaptações).

Tabela 3 - Propriedades do SiC à temperatura ambiente. (Gubernat *et al.*,2007).

Propriedade	Sinterização convencional	Prensado a quente
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	3.200	3.200
Módulo de elasticidade (GPa)	207-483	207-483
Limite de resistência à tração (MPa)	230-825	96-520
Tenacidade à fratura (MPa·√m)	4,8 – 6,1	4,8
Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup> )	4,6	4,5
Condutividade térmica (W/m·K)	85	71
Calor específico (J/kg·K)	670	590
Resistência elétrica (Ω)	1,0 ·10 <sup>9</sup>	1,0 ·10 <sup>9</sup>

### 2.3.1 APLICAÇÕES IMPORTANTES DO SiC

Pelas características apresentadas do carbeto de silício, são inúmeras as aplicações deste, segundo Silva (2008) em abrasivos, sedes de selos, hidroclones, moldes de lentes, bocal de foguete, matriz para extrusão, rolamentos de esferas (bilhas), refratários de fornos, baterias e pilhas a combustível, semicondutores e espelhos a laser.

Na Tabela 4 encontram-se resumidas algumas aplicações importantes do carbeto de silício, seguido de uma resposta observada por clientes de produtos desta matéria-prima.

Tabela 4 - Aplicações do SiC. (Freitag, 1998 e Saint Gobain Ceramics, 2008).

Aplicação	Condição de trabalho	Benefícios observados
Sede de selos, válvulas, partes de bombas e <i>liners</i> de ciclone.	Abrasão, erosão, frequente corrosão, faixa de temperatura.	Vida longa, demonstra baixa manutenção em processos químicos, refino, marinho, polpa e papel, nucleares e efluentes.
Queimadores e tubos de troca de calor.	Alta temperatura, algumas vezes abrasão e/ou ambiente químico, choque térmico severo.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção.
Revestimento térmico para proteção de tubos.	Alta temperatura.	Aumento do tempo de vida, baixa manutenção.
Rolamentos de bombas.	Corrosão, desgaste, temperatura acima de 370°C.	Seguro, tempo de vida longo, baixa manutenção.

A recente e promissora aplicação do SiC, de acordo com o Saint Gobain Ceramics (2008), se baseia na fabricação de filtros cerâmicos porosos. O SiC, por ter, temperatura e pressão de trabalho elevadas, atua como catalisador no aumento da cinética do processo de filtração.

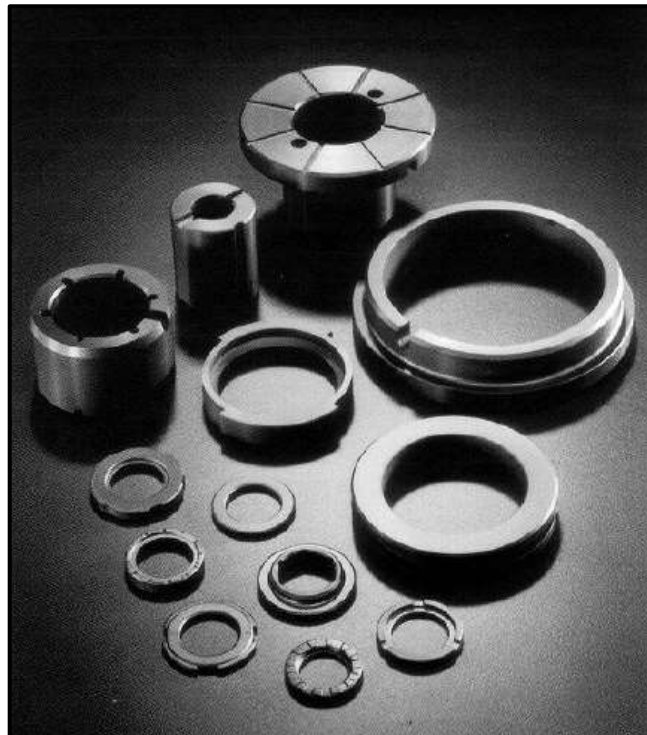


Figura 9 - Selos e sedes de selos mecânicos de SiC. (Saint-Gobain/Carborundum Structural Ceramics, Niagara Falls, N.Y).

Segundo Huebner (2005) os selos mecânicos, mostrados na Figura 9, são dispositivos muito usados e de muito sucesso na indústria. O uso tem objetivo de selar uma interface entre um eixo em rotação e uma carcaça estacionária. Esta condição, em geral, é observada em bombas centrífugas, apesar também de ter uso em outros equipamentos rotativos. Os selos têm habilidade de minimizar ou eliminar possíveis vazamentos de fluidos de processos para a atmosfera ou meio ambiente.

## 2.4 COMPÓSITOS

Segundo Wang (2006) *apud* Schaffer *et al.* (1999) os compósitos são uma combinação de pelo menos dois materiais quimicamente distintos em que um dos componentes, chamado de fase de reforço está inserido noutro material, chamado de fase matriz, conforme Figura 10.

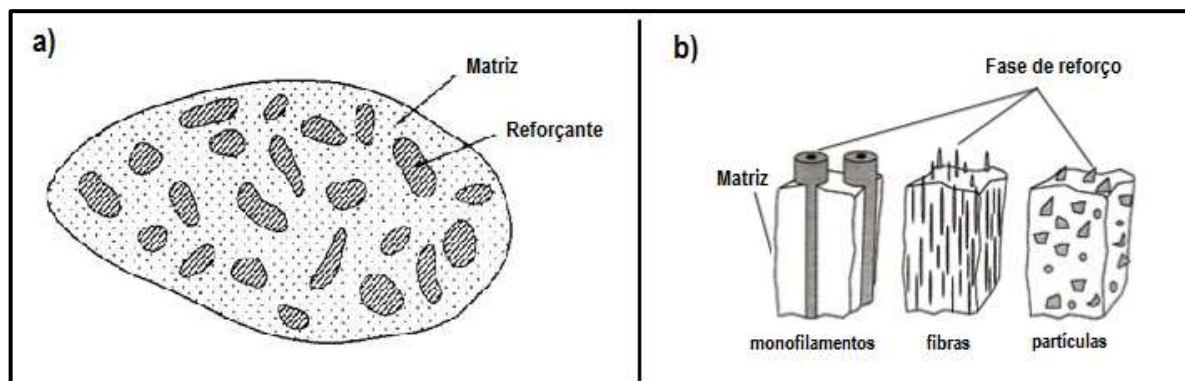


Figura 10 - Ilustrações de compósitos: (a) componentes básicos<sup>1</sup> e (b) algumas fases de reforço dos compósitos<sup>2</sup>. (<sup>1</sup>Soares, 2010 e <sup>2</sup>Milauskas, 2009).

Para Callister Jr. (2008), de maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira que exista uma melhor combinação de propriedades. Cientistas e engenheiros combinam de maneira engenhosa vários metais, cerâmicos e polímeros, para produzir uma nova geração de materiais extraordinários. A maioria dos compósitos criados tem objetivo de melhorar características mecânicas, tais como a rigidez, a tenacidade e as resistências às condições do ambiente e temperaturas elevadas.

Na Figura 11 encontra-se um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos, que evidencia três principais divisões: os compósitos

reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais.

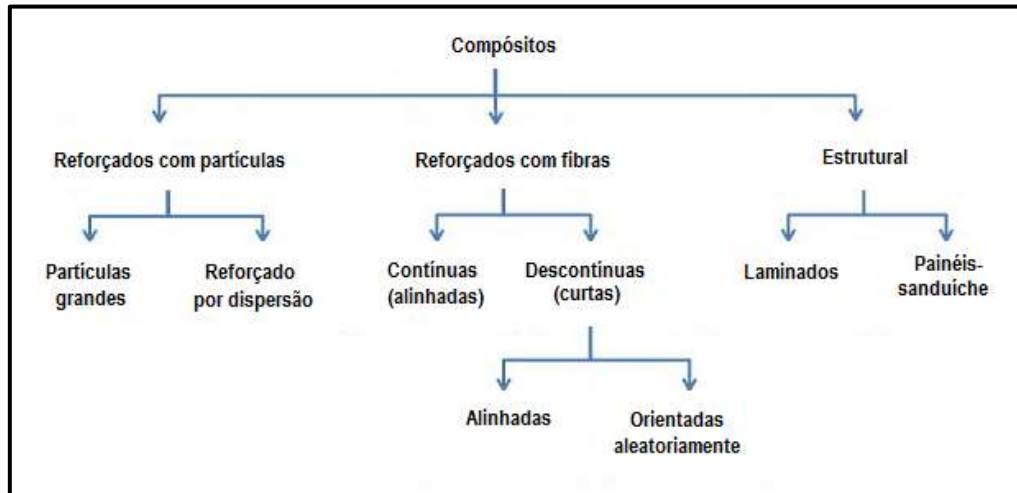


Figura 11 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos (Adaptado de Callister Jr., 2008).

#### 2.4.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E NANOCOMPÓSITOS

O termo “nano” é utilizado quando se trata de dimensões da ordem de um bilionésimo do metro, ou seja, a referência da dimensão é extremamente pequena.

Para Islam e Miyazaki (2009) e Mehta (2002) a nanociência é um termo usado para descrever o estudo e desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, assim também na compreensão do comportamento de materiais em escala nanométrica, para buscar meios de controlar o tamanho e a propriedade. Porém, a nanotecnologia se objetiva aproveitar e aplicar, usando as propriedades inovadoras destes materiais. Ainda comentam que a principal motivação para o rápido desenvolvimento e utilização dos nanomateriais é justamente a alteração nas propriedades eletrônicas, óticas, e mecânicas (sem modificar a composição química) observadas quando o material se encontra na escala nanométrica.

Segundo Borschiver *et al.* (2005) são muitas as áreas de aplicação da nanotecnologia, que abrangem praticamente todos os setores industriais e de serviços. Por isso, é imensa a demanda conhecimentos multidisciplinares oriundos da física, química, biologia, ciência e engenharia de materiais, computação, entre outras áreas, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo.



Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais (Figura 12), por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica (Esteves *et al.*, 2004). Porém, De Paoli (2008) aduz que os nanocompósitos se diferenciam dos compósitos convencionais não apenas pelo fato das partículas terem dimensões nanométricas, mas devido suas propriedades serem obtidas nestas dimensões.

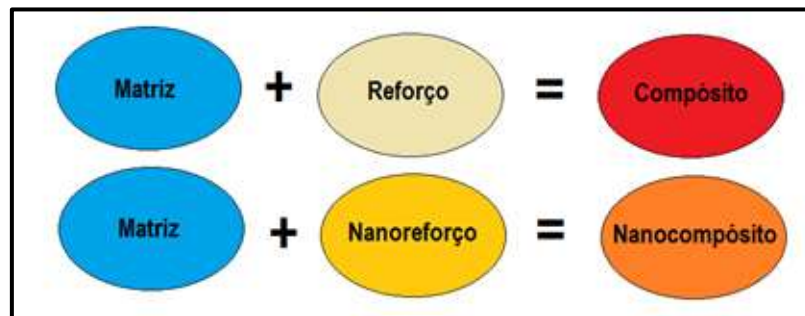


Figura 12 - Diferença entre compósito e nanocompósito (Baseado em Mazur, 2012).

## 2.5 OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A moagem de alta energia (MAE) ou *high-energy ball milling*, segundo Oliveira (2009) é usada para obtenção de pós e, em alguns casos, nanopós. O processo envolve mistura vagarosa do pó, que é o material de partida, e bolas no recipiente do moinho. A agitação violenta permite que o material de interesse seja esmagado entres as bolas do moinho durante a colisão das mesmas. A repetição sucessiva das colisões gera energia suficiente para produzir estruturas não equilibradas, usualmente em estado amorfo ou quase cristalino. Na Figura 13 encontram-se representados diferentes formas de impacto entre as esferas na moagem de alta energia.

Suryanarayana (2001) comenta que a MAE diferencia-se da moagem convencional devido à alta velocidade que as esferas são submetidas e pode estabelecer, em uma mistura de pós elementares, um mecanismo simultâneo de “soldagem” e “fratura” pela ação das colisões das esferas com as partículas de pós dentro do recipiente, mantendo-as no estado sólido. De acordo com Suryanarayana e Al-Aqeeli (2013), sempre que duas bolas de moagem colidem, uma pequena quantidade de pó é presa entre elas. Normalmente, cerca de 1000 partículas, com uma massa total de cerca de 0,2 mg, são presas durante cada colisão (Figura 14 ).

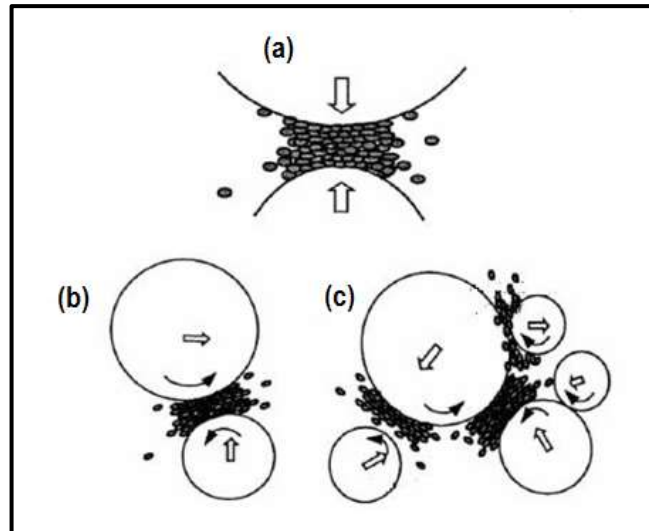


Figura 13 - Diferentes formas de impactos ocorridos durante o processo de moagem de alta energia: (a) impacto sobre cabeça, (b) impacto oblíquo e (c) múltiplos impactos (Adaptado de Zhang, 2004).

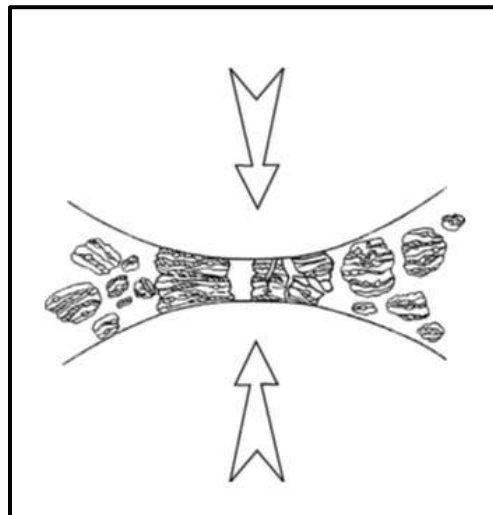


Figura 14 - Colisão bola-pó-bola de uma mistura de pós durante a moagem de alta energia (Suryanarayana, 2001).

Segundo Minatti *et al.* (2012) durante a moagem de alta energia, a força de impacto entre as colisões promove a deformação plástica das partículas criando novas superfícies que, devido ao processo de soldagem, aumentam de tamanho. Na Figura 16 encontra-se uma ilustração deste processo de soldagem, num moinho de bolas tipo SPEX. Este efeito é mais acentuado em componentes dúctil-dúctil e dúctil-frágil cuja microestrutura formada é lamelar, com camadas alternadas dos diferentes materiais dúcteis ou com incrustações de partículas frágeis entre as camadas dúcteis.

Como vantagens da moagem de alta energia estão o baixo custo e a possibilidade da produção de novas ligas, destacando-se o fato de que as limitações impostas pelos diagramas de fases são controladas, pois os materiais permanecem o tempo todo em estado sólido (Campos, 2005).

Suryanarayana (2001) comenta que existem vários materiais que podem ser moídos pela técnica de MAE, como por exemplo, metais puros, ligas, materiais refratários, carbetos, nitretos e óxidos. Os sistemas formados pela mistura desses diversos tipos de materiais são dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. A Figura 15 contém as características da deformação dos pós no processo de MAE. Note que o pó de metal dúctil (metais A e B) ficou achatado, enquanto o intermetálico frágil e as partículas dispersóides ficaram fragmentados em partículas menores.

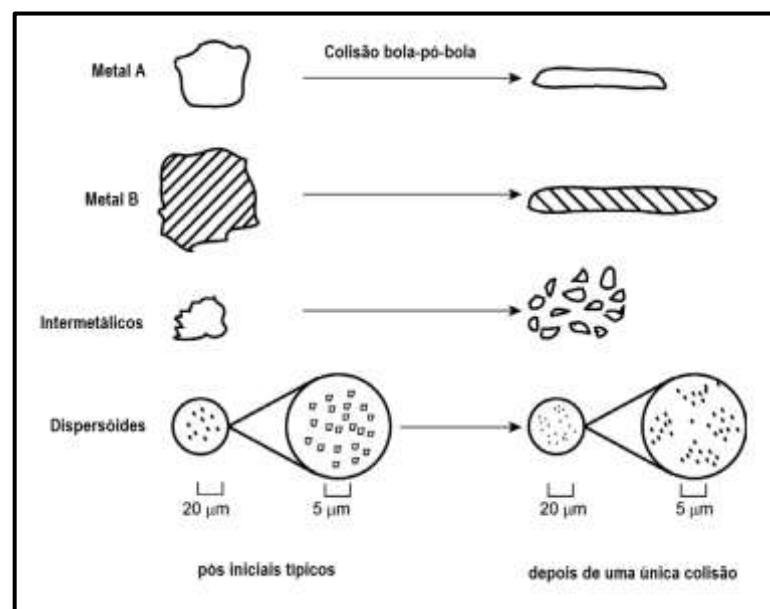


Figura 15 - Características da deformação dos constituintes representativas dos pós de partida na moagem de alta energia (Suryanarayana, 2001).

Giffoni (2005) e Kubaski (2010) afirmam que as técnicas de moagem de alta energia vêm sendo muito utilizadas em escala de laboratório e indústria, pois existe facilidade em sintetizar fases metálicas, materiais nanocristalinos, estruturas metaestáveis e materiais amorfizados, e também da síntese e modificação de compostos intermetálicos, redução de óxidos, e obtenção e modificação de materiais cerâmicos e poliméricos.

Há algumas vantagens inerentes no processamento de nanomateriais através das técnicas de MAE em moinho de bolas, tais como, versatilidade, reprodutibilidade entre as escalas laboratorial e industrial, e relação custo-eficiência excelente. As

técnicas de moagem de alta energia em moinhos de bolas são bastante indicadas para processar grandes quantidades de nanomateriais (Gacitua *et al.*, 2005).

Num recente estudo, Suryanarayana (2011) concluiu que a MAE parece ser um método ideal para sintetizar nanocompósitos numa variedade de sistemas. A mais óbvia vantagem da técnica é que uma dispersão uniforme pode ser alcançada por meio da otimização das condições de processamento. Além disso, uma fração elevada de volume do reforço com dimensões nanométricas pode ser incorporada nas matrizes metálicas, por exemplo, nos seguintes sistemas: Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiAl-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, e MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### **2.5.1 VARIÁVEIS DO PROCESSO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

Suryanarayana e Al-Aqeeli (2013) afirmam que a MAE é um processo complexo que envolve a otimização de um grande número de variáveis para a fase e a estrutura desejada num produto final. Alguns parâmetros importantes são:

- O tipo de moinho;
- O recipiente de moagem;
- A velocidade de moagem;
- O tempo de moagem;
- O tipo, tamanho e distribuição das esferas de moagem;
- A relação em peso de massa de bolas para massa de pó;
- A porcentagem de volume ocupado do recipiente de moagem;
- A atmosfera de moagem;
- Os agentes de controle de processo;
- A temperatura de moagem etc.

Vale comentar que todas as variáveis do processo não são inteiramente independentes. Por exemplo, para saber o tempo de moagem ótimo do processo de MAE, deve-se levar em conta o tipo de moinho, a capacidade do meio de moagem, a razão entre as massas (BPR), a temperatura de moagem, os agentes controladores de processos et. Estes parâmetros foram comentados a seguir, levando em consideração as contribuições mais relevantes de Suryanarayana (2001). Visto que este autor é o mais influente e comentado em trabalhos que envolvem a moagem de alta energia.

### 2.5.1.1 O TIPO DE MOINHO DE ALTA ENERGIA: SPEX

Existem diferentes tipos de moinhos que podem ser usados para realizar o processo MAE, por exemplo, o moinho planetário, oscilatório, Atritor e SPEX. Esses moinhos diferem na sua capacidade volumétrica, velocidade de operação e na sua capacidade de controlar a operação, variando a temperatura de moagem e minimizando a contaminação da mistura de partida (Suryanarayana, 2001).

Foi feita uma breve descrição do moinho utilizado nesta dissertação, que é o moinho de alta energia SPEX 8000, disponível no laboratório de materiais avançados (LAMAV) da UENF.



Figura 16 - Moinho do tipo SPEX 8000 (a) com acessórios e jarros após a moagem dos pós de Ti, Nb e Zr por: b) 50 min e c) 90 min, neste com exibição do efeito de soldagem. (Adaptado de Minatti *et al.*, 2012).

Os moinhos do tipo SPEX, segundo Suryanarayana (2001) e Lu e Lai (1998), geralmente possuem apenas um jarro, onde são colocadas as bolas e o material que será moído. O jarro deve ser preso por uma braçadeira, que o agitará em três direções perpendiculares entre si, formando uma trajetória de um 8, aproximadamente. Em geral, a velocidade é da ordem de 1200 rpm. Este moinho é bastante utilizado em pesquisas laboratoriais e possui uma capacidade de moagem em torno de 10g a 20g por vez.

Suryanarayana (2001) ainda afirma que no moinho SPEX existe um sistema mecânico capaz de oscilar o frasco de moagem em movimentos circulares e com agitação tridimensional, simultaneamente. É produzido em escala comercial e tem

capacidade de processamento pequena, mas possui grande velocidade de impacto. A Figura 17 mostra o esquema de vibração de um frasco de moagem do moinho SPEX.

Dos moinhos de laboratórios, os que têm maior uso são o Planetário e o SPEX, porém são os de menor capacidade volumétrica (processamento), em contra partida, oferecem as mais altas velocidades de impacto das bolas. Dos moinhos existentes, em relação à energia do processo, o SPEX é o mais energético, seguido pelo Atritor, sendo o menos energético o Planetário (Murty e Ranganathan, 1988).

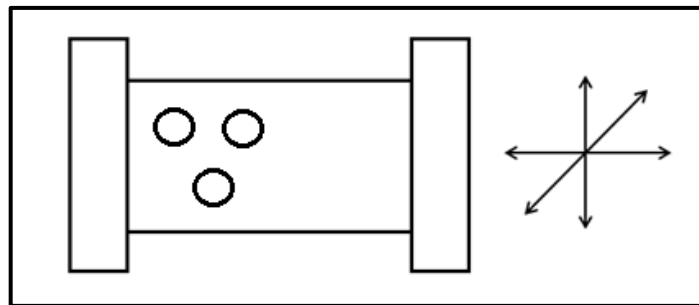


Figura 17 - Representação esquemática do movimento do frasco de moagem do moinho SPEX em três dimensões. (Adaptado de Benjamin e Violin, 1974; Janot e Guérard, 2005).

#### 2.5.1.2 O RECIPIENTE DE MOAGEM

O material usado para o vaso de moagem é expressamente importante e deve ter resistência para suportar o impacto causado pelas bolas contra a parede do vaso, segundo Suryanarayana (2001). Devido a este grande e constante impacto gerador de atrito, o material do recipiente pode se desprender da parede deste e se incorporar à amostra, podendo contaminá-la ou alterando a composição química do pó. Existem vasos de moagem de vários materiais como carbeto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, alumina, ágata e plástico.

Ainda conforme Suryanarayana (2001), o formato do recipiente também é importante. Especialmente o desenho interno deles. Tanto os recipientes de fundo plano quanto os de fundo curvo têm sido usados em moinhos de bolas.

### **2.5.1.3 A VELOCIDADE DE MOAGEM**

Segundo Suryanarayana (2001) quanto maior a velocidade do moinho, maior será a energia aplicada na moagem do pó, no entanto existe uma velocidade crítica para a realização da moagem. Vários fatores são determinantes na escolha da velocidade. Um deles deve-se a possibilidade da velocidade ser tão alta que as bolas não mais exerçam impacto sobre elas e o pó, e sim fiquem “grudadas” na parede do moinho. Outro fator é devido o aumento de temperatura provocada pelo aumento da velocidade, isso é benefício em alguns casos, quando se deseja promover difusão, homogeneização e/ou formar ligas. Noutros casos esse aumento de temperatura torna-se indesejável, pois pode acelerar as transformações no processo e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou na formação de fases metaestáveis durante a moagem.

As altas temperaturas geradas podem promover a contaminação dos pós moídos. Suryanarayana (2001) afirma também que a temperatura máxima atingida é diferente de acordo com o tipo de moinho utilizado.

### **2.5.1.4 TEMPO DE MOAGEM**

Um dos mais importantes parâmetros da MAE, citado por Suryanarayana (2001), é o tempo de moagem. O tempo é escolhido como uma maneira de alcançar uma etapa estável entre a soldagem a frio e as fratura das partículas do pó. O tempo depende muito de outras variáveis como o tipo de moinho, energia de moagem, poder de moagem e a temperatura de moagem. Para melhor execução da MAE deve-se escolher a perfeita combinação destes parâmetros.

O aumento do tempo pode causar contaminação devido à formação de algumas fases indesejáveis. Então é importante que o pó seja moído em tempos curtos o suficiente, levando em conta o estado final desejado.

### **2.5.1.5 O TIPO, TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DAS ESFERAS DE MOAGEM**

Os materiais mais usados para as esferas de moagem são o aço (inoxidável, temperado, dopado com Cr, etc) e carbetos (WC-Co). Entretanto, assim como no caso do recipiente, é sempre desejável, na medida do possível, escolher as cargas

de moagem do mesmo material que será moído, evitando assim contaminantes (Suryanarayana, 2001).

O tamanho do meio de moagem também influencia a eficiência. No geral, um meio de moagem com tamanho grande e alta densidade é requerido, visto que bolas maiores e mais densas transferem mais energia de impacto ao pó (mistura). Nos estudos sobre MAE observa-se o uso de esfera de tamanhos iguais, mas existem casos de usos de esferas de tamanhos diferenciados. Uma razão do uso de bolas de tamanhos variados é que através delas os movimentos tornam-se os mais aleatórios possíveis.

#### **2.5.1.6 RAZÃO ENTRE AS MASSAS**

Conhecida como BPR (*ball to poder ratio*) e também referida como razão de carga (CR - *charge ratio*), tem variações desde variações baixas de 1:1 até valores altos de 220:1. A razão de 10:1 normalmente é usada para moagens em moinhos de pequena capacidade de processamento, por exemplo, o SPEX. E em moinhos de alta capacidade, como o Atritor, a BPR mais usada varia de 50:1 até 100:1. A MAE ocorre mais rapidamente quando a razão entre as massas é alta, pois o número de colisões por unidade de tempo aumenta. Porém, mais calor é gerado, podendo modificar os constituintes do pó. As situações de BPR e velocidade de rotações baixas contribuem para o surgimento de fases amorfas (metaestáveis), enquanto em condições extremas (severas) surgem fases em equilíbrio (mistura de fases cristalinas) (Suryanarayana, 2001).

#### **2.5.1.7 PORCENTAGEM DE VOLUME OCUPADO**

O volume ocupado do recipiente de moagem não pode ser muito grande, pois é necessário que exista espaço suficiente para as bolas e as partículas do pó se moverem livremente ao redor do recipiente de moagem. Caso o volume das esferas e do pó seja pequeno, a taxa de produção pós sintetizados será pequena. Por outro lado, se o volume for grande, não haverá espaço suficiente para que as bolas se movam e a energia de impacto será pequena. Então, cuidado deve ser tomado para não encher de mais o recipiente, deixando cerca de 50% do espaço do recipiente vazio (Koch, 1991 e Suryanarayana, 2001).



#### **2.5.1.8 A ATMOSFERA DE MOAGEM**

A atmosfera de moagem é utilizada como proteção contra oxidação dos pós, um efeito prejudicial na não utilização da atmosfera protetora na moagem de alta energia é a contaminação dos pós.

O maior efeito da atmosfera de moagem é a contaminação do pó. A presença de ar no recipiente de moagem pode causar a formação de óxidos e nitretos, principalmente se tratando de pós reativos. Por isso, os pós são moídos em recipientes que tenham sido evacuados ou preenchidos com gás inerte, por exemplo, argônio e hélio, para prevenir a oxidação ou contaminação do pó. A carga e descarga de pós do recipiente devem ser, quando possível, realizadas em atmosfera controlada (Suryanarayana, 2001).

#### **2.5.1.9 AGENTE DE CONTROLE DE PROCESSO (ACP)**

O ACP, conhecido também em inglês por *process control agent* (PCA), também referidos como lubrificantes ou surfactantes, são adicionados à mistura no processo de MAE para reduzir o efeito de soldagem a frio. Costumam ser sólidos, líquidos ou gasosos. O tipo e a quantidade de ACP usado, assim como o pó moído podem ser determinantes para as partículas finais do pó. O uso de uma grande quantidade reduz, normalmente, o tamanho da partícula por 2-3 ordens de magnitude. Maiores reduções são obtidas com ACPs em estado sólido (Niu, 1991).

Suryanarayana (2001) afirma que a quantidade e o tipo de agentes controladores de processos dependem dos seguintes fatores: (a) características das partículas do pó; (b) estabilidade química e térmica do ACP e; (c) a quantidade do pó e o meio de moagem.

#### **2.5.1.10 TEMPERATURA DE MOAGEM**

A temperatura de moagem é outro importante parâmetro na constituição decisiva do pó moído. O aumento da temperatura faz aumentar a cinética da reação e reduz o tempo de moagem. Porém, deve-se ter cuidado para não exceder na temperatura, pois é possível degradar a fase já formada ou gerar fases intermediárias indesejáveis. Investigações são feitas sobre o efeito da temperatura de moagem na variação dos níveis de solubilidade sólida, ou para determinar se

uma estrutura com fase amorfa ou monocristalina se forma em diferentes temperaturas (Suryanarayana, 2001).

## 2.6 O PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização teve origem há milhares de anos, por exemplo, a formação de tijolos por aquecimento de argila em fogo a céu aberto é uma das primeiras aplicações de sinterização praticada pelas antigas civilizações da Mesopotâmia. A prática já era conhecida de 6000 a.C. Os antigos egípcios sinterizavam metais e cerâmicas já em 3000 a.C e os incas da América do Sul utilizavam a sinterização para fazer joias.

Brito *et al.* (2007), afirmam que a sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. É necessário aplicar calor durante ou após a compactação de partículas (pós-metálicos) para aumentar o número de ligações. Assim, esse aquecimento que ocorre abaixo do ponto de fusão é caracterizado como sinterização.

Gomes (1995) aduz que sinterização é um processo termodinâmico de não equilíbrio e irreversível, com excesso de energia livre, onde um conjunto de partículas (agregado de pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida coerente, através da redução da área superficial específica, resultando na formação de contornos de grãos e crescimento de pescoços de união interparticular, levando normalmente o sistema a densificação e redução volumétrica.

Rahaman (2008) afirma que a sinterização é um método em que partículas finas de um determinado material se unem para diminuir sua energia livre e formar um único sólido. Nesse instante, a matéria-prima é aquecida de modo que seja atingida a energia de ativação de fenômenos de transporte de massa como difusão de superfície e de contorno de grão.

Ainda segundo Rahaman (2008), o método dito como convencional de sinterização (sem aplicação de pressão na amostra) é muito utilizado devido a sua viabilidade econômica, contudo ele favorece o crescimento de grão e limita a densidade final do sólido fabricado. Porém, métodos como o HP (*hot pressing*) e HIP (*hot isostatic pressing*), que utilizam alta pressão no material particulado, resultam em compostos de maior densidade relativa, uma vez que o esforço de compressão

favorece mecanismos de densificação como a difusão de contornos de grão, no caso de materiais policristalinos e o escoamento viscoso no caso de partículas de material amorfo.

A sinterização sofre interferência de diversos parâmetros (tais como: autodifusividades e interdifusividades, solubilidade mútua e molhabilidade etc.) que atuam simultaneamente no processo e os sistemas são tão diversos que ainda não foi possível encontrar um modelo único de sinterização que seja capaz de atender os mais variados e possíveis sistemas. Assim, é mais comum encontrar modelos específicos para cada sistema a ser estudado. Mediante o tipo de sistema e a fase existente, na qual existe sinterização, podem-se classificar dois tipos de sinterização: a sinterização em fase sólida e a sinterização em fase líquida.

### **2.6.1 SINTERIZAÇÃO EM FASE SÓLIDA**

A sinterização em fase sólida, segundo Gotoh *et al.* (1997) e German (1990), ocorre a uma temperatura em que nenhum dos elementos do sistema atinge o ponto de fusão. É realizada com transporte de material, exemplos, difusão atômica, transporte de vapor e fluxo viscoso. Esta sinterização pode ser dividida em três estágios: o inicial, caracterizado pela formação de contornos de grãos na área de contato entre partículas ou formação e crescimento de pescoços entre as partículas, a partir dos contatos estabelecidos durante o processo de compactação, conduzindo até o instante onde estes começam a se interferir. No estágio intermediário, onde há uma grande densificação do compacto, e é caracterizado por uma estrutura lisa na forma de cilindros interconectados, grande densificação, inicialmente com 70 a 92% de porosidade e terminando com cerca de 8% de porosidade remanescente. E por fim, um terceiro estágio, onde há um isolamento dos poros na região dos contornos de grão e eliminação gradual da porosidade por difusão de vacâncias dos poros ao longo dos contornos de grão com somente uma pequena densificação da estrutura.

Pela Figura 18 é possível verificar os exemplos das fases da sinterização em fase sólida, sendo que os contornos de grão estão em azul e a poros entre as partículas em branco.

O estágio de densificação ou contração dos poros é considerado o mais importante da sinterização. O processo de contração dos poros que provoca um decréscimo no volume da massa sinterizada envolve movimento do sólido em

direção à porosidade e movimento de qualquer gás da porosidade em direção às superfícies externas (Chiaverine, 1992).

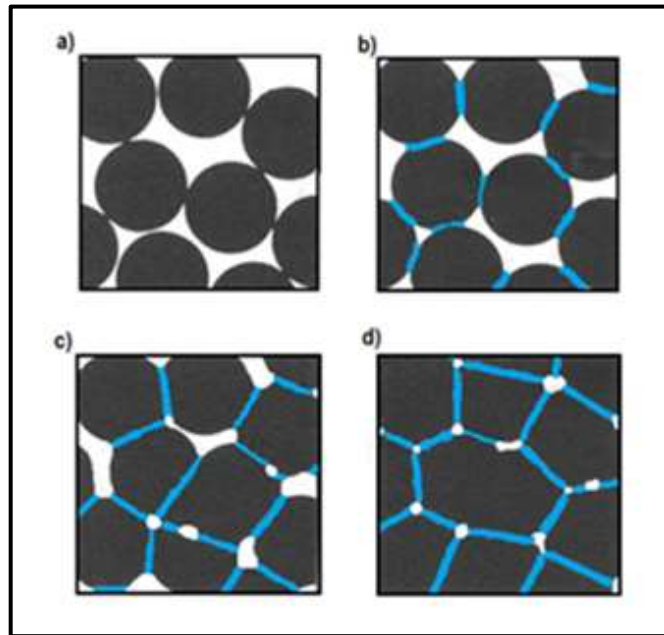


Figura 18 - Estágios da sinterização em fase sólida. a) corpo verde, b) fase inicial, c) fase intermediária e d) fase final (Adaptado de Randall, 1991).

### 2.6.2 SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A sinterização em fase líquida é caracterizada por aparecer uma fase líquida entre determinada temperatura de sinterização. Existem três estágios: estágio de rearranjo ou fluxo líquido, o qual é marcado inicialmente pelo espalhamento do líquido recém formado ao redor das partículas sólidas que conduzem ao rearranjo dessas partículas e a densificação da estrutura. O estágio de solução-precipitação, onde só ocorrerá se houver solubilidade da fase no líquido. E por fim, o estágio de sinterização em estado sólido onde só ocorre se a estrutura ainda não estiver completamente densa e consiste no crescimento de pescoço entre as partes sólidas que estão em contato. Sua finalidade é o encerramento do processo de fechamento dos poros e a contração da estrutura. A Figura 19 mostra um exemplo das fases de sinterização em fase líquida.

Segundo Chiaverine (1992) a sinterização em fase líquida sob alta pressão e alta temperatura é o processo de densificação usado na produção de materiais que possuem características que dificultam o processo de densificação no estado sólido, é realizada com o intuito de obter-se a máxima densidade, com pouca porosidade

residual. Esta técnica pode levar a obtenção de estruturas quase ou totalmente densas em um intervalo de tempo curto, conferindo ao material sinterizado excelentes propriedades mecânicas.

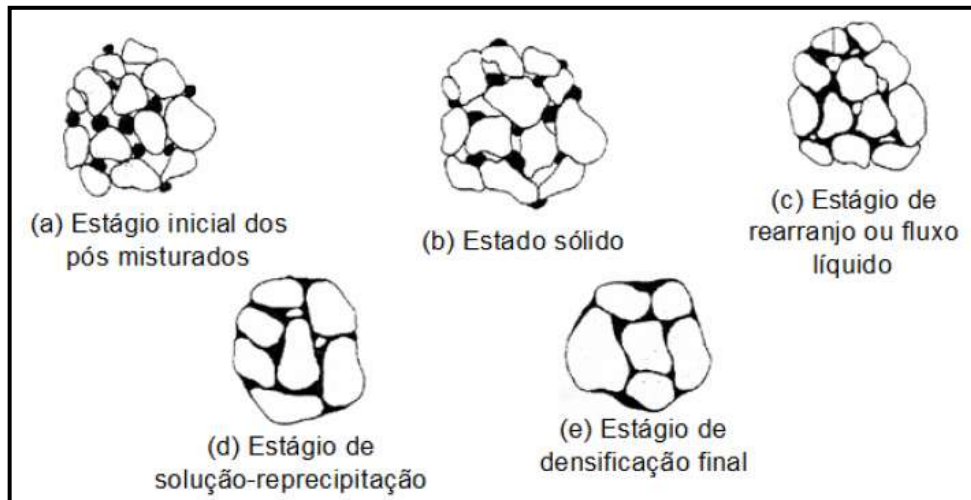


Figura 19 - Estágios da sinterização em fase líquida. (German, 1998).

## 2.7 ASPECTOS DA SINTERIZAÇÃO EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

A sinterização de pós nanoestruturados pode ser dividida em duas etapas básicas:

- 1) Na primeira etapa tem-se a acomodação/moldagem/compactação do pó nanoestruturado pela aplicação de pressão no interior das matrizes (moldes). Geralmente essa solicitação mecânica (aplicação de pressão) é feita a temperatura ambiente.
- 2) Na segunda etapa tem-se o aquecimento/sinterização do compacto com o controle do tempo e da temperatura. Como resultado, as partículas que constituíam o compacto ligam-se entre si e o material adquire as características desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica.

Vale lembrar que essas duas etapas da sinterização podem ocorrer simultaneamente.

Os processos de sinterização dos pós nanoestruturados dependem de uma série de fatores que afetarão diretamente os resultados, exigindo então um rigoroso conhecimento e domínio de todas as variáveis que podem influenciá-las. Dentre essas variáveis estão: a natureza do pó, as características dos compactos obtidos na primeira fase etc (Vilela, 2007).

Os fenômenos iniciais de ligação entre as partículas são acompanhados pelo fechamento dos poros, cristalização e crescimento. Deve-se então prever as diferenças de comportamento das misturas durante a sinterização.

O diamante, por ser uma fase metaestável do carbono, pode sofrer transformações físicas quando há um aumento substancial na temperatura (grafitização). Segundo Azevedo (2000) é indispensável que a sinterização ocorra na região do diagrama de fases do carbono onde não existe a grafitização.

### **2.7.1 DISPOSITIVO DE ALTA PRESSÃO (DAP)**

Os processos de síntese e sinterização de diamantes realizam-se sob elevados parâmetros de pressão e temperatura (até 8,0 GPa e 1800 °C). Para geração desses parâmetros, utiliza-se prensa hidráulica especial e dispositivo de alta pressão (DAP). A engenharia sempre tenta melhorar este processo, pois a produtividade e qualidade dos produtos obtidos pela técnica da alta pressão dependem de muitos parâmetros (Bobrovnitchii *et al.*, 2006).

O DAP é um dispositivo composto por várias peças dentro de prensas específicas, que são capazes de converter força em altas pressões e também, por meio de aparelhos elétricos, temperaturas elevadas. Por isso o uso das nomenclaturas APAT (alta pressão e alta temperatura) ou HPHT associadas ao DAP.

O objetivo principal do DAP é converter a força da prensa em altas pressões, mantendo uniforme por determinado tempo e, em seguida, gerar corrente elétrica para o aquecimento da amostra. Segundo Ramalho (2003), o DAP tem quatro funções básicas: transmitir pressão quase de maneira hidrostática para a amostra de grafite e catalisadores, fornecer tensões de apoio ou suporte para as peças mais carregadas do dispositivo, reter o calor gerado na mistura reativa por resistência elétrica e isolar eletricamente as partes que dividem o dispositivo de alta pressão, de modo que a corrente elétrica passe apenas através da mistura reativa.

O custo do DAP influi bastante no produto final, e de acordo com o tipo de dispositivo utilizados, podem-se produzir diamantes sintéticos diferentes.

### 2.7.2 TIPOS DE DAP

Segundo Bobrovnitchii (1982), as indústrias que produzem comercialmente os materiais compósitos abrasivos diamantados utilizam três tipos de DAP: *Belt*, bigorna com concavidade e multipistões. As propriedades em comum existentes em cada um deles são:

- Concentração da força numa pequena área do DAP, condição necessária para a geração de altas pressões requeridas para o processo.
- Dimensões relativamente pequenas do DAP.
- Pequenos deslocamentos durante a operação dos elementos que compõem os DAP.
- Sensibilidade a perturbações relativas nas posições dos elementos do DAP durante as operações de geração e manutenção da alta pressão.
- Grande estabilidade dimensional para suportar e manter elevada pressão durante muito tempo.
- Controle sobre a velocidade de redução da pressão durante a etapa final da operação, de modo a evitar ejeções do material da gaxeta para fora do DAP.

Neste trabalho, o DAP utilizado foi do tipo bigorna com concavidade toroidal, considerado um variante do DAP de Bridgman. Por isso, a título de enriquecimento, fez-se um apanhado geral destes dispositivos.

### 2.5.2 DAP DO TIPO BIGORNAS DE BRIDGMAN

De acordo com Rovani (2010) *apud* Bundy (1988), na busca por dispositivos capazes de gerar altas pressões e altas temperaturas, destacam-se num primeiro momento, os trabalhos (que datam de 1908 e 1958) do físico norte americano Percy Willian Bridgman, que obteve um DAP conhecido como bigornas de Bridgman. É constituído de duas bigornas opostas com forma de cone truncado, que ficam pressionadas mecanicamente entre pistões de uma prensa hidráulica (Figura 20).

O princípio de funcionamento das bigornas de Bridgman, conforme aduz Hall (1993), baseia-se no princípio do “suporte massivo”. Segundo tal princípio, tendo um suporte grande de material, uma área pequena pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência mecânica usual do material, se houver um suporte

grande de material atrás de si. Este limite depende necessariamente do ângulo cônico usado, podendo ser da ordem de 4 vezes o limite de resistência do característico do material, de ângulos em torno de 5°. Este DAP permite alcançar pressões da ordem de 20 GPa ou mais.

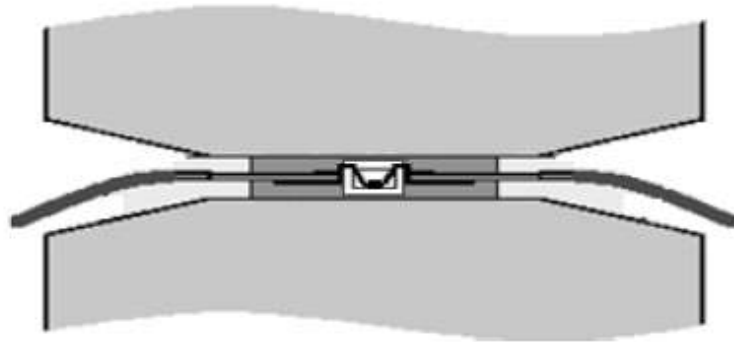


Figura 20 - Bigornas de Bridgman (Fonte: <<https://unit.aist.go.jp/core/cerc/rep2002/img/busseifig12.gif>>, acesso em 04/10/2013).

O uso das bigornas de Bridgman é limitado devido o volume de processamento ser pequeno e o baixo nível de hidrostaticidade ao qual a amostra é submetida. Para corrigir esses problemas, variações nos originais DAPs tipo Bridgman foram desenvolvidos em diferentes câmaras (Figura 22).

### 2.5.2 DAP TIPO BIGORNA COM CONCAVIDADE TOROIDAL

Segundo Villanueva (2003) as mudanças nos “*design*” das bigornas de Bridgman trouxeram as câmaras de bigornas com perfil. Agora, as câmaras possuem reentrâncias que geram um aumento no volume útil de processamento, e também uma maior homogeneização da pressão aplicada na amostra. Além disso, demonstra simplicidade de operação, baixo custo na fabricação e possibilidade de automação do sistema.

Na Figura 21 encontra-se representado os tipos de câmaras com bigornas de diferentes perfis. O dispositivo de altas pressões com concavidade toroidal é normalmente usado para síntese e sinterização de materiais superduros e compósitos diamantados. A capacidade de pressão atinge até 8 GPa sob temperaturas até 1800°C.



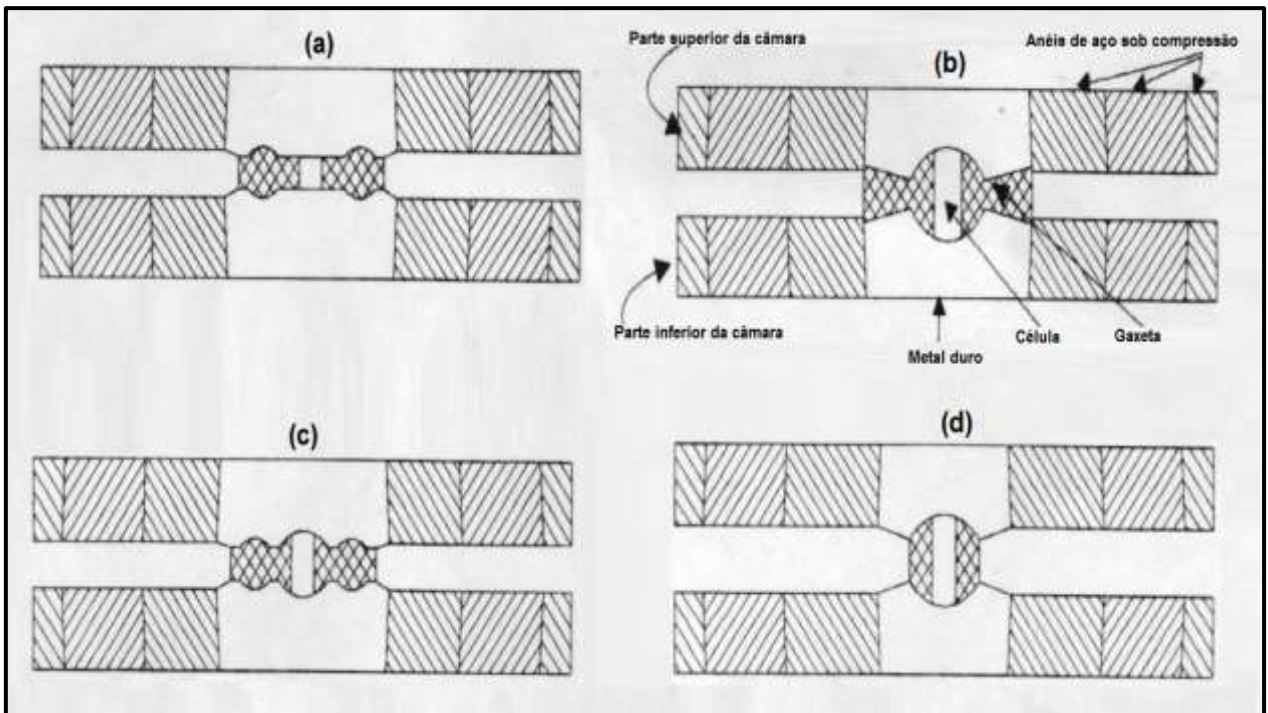


Figura 21 - Tipos de câmaras de bigorna com perfil: (a) toroidal plana; (b) toroidal com calota central esférica; (c) cauda de andorinha e (d) Chechevitz (Extraído de Villanueva, 2003 *apud* Anônimo).

A Figura 22 mostra as várias partes deste DAP, que são descritas conforme adaptação de Ramalho (2003) e Osipov *et al.* (2003): duas bigornas (1, 2), feitas de metal duro e com cavidades esféricas e toroidais nas suas superfícies de trabalho, que se movem entre si formando a câmara de compressão. A alta pressão gerada na câmara é transmitida para mistura reativa (5) contida dentro da cápsula deformável (4), feita de calcita, que sob deformação passa a funcionar como gaxeta na região da concavidade toroidal, retendo a pressão na mistura reativa. A função da calcita também é ser isolante termo-elétrica. A mistura reativa faz contato em ambas as extremidades com as superfícies de trabalho das bigornas, servindo desse modo como parte do circuito elétrico para o seu aquecimento por resistividade.

Anéis de cintamento feitos de aço alta resistência mecânica (3) fornecem apoio lateral para as bigornas. O anel mais externo de cada cintamento é feito de aço com menor grau de dureza que os demais com o objetivo de absorver a energia liberada numa eventual falha. A cavidade toroidal ao redor da concavidade esférica influi fortemente na eficiência da geração de pressão do dispositivo, pois devido a sua presença forma-se uma gaxeta (Novikov, 1985).

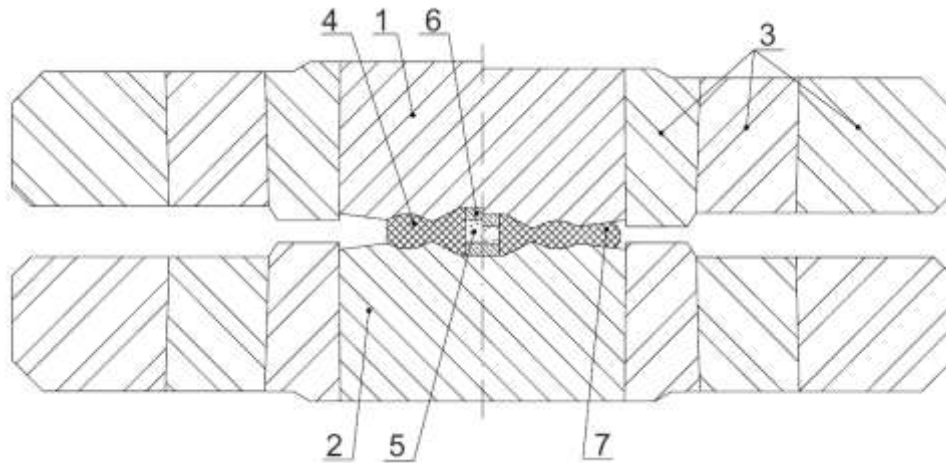


Figura 22 - Partes do DAP tipo bigorna com concavidade toroidal. Bigornas (1 e 2), anéis de cintamento (3), cápsula de calcita (4), mistura reativa (5) e os discos isolantes térmicos e condutores elétricos (6) e a gaxeta compressiva (7) (Adaptado de Osipov et al., 2003).

## 2.6 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO DIAMANTADO (MCD)

De acordo com Nunes (2006) *apud* Akaishi (1978), os métodos de sinterização de diamantes podem ser divididos da seguinte forma:

- sinterização de pós de diamantes sem aglomerantes;
- sinterização da mistura de pós de diamantes com aglomerante;
- sinterização de mistura de pós de diamantes com infiltração simultânea do aglomerante fundido em alta pressão.

### 2.6.1 SINTERIZAÇÃO DE PÓS DE DIAMANTES SEM AGLOMERANTES

Segundo Bobrovnichii (2003) os processos para formar uma estrutura de diamante policristalina são complicados e dependem não só das propriedades dos pós, mas parâmetros de processamento e alta pressão e alta temperatura. Geralmente requerem pressões da ordem de 8,5 GPa e temperaturas de 2000°C para sinterizar o diamante sem aditivos.

Sob pressões acima de 8,0 GPa ocorre a deformação plástica das partículas de diamante nas áreas de contato dos grãos. Porém, mesmo sob alta pressão e temperaturas muito altas, o diamante apresenta baixa plasticidade, ou seja, ele não tem boa capacidade de sofrer deformação plástica sem que haja ruptura. Esta

limitada plasticidade sob as severas condições de pressão e temperatura implica na remoção limitada dos poros entre os grãos e na grafitização da superfície dos grãos adjacentes aos poros (Nunes, 2006).

Para realizar uma sinterização sem adição de aglomerante é necessário uma pressão de 8,5 GPa e uma temperatura de cerca de 2.473K. Estas condições, tecnologicamente, são pouco viáveis e não são econômicas. Por esta razão é usado um metal (ou liga) como solvente, da mesma maneira como na síntese do diamante de acordo com um método solvente-catalítico – catalisador-solvente (Vilela, 2007).

### **2.6.2 SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE COM AGLOMERANTES EM APAT**

A interação entre o diamante e o aglomerante, tem grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de compósitos diamantados. Estes processos de interação podem ser classificados como, Segundo Nunes (2006):

- Formação da camada de carbetos na fronteira metal-diamante: tipo de interação que ocorre com metais de transição dos grupos IV-VI, com o silício, boro e provavelmente com os metais alcalinos;
- Dissolução parcial do diamante no metal fundido: o carbono do diamante entra em solução com o líquido metálico. Este tipo de interação é apresentado pelos metais do grupo VII e do grupo VIII da tabela periódica;
- Ausência de interação química e solubilidade mútua dos componentes: a superfície de separação das fases não é alterada. Observou-se experimentalmente que os metais cobre, ouro, prata, estanho, germânio e chumbo não formam nem soluções nem compostos químicos com o carbono.

Segundo Nunes (2006) *apud* Kanda (1982) os materiais mais interessantes para se produzir um policristal diamantado são os que promovem forte aderência entre os reagentes. Em geral, os materiais que promovem as ligações mais fortes são os metais produtores de carbetos.

Para que o compósito diamantado atinja um alto nível em suas propriedades físicas e mecânicas, o aglomerante deve atender os seguintes fatores:

- Possuir forte ligação com o diamante nas condições do processo de sinterização;

- Possuir propriedades mecânicas elevadas com alguns valores próximos aos do diamante (como coeficiente de expansão térmica e coeficiente de compressão).

O fenômeno superficial de molhamento está presente em sistemas constituídos de diferentes fases (sólidas ou líquidas) que estão em contato. Este fenômeno está intrinsecamente relacionado com a superfície e a energia livre interfacial das fases.

A molhabilidade refere-se à capacidade que um material possui de molhar o outro. Esta grandeza é expressa em termos do ângulo de contato. Este ângulo de contato é definido como o ângulo formado entre a fase líquida e a superfície do substrato. Quando o líquido molha completamente a superfície sólida ele se espalha numa fina camada de espessura, quase monomolecular. Quando o líquido não molha a superfície sólida, existe uma divisão em porções praticamente esféricas. Como exemplo, o mercúrio sobre o vidro. Pela Figura 23 é possível verificar a característica da molhabilidade.

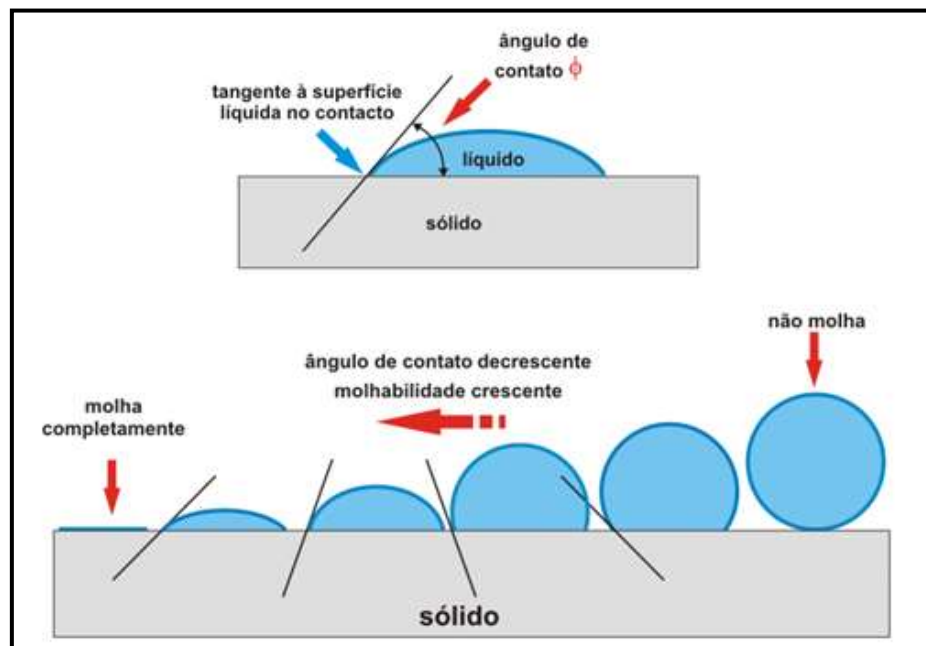


Figura 23 - Principais características da molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida (Alhanati, 2013).

As forças de capilaridade atuam de modo a diminuir a distância média entre as partículas, aumentando o contato sólido-sólido e fazendo com que elas assumam uma configuração mecanicamente mais estável. Essas forças dependem de muitos

fatores tais como: ângulo de contato entre o líquido e a partícula sólida, energia interfacial líquido-vapor, tamanho e forma das partículas, etc. Para partículas esféricas, quanto maior seu tamanho maior a força de capilaridade aproximando as partículas.

O espalhamento da fase líquida neste período inicial do processo, depende do arranjo das partículas. Numa situação hipotética, onde as partículas são esferas de mesmo tamanho periodicamente organizadas, o líquido se espalharia uniformemente através da estrutura, resultando num material com distribuição de composição homogênea. Em casos reais, as partículas não são esféricas e estão organizadas de forma randômica. Além disso, os poros também se encontram aleatoriamente distribuídos através da estrutura das partículas. Como resultado, o líquido formado tende a fluir preferencialmente para as regiões de maior densidade (mais empacotadas) causando uma distribuição não homogênea. O movimento das partículas na direção dos centros de maior densidade diminui a densidade dos locais onde o líquido ainda não está presente (aumentando o volume de poros grandes). Somente após esta inicial distribuição do líquido, os poros maiores são preenchidos e a distribuição do líquido torna-se mais homogênea.

O processo de solução-reprecipitação contribui para a densificação do material, pois as partículas menores são dissolvidas e desaparecem enquanto as maiores passam por um processo de acomodação. A mudança na forma das partículas ocorre de maneira que o espaço interpartícula diminui e o volume de líquido passa a fluir para o interior dos poros e preenchê-los.

A etapa final do processo de densificação acontece quando ocorre a formação de um esqueleto sólido contínuo. A formação deste esqueleto depende de três fatores principais: ângulo de contato entre as partículas, densidade inicial e solubilidade do sólido no líquido. Grandes ângulos de contato facilitam a formação do pescoço entre as partículas, alta densidade inicial significa grande número de pontos de contato limitando a mobilidade das partículas, mas favorecendo um maior contato entre as mesmas e alta solubilidade promove o transporte de maior quantidade de material auxiliando a formação do esqueleto.

A fase final de todo o processo de sinterização corresponde ao resfriamento rápido e a redução da pressão na câmara de compressão.

### 2.6.3 SINTERIZAÇÃO DE PÓ DE DIAMANTE COM INFILTRAÇÃO DE DIAMANTE

Este método de sinterização de compósito diamantado permite a utilização de valores moderados de pressão e temperatura. Os grãos de diamante são compactados a altas pressões (6-7 GPa) e temperaturas moderadamente altas (1400°-1600°C). No início desse processo, a pressão se distribui na massa de grãos de forma altamente desigual, ou seja, este estágio é caracterizado pela existência de um gradiente de pressão no volume da amostra. A carga aplicada é suportada por pontos de contato direto entre os grãos adjacentes.

A compactação se consuma graças à fusão de uma segunda fase (fase responsável pela ligação entre os grãos). Esta fase fundida se infiltra na rede contínua de canais entre os grãos de diamante (microporos e microtrincas). A temperatura de fusão do aglomerante não deve ser muito alta a fim de se evitar a grafitação do diamante (Nunes, 2006 *apud* Horton *et al.*, 1974).

O aglomerante fundido, no decorrer de seu processo de penetração entre os grãos de diamante pode provocar grafitação parcial do diamante, se dissolver ou reagir com o carbono formando carbetos (formação do esqueleto ou carcaça a base de carbetos). Os carbetos formados levam à redução das dimensões dos canais entre os grãos o que dificulta o acesso posterior do aglomerante líquido.

A Figura 24 mostra um esquema de sinterização com infiltração, onde o espaço poroso de um pó (sinterizado) de estrutura porosa foi cheio com a fase em fusão e ligado a uma temperatura entre os pontos de fusão dos dois materiais.

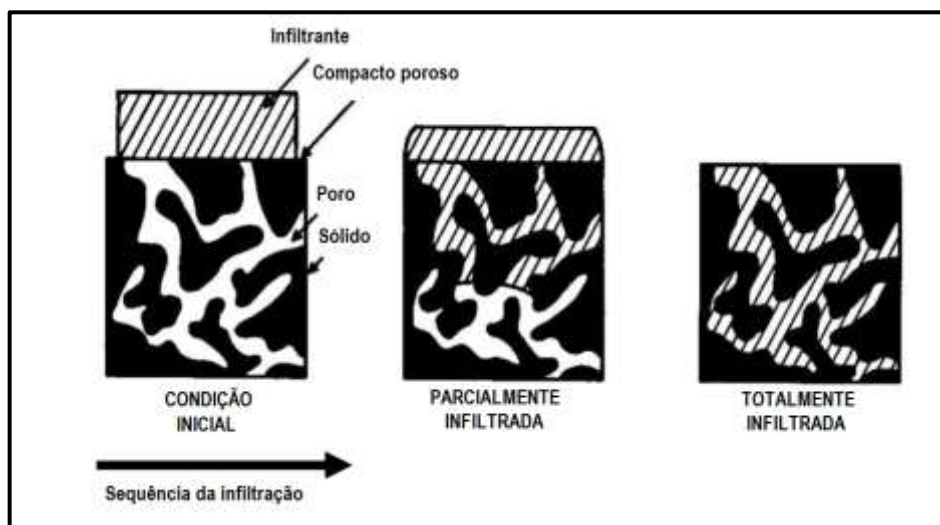


Figura 24 - Modelo esquemático da sinterização com infiltração de um determinado pó. (Gordeev *et al.*, 2004).

Os principais estágios deste processo são a densificação do arranjo das partículas de diamante e fragmentação parcial de seus grãos sob pressão aplicada, deformação plástica dos grãos de diamante sob pressão aplicada a frio e depois por aquecimento, fusão da segunda fase (aglomerante) e subsequente penetração através do esqueleto da matriz de diamante e a reação entre a fase líquida e o diamante.

Nunes (2006) *apud* Horton *et al.* (1974) comenta que o requisito mais importante para que este processo aconteça em condições favoráveis, é a existência de uma rede contínua de poros através do volume da matriz de diamante, visto que a penetração é restringida pelo fechamento dos poros abertos, no decorrer da reação diamante-fase líquida. A aplicação de alta pressão gera uma força suficientemente alta para forçar os diamantes para posições tais que propiciam a formação de uma rede contínua e estável. Isto poderia explicar a alta resistência à compressão dos compactos. Como há uma alta densificação do arranjo de grãos, o teor de ligante é minimizado.

## **2.7 PARTICULARIDADES DA SINTERIZAÇÃO DE PÓ DE DIAMANTE COM SILÍCIO**

A utilização do silício na sinterização dos materiais diamantados é possível devido à reação do silício com o carbono (diamante) para formação do carbetto de silício (SiC). Neste processo ocorre simultaneamente a infiltração do silício líquido e a sua reação com o carbono para a formação do carbetto. O SiC é um produto atrativo por causa das propriedades que apresenta: alta condutividade térmica, resistência mecânica e térmica, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste (Yang e Hegbusi, 2000).

A técnica de infiltração de silício a altas pressões e altas temperaturas, segundo Nunes (2006) *apud* Yu (1994) vem sendo utilizada, por ser uma técnica com reprodutibilidade e que tem como resultado materiais compósitos muito duros. Na sinterização de micropós de diamante o uso de método de infiltração apresenta vantagens pela distribuição homogênea do metal catalisador. Voronin (2003) afirma que depois da infiltração do silício no pó de diamante, uma matriz de SiC é formada pela reação entre o diamante e o silício, mudando a superfície do diamante.

Porém o método de infiltração possui algumas falhas, já que o silício não consegue penetrar adequadamente no pó compactado de diamante e por isso não

se produz corpos sinterizados de espessuras maiores (Yu, 1994). Esta restrição é causada pelo tamanho dos poros e pela formação de porosidade fechada no compacto, devido à formação do carbeta de silício. Este efeito torna-se muito mais pronunciado com a diminuição do tamanho dos cristais de diamante (Voronin, 2003).

Na Figura 25 está representado um esquema onde são mostradas as etapas relativas à execução da tecnologia de sinterização de compósitos diamantado no sistema D-Si.

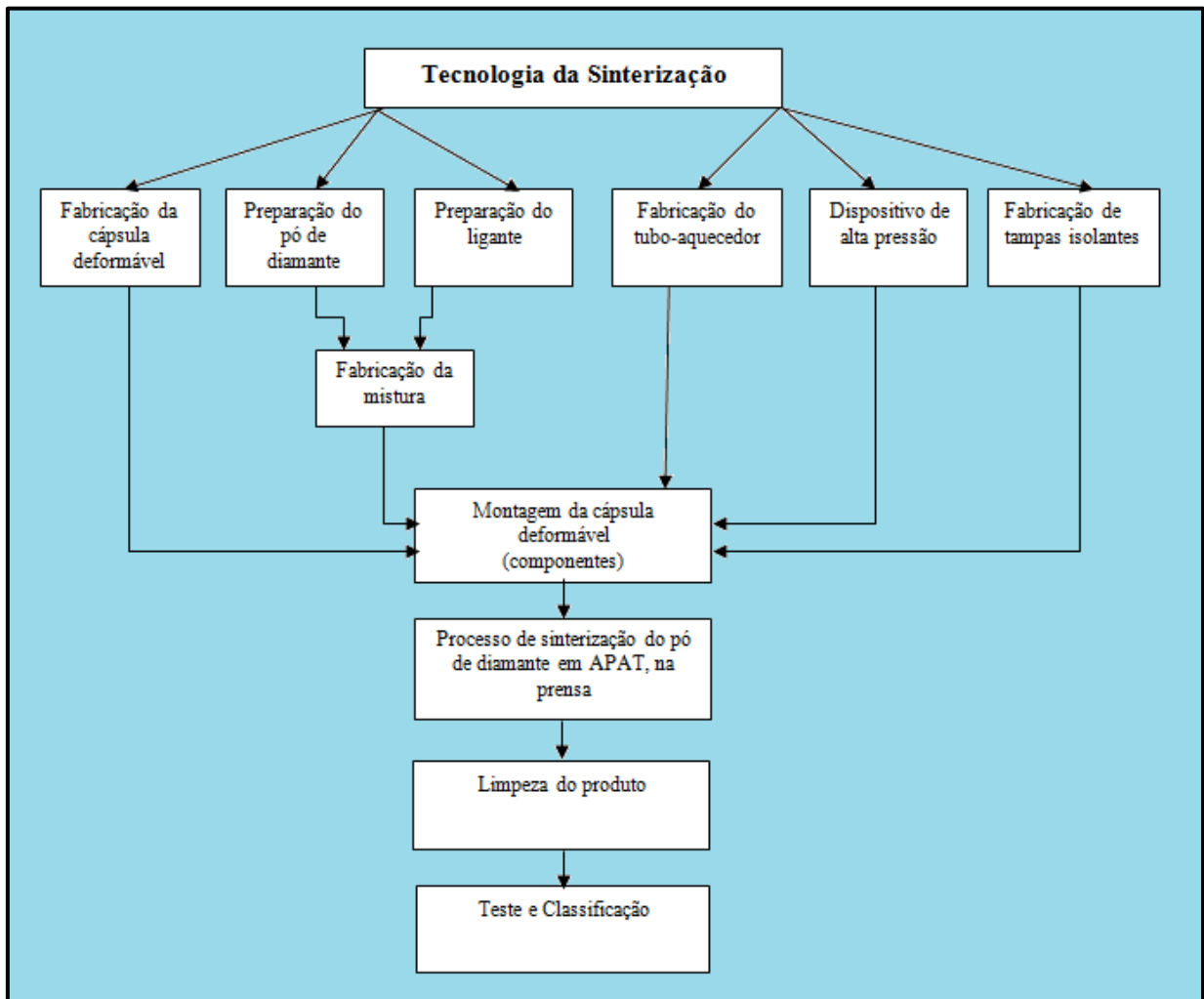


Figura 25 - Esquema da tecnologia de sinterização de materiais compósitos diamantados. (Adaptado de Azevedo, 2000).

Este método será utilizado neste trabalho, com pós de diamante e silício em escala nanométrica numa tentativa de auxiliar o processo de infiltração do silício líquido na matriz de diamante para formação do SiC durante o processo de sinterização em APAT.



## 2.8 SINTERIZAÇÃO COM PARÂMETROS CÍCLICOS DE PRESSÃO E TEMPERATURA

Sinterização com parâmetro cíclico refere-se à prática de sinterização, porém com uso de ciclos alternados, por exemplo, de pressão e temperatura. É possível manter os parâmetros fixos durante certo tempo de ciclo, em geral, da ordem de alguns minutos. Um exemplo esquemático de parâmetros cíclicos encontra-se na Figura 26. Podem ser considerados parâmetros pressão (P), corrente elétrica (I), voltagem (V), potência (P) e resistência ( $\Omega$ ).

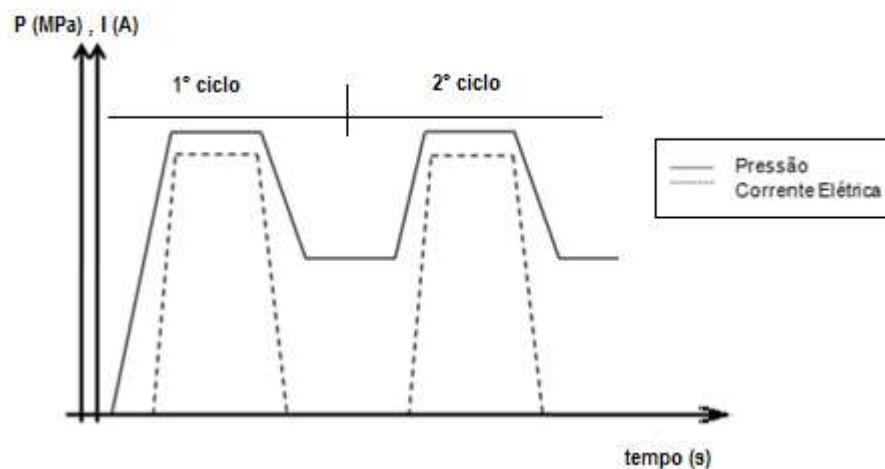


Figura 26 - Pressão (P) e corrente elétrica (I) utilizadas como parâmetros cíclicos num processo de sinterização.

Segundo Chagas (2012) *apud* Bobrovinichii (2010) cientistas da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) descobriram em 2004 uma tecnologia de sinterização com regime de ciclos, que não causava danos ao equipamento, devido a grandes esforços e volumes de trabalho. Esta nova técnica prolongava o tempo de sinterização, sem perdas das propriedades, obtendo compósitos até 40% mais duros que os sinterizados de maneira convencional. A sinterização cíclica pode reduzir as tensões residuais e defeitos interfaciais formando novas fases responsáveis por esta forte adesão.

Segundo Bobrovinichii (2010), de forma simplificada, o processo de sinterização cíclica é um método de aplicação e manutenção dos parâmetros de acordo com uma programação preestabelecida em diagramas de controle de variáveis como pressão, temperatura, corrente, tempo e potência. É feita aplicação dos parâmetros a pressão máxima de 8,5GPa e temperaturas de 2500°C de forma cíclica, em período de tempo pre-determinado.

Trabalhos recentes de pesquisadores da UENF com uso de sinterização cíclica melhorou, por exemplo, a qualidade de compósitos de cBN (Chagas, 2012) e  $TiB_2$  AlN (Cabral, 2012). Neste segundo, com o aumento do número de ciclos, os compósitos obtidos apresentaram elevados níveis de densificação, atingindo o percentual de 99,5% da densidade teórica.

## 2.9 ASPECTOS IMPORTANTES DOS COMPÓSITOS ABRASIVOS NO SISTEMA D-Si

Os autores Gubicza *et al.* (2006) e Shulzhenko *et al.* (2000) comentam que os compósitos de diamante-Si normalmente são muito difíceis, mas têm uma excelente resistência ao desgaste, por isso tornaram-se candidatos ideais para muitas aplicações industriais. Estes compósitos são tipicamente produzidos pelo método de infiltração de líquidos, sob condições de alta pressão e alta temperatura (APAT). A camada de pó de diamante é colocada no topo de uma camada de silício e a pressão é aumentada para cerca de 10 GPa. A temperatura, quando o sistema está sob pressão, é aumentada acima da temperatura de fusão de silício. Forças capilares fortes e pressão externa forçam o silício líquido se infiltrar entre os poros pequenos do diamante. O silício líquido reage com o carbono do diamante para formar o SiC.

Para Ekimov *et al.* (2008) materiais compósitos de diamante, sinterizados em APAT são eficazes para fabricação de dissipadores de calor, devido à sua excepcional condutividade térmica. Quanto maiores forem os parâmetros P-T, maior porcentagem de diamante (90%-95%) no compósito pode ser conseguida, e um esqueleto de diamante mais forte é formado, levando a um aumento, por exemplo, da condutividade térmica. Por outro lado, a sinterização com parâmetros P-T altos demais podem induzir defeitos estruturais e danos nos grãos de diamante.

Desenvolvimento de nanocompósitos de diamante-Si é muito importante de ambos os pontos de vista: científicos ou práticos. Voronin *et al.* (2003) *apud* Veprek (2000) indicaram que os nanocompósitos podem ter excepcionalmente alta tenacidade à fratura. Portanto, é importante desenvolver uma grande prática de métodos de fabricações de nanocompósitos de amostras de diamante, e testar suas propriedades mecânicas.

No trabalho de Osipov *et al.* (2009) a sinterização de compactos de diamante a partir de cristais de nanodiamante em regime APAT de 8 GPa e acima de 1500°C,

para tempos muito curtos que variavam de 5s a 11s se mostrou interessante, pois a quantidade de grafite produzida foi baixa (inferior a 2%) e apesar de porosidade relativamente elevada, os compactos foram caracterizados por alta dureza e módulo de elasticidade. Assim, indicam que os materiais produzidos podem ser utilizados em diversas aplicações práticas.

### **2.9.1 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS ABRASIVOS EM BROCAS DE PERFURAÇÃO**

Cristian Pantea *et al.* (2005) menciona que os compósitos abrasivos no sistema D-Si são classes de materiais duros com uma enorme variedade de aplicações em diversas áreas, tais como mineração, moagem, corte, usinagem, perfuração, engenharia de componentes e dissipadores de calor para equipamentos eletrônicos

Uma boa aplicação dos compostos abrasivos diamantados, principalmente em nosso país, está na indústria petrolífera, em especial na área de perfuração de poços de petróleo, nas brocas (Figura 27 e Figura 28). Tais materiais podem ser utilizados na confecção dos insertos (*bits*) das brocas. Hoje, com o advento da exploração em águas ultra profunda e o pré-sal, seria um fator extremamente importante à utilização destes materiais em maior escala, pois aumentaria bastante o ciclo de vida da ferramenta.

Segundo Hareland *et al.* (2007) as brocas de compósitos diamantados ganharam grande popularidade em petróleo e gás, devido à sua vida longa e sua capacidade de manter um alta taxa de penetração, também conhecida com *rate of penetration* (ROP).

Para Bellin (2010) uma área de pesquisa de diamantes na atualidade gira em torno da utilização de carboneto de silício misturados com os grãos policristalinos do diamante antes do ciclo de prensagem. O objetivo é fazer com que o SiC atue como catalisador, e uma vantagem é que o coeficiente de expansão térmica do carбето de silício é quase idêntico à do diamante. A desvantagem é que carboneto de silício é um catalisador menos eficaz que o cobalto e produz um fraco vínculo ao substrato.



Figura 27 - Broca de 8 3/4" modelo R445XLC3 utilizada na perfuração de poços de petróleo. Detalhe em vermelho nos inserts de compósitos diamantados. (Extraído dos catálogos da Hughes Christensen Company ®, 1996).



Figura 28 - Broca de 6 1/8" modelo STR386G23K utilizada na perfuração de poços de petróleo. (Extraído dos catálogos da Hughes Christensen Company ®, 1996).

## CAPÍTULO III - METODOLOGIA

### 3.1 APRESENTAÇÃO

Neste capítulo, encontram-se descrito o material que foi utilizado na sinterização do compósito, bem como os testes realizados para analisar suas propriedades. Este trabalho foi desenvolvido no Setor de Materiais Super Duros (SMSD) do CCT/LAMAV/UENF. A Figura 29 faz uma síntese da metodologia utilizada.

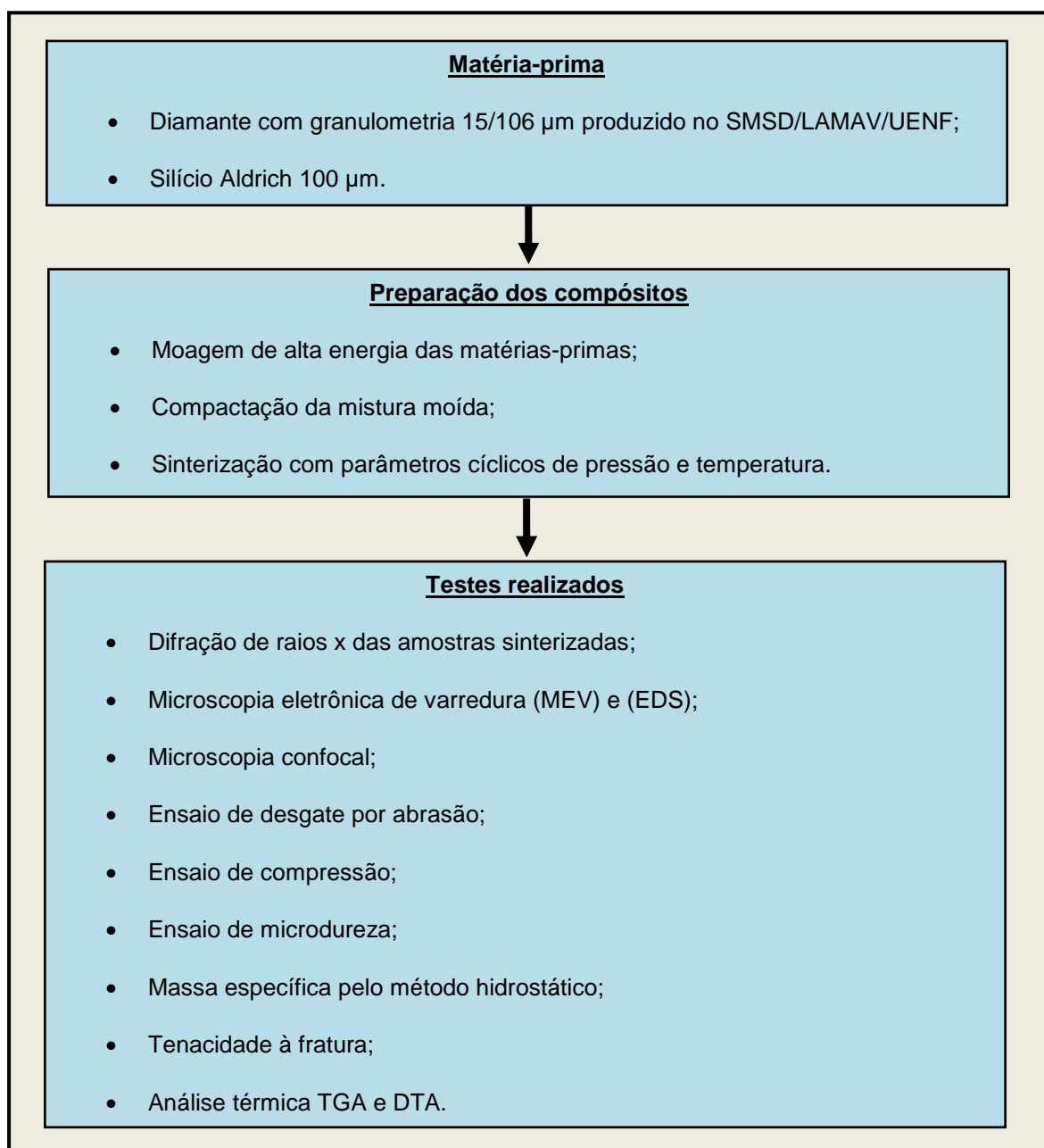


Figura 29 - Fluxograma das etapas experimentais realizadas.

## 3.2 ANÁLISES EXPERIMENTAIS

Para preparar a mistura reativa, foi feita a pesagem dos pós de diamante e silício na proporção de 70% de diamante e 30% de silício. Em seguida, a mistura foi submetida ao processo de Moagem de Alta Energia (MAE). Esta composição foi determinada a partir de estudos anteriores (Bobrovntchii *et al.*, 2008).

### 3.2.1 A MOAGEM DE ALTA ENERGIA (MAE)

Os pós nanométricos de diamante e silício foram obtidos através da MAE, posteriormente usados na célula de reação. Tais procedimentos foram feitos nas seguintes etapas:

1. Calcular a razão entre a massa total dos reagentes e a massa das esferas;
2. Limpar e montar o recipiente de moagem;
3. Adicionar o composto a ser moído (diamante e silício) e as ferramentas de moagem (esfera maciça de carbeto de tungstênio com diâmetros diferenciados). A moagem será a seco.
4. Fechar o recipiente com a tampa contendo o anel de vedação. O procedimento de fechamento deve ser feito em atmosfera normal ao ar livre e nas condições normais de temperatura e pressão;
5. Montar o recipiente carregado no moinho de agitação, cujo modelo foi o SPEX 8000.
6. Programar o tempo de moagem e descanso durante o processo de MAE.

### 3.2.2 PREPARAÇÃO DA CÉLULA DE REAÇÃO

A mistura reativa foi composta por 70% de diamante e 30 % de silício. Depois de fazer a moagem, o material obtido foi dividido em porções de aproximadamente 3,0 g e a mistura reativa, foi submetida à pré-compactação por compressão uniaxial de 500 MPa em matriz de aço, na prensa hidráulica de 20 t, modelo LA4C 100B da L&a Indústria e Comércio Ltda. O compacto verde foi colocado cuidadosamente no interior do tubo aquecedor, que tem selo com discos de grafite. A etapa final foi constituída pela instalação do conjunto no interior da cápsula deformável, conforme mostrado na Figura 31.

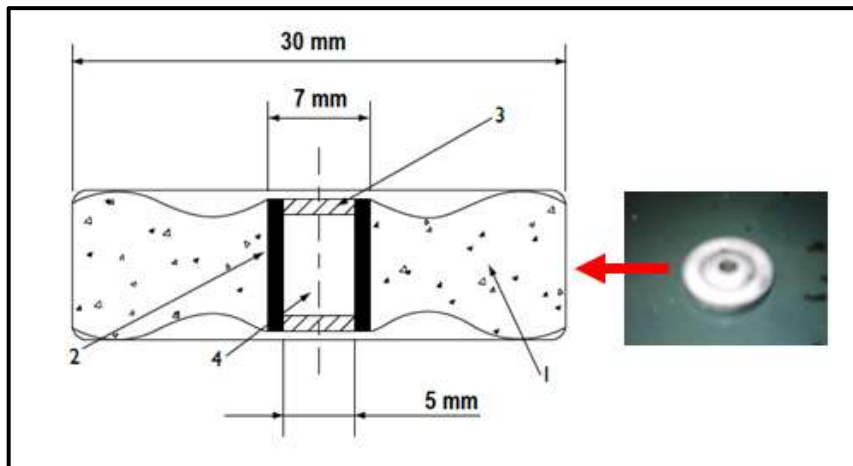


Figura 30 - Exemplo de célula de reação com cápsula deformável utilizada neste trabalho. 1 - cápsula deformável de calcita; 2 - tubo aquecedor; 3 - tampa de grafite; 4 - mistura de reativa de 70% de diamante e 30% de silício.

### 3.2.3 CALIBRAÇÃO DO CONJUNTO CÉLULA-DAP

#### 3.2.3.1 PRESSÃO

Nesta etapa o objetivo foi determinar a correspondência entre a pressão hidráulica e a alta pressão obtida no interior da câmara do Dispositivo de Alta Pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade toroidal. Além disso, obter a relação entre a potência elétrica aplicada para o aquecimento (efeito joule) da amostra e a temperatura alcançada no interior da mesma.

Para a calibração de pressão um pedaço de papelão com diâmetro de 7 mm foi posicionado no interior da amostra, com um pequeno fio de bismuto próximo a sua extremidade. A cápsula será posicionada entre as superfícies de trabalho do DAP, e todo esse conjunto ficará inserido entre os blocos de apoio (ou compressão) da prensa hidráulica especial de 630 t. Como calibrante foi utilizado o bismuto, que apresenta transição de fase de 2,55 a 7,7 GPa. A pressão foi aumentada até ocorrer a transformação (Bi-1 Bi-2), que foi em torno de 7,7 GPa. Esta transformação foi monitorada por meio da variação da resistência elétrica, através de um multímetro.

### 3.2.3.2 TEMPERATURA

Sabe-se que é difícil realizar a medição de temperatura na célula reativa em cada experimento, por este motivo a avaliação da temperatura foi feita por gráfico de calibração que envolve a correlação entre a voltagem (ou potência elétrica) aplicada do aquecimento e a temperatura do centro da mistura reativa.

Para calibrar a da temperatura, fez-se um orifício de 1,5 mm de diâmetro ao longo do sentido radial da cápsula (Figura 32). Neste orifício foi inserido um tubo isolante de alumina, com diâmetro interno inferior a 1 mm, e dentro do mesmo colocou-se os fios do termopar tipo K (cromel-alumel), de forma que a junção dos fios fique no centro da amostra. Em seguida, cápsula foi colocada entre as superfícies de trabalho do DAP, e todo esse conjunto ficou inserido entre os blocos de apoio (ou de compressão) da prensa hidráulica especial de 630 t.

O conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar estão apresentados na Figura 31. A precisão da calibração é em torno de 50°C (Skury, 2001).

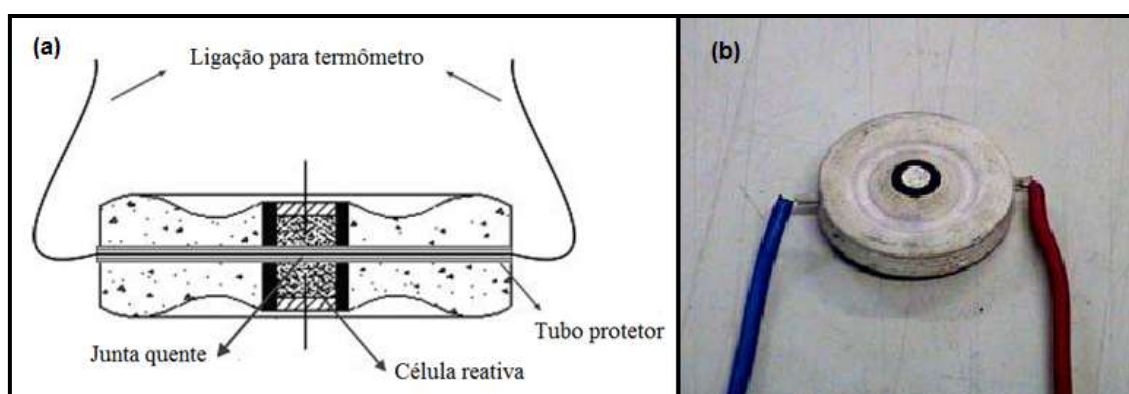


Figura 31 - (a) exemplo de um esquema de montagem do termopar para a calibração de temperatura e (b) conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar prontos para a execução da calibração de temperatura. (Nunes (2006), com adaptações).

### 3.2.4 PARÂMETROS DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização foi realizada numa prensa especial de 630 t de força, modelo 138 B, equipada com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade toroidal (Figura 33). A Figura 34 contém algumas partes deste dispositivo.



O processo de sinterização se baseia na aplicação de ciclos, no que diz respeito aos parâmetros de pressão e temperatura. O objetivo de se utilizar a sinterização cíclica foi avaliar se os ciclos e o tempo de processamento influenciam consideravelmente na qualidade dos compósitos sinterizados, para desta forma, investigar a produção dos MCDs.



Figura 32 - Prensa de 630 t disponível no SMSD/LAMAV e utilizada na sinterização dos compósitos.



Figura 33 - Conjunto de dispositivos de alta pressão imediatamente após sinterização das amostras, com destaque em vermelho para a cápsula deformável de calcita explodida.

A sinterização encontra-se embasada na aplicação de ciclos, para os parâmetros de pressão e temperatura. Na Figura 35 encontra-se um esquema do método de aplicação de altas pressões e altas temperaturas usadas neste trabalho. Na imagem também é possível verificar a variação da potência (W) e o tempo o exemplo da variação do tempo de ciclo (t), que foi de 1 min.

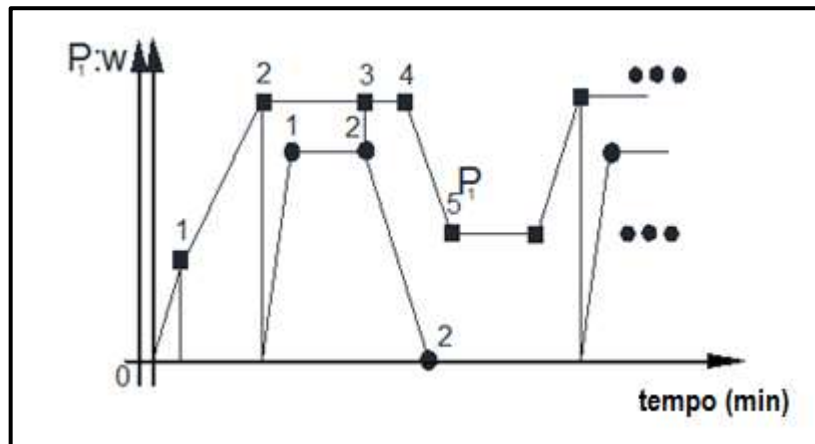


Figura 34 - Exemplo de parâmetros cíclicos num processo de sinterização.

### 3.3 EXECUÇÃO DA SINTERIZAÇÃO

Para iniciar a sinterização, o primeiro passo foi montar a cápsula deformável com a mistura reativa de diamante e silício, nas proporções de 70% de diamante e 30% de Si. Depois, foi necessário efetuar a calibração de temperatura e pressão.

A aplicação da pressão foi feita em patamares diferentes, onde durante a sinterização a pressão foi elevada a 7 GPa e mantida nesse patamar de pressão enquanto a corrente elétrica foi acionada, a fim de se alcançar a temperatura de aproximadamente 1600°C. Esses parâmetros foram mantidos constantes por um período de 1min, após o qual o aquecimento é desligado e a pressão cai até o valor de 5 GPa, também por 1 min. Então novamente é aplicada a pressão e a corrente elétrica repetindo o processo formando, caracterizando os ciclos.

O processo de sinterização foi avaliado com variação de 1, 2, 3 e 4 ciclos de 1 min cada. A intenção em se usar a sinterização cíclica foi verificar se as variações dos ciclos são capazes de melhorar significativamente a qualidade dos compósitos abrasivos diamantados produzidos. E assim, criar maneiras para maximizar a produção destes.

### 3.4 INVESTIGAÇÕES DAS PROPRIEDADES DOS MCDs

Para se investigar as fases formadas durante o processo de sinterização dos MCDs produzidos utilizou-se as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal. E para analisar as propriedades e comportamentos mecânicos dos nanocompósitos foram realizados ensaios de desgaste, ensaio de compressão, microdureza e análise térmica.

#### 3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A difração de raios X é um método preciso e bastante eficiente empregado na área de pesquisa científica. É uma técnica para amostras em forma de pó ou policristais, que também é conhecida como difratometria  $\theta$ - $2\theta$ , sendo regida pela lei de Bragg, conforme Equação 1.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,  $d_{hkl}$  é o espaço interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl),  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , e  $\lambda$ , o comprimento de onda da radiação utilizada, que neste trabalho foi  $\text{CuK}\alpha$ .

Existe também uma relação entre o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$  com o parâmetro de rede ( $a$ ) e os índices de Miller (hkl). Para o caso de uma estrutura cúbica esta relação seria representada conforme a seguinte Equação 2.

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2+k^2+l^2)} \quad (\text{Eq. 2})$$

A técnica de difração de raios X foi usada para investigar a formação dos compostos, tais como, diamante, SiC, FeSi, SiO<sub>2</sub> e grafite durante o processo de sinterização. A difração de raios X das amostras foram feitas por meio do difratômetro modelo Shimadzu e os gráficos foram obtidos através do *software* computacional OriginPro8®. Os difratogramas foram interpretados comparando-se os valores observados com os padrões (fichas) do sistema JCPDS (*Joint Committee of Power Diffraction Standards*), que congrega praticamente todas as estruturas cristalinas orgânicas e inorgânicas conhecidas, podendo ser encontrado na forma de CD-ROM, ou nos antigos sistemas de microfimes.

A varredura da amostra foi feita com  $2\theta$  variando entre  $20^\circ$  e  $120^\circ$ , com passo de varredura de  $0,05^\circ$  por 2 s de tempo de acumulação. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

### **3.4.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A análise de microscopia eletrônica de varredura ajudou na análise da microestrutura dos compactos, ou seja, nos detalhes morfológicos dos materiais. Com variação nas escalas de observação e identificando as camadas de ligantes formadas, permitiu associar o aspecto dessas camadas com as propriedades apresentadas pelos compósitos. Sem falar que estabeleceu uma relação entre o aspecto e as propriedades obtidas após o processo de sinterização. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Shimadzu, operado com voltagem de 10 kV.

A técnica de microanálise por EDS (espectroscopia por dispersão de elétrons), também foi realizada no MEV, e foi fundamental na definição dos elementos contidos no compósito após a sinterização.

### **3.4.3 MICROSCOPIA CONFOCAL**

A microscopia confocal foi útil para formar imagens bidimensionais e tridimensionais. No microscópio confocal todas as estruturas fora de foco foram eliminadas na formação da imagem, deixando-a com melhor definição e profundidade do campo em relação à microscopia óptica convencional. Desse jeito, foi possível analisar as imagens dos compósitos gerados com maior contraste. O microscópio confocal a laser utilizado nesta pesquisa foi o Olympus modelo LEXT OLS4000 (Figura 36). Por meio dele foi possível coletar imagens dos compósitos em diferentes aumentos, após serem fragmentados.



Figura 35 - Microscópio confocal a laser Olympus modelo LEXT OLS4000 disponível na UENF.

#### 3.4.4 ENSAIO DE DESGASTE

O objetivo do ensaio foi determinar a resistência ao desgaste abrasivo dos compósitos sinterizados. Os ensaios foram feitos num equipamento do tipo pino-contra-disco, da marca AROTEC/AROPOL (Figura 37). E os resultados foram expressos em porcentagem de massa removida do compacto e do disco abrasivo de granito.

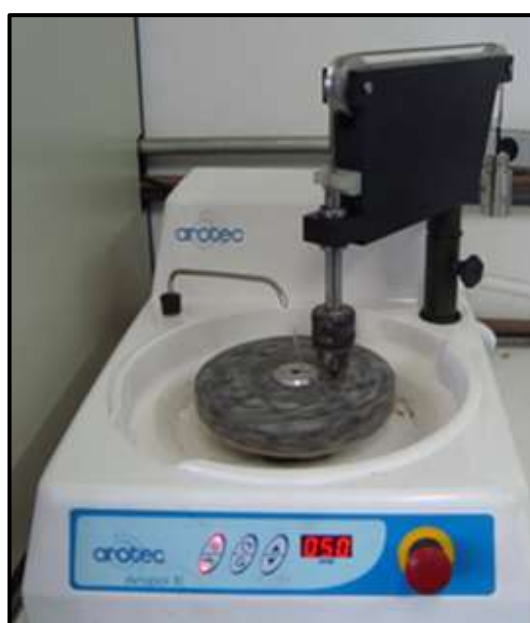


Figura 36 - Abrasímetro da marca AROTEC utilizado na UENF.

Os seguintes procedimentos foram realizados:

- a) As amostras foram pesadas em uma balança analítica da marca SCALTEC antes do início dos testes. Depois, as amostras foram fixadas no suporte da máquina perpendicularmente à superfície do disco abrasivo de granito;
- b) Uma carga de 9,8N foi colocada sobre a amostra que comprime o disco de granito;
- c) O disco de granito foi posto a girar em sentido horário com velocidade constante de 450 rpm, utilizando a água como lubrificação e refrigerante numa vazão de 0,5 L/min, durante 10 min;
- d) Ao término do tempo de desgaste, compacto e o disco de granito foram secos durante 1 hora na estufa, e em seguida, resfriados num dessecador;
- e) Os compactos e o disco abrasivo de granito foram novamente pesados. As pesagens antes e depois dos ensaios, das amostras e do disco de granito foram repetidas quatro vezes e os valores médios foram adotados para representar o resultado;
- f) As perdas de massa das amostras e do disco de granito foram determinadas através da Equação 3;

$$\% \Delta \text{Massa} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde  $m_i$  e  $m_f$  são, respectivamente, massas antes e depois do ensaio.

- g) A resistência à abrasão foi medida através da Equação 4:

$$\text{RA} = \frac{1}{\% \Delta \text{Massa}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

#### 3.4.5 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Para a realização do ensaio de compressão foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5582. Neste ensaio registrou-se a relação entre a força compressiva aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova até a sua destruição. Foram realizados testes de compressão axial e compressão diametral para determinar a tensão de tração. O valor da tensão foi calculado pela Equação 5.

$$\sigma_{tr} = \frac{2F}{dh} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

$\sigma_{tr}$  = Tensão de tração (N/m<sup>2</sup>);

F = Força aplicada (N);

d = diâmetro da amostra (m);

h = Altura da amostra (m).

### 3.4.6 ENSAIO DE MICRODUREZA

A dureza é uma propriedade mecânica importante a ser considerada, pois é a medida a resistência de um material a uma deformação plástica localizada. O material que é submetido a teste de dureza, irá sofrer fluxo plástico em função da pressão média a que estiver sendo submetido, podendo essa pressão média ser correlacionada diretamente com sua dureza. Existe uma estreita relação entre os valores de dureza e a curva característica de tensão por deformação o material (Sasso, 2008).

Neste trabalho as medidas de microdureza Vickers foram realizadas utilizando microdurômetro Shimadzu Type M com carga 9,81N. Realizaram-se em torno de dez medições na superfície de cada amostra para obter uma média dos valores. A microdureza é importante porque está relacionada a notáveis propriedades do material em estudo ou aspecto de desempenho deste incluindo abrasão, usinagem e outros.

### 3.4.7 MASSA ESPECÍFICA PELO MÉTODO HIDROSTÁTICO

O processo para obtenção da massa específica ( $\rho$ ) pelo método hidrostático, segundo Silveira (2000) fundamenta-se no princípio estabelecido por volta de 250a.C. pelo matemático grego Arquimedes, segundo o qual qualquer corpo submerso em um líquido recebe um empuxo igual ao peso do volume do líquido deslocado.

Assim, para mensurar a massa específica em g/m<sup>3</sup> dos compósitos de D-Si, o procedimento consistiu em efetuar, inicialmente, a pesagem da amostra no ar (peso real), do modo corriqueiro, por meio de uma balança analítica digital.

Posteriormente, utilizou-se um acessório fornecido pelo próprio fabricante da balança para efetuar a pesagem da amostra submersa num béquer com água até aproximadamente  $\frac{3}{4}$  de sua capacidade (peso aparente).

Depois de obtido o peso da amostra na água, por um cálculo simples é possível conhecer a massa específica ( $\rho$ ) em  $\text{g/cm}^3$  dos compósitos, pela Equação 6.

$$\rho = \frac{\text{massa específica no ar}}{\text{massa específica no ar} - \text{massa específica na água}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Como medida de precaução, foram efetuadas 4 medidas para cada ciclo de sinterização, sendo portanto os valores obtidos da massa específica uma média.

### 3.4.8 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura de um material é a resistência do material à propagação de trincas, sendo caracterizada por um fator crítico de intensidade de tensão ( $K_{IC}$ ) como valor limite de intensidade de tensão que pode ser aplicado a um material, onde ocorrerá a propagação de trincas (McKie, 2009).

Segundo a teoria de Griffith, pode ser definido como um Fator de Intensidade de Tensão (K) que estabelece a magnitude do campo de tensão causado por uma trinca, ou seja, depende da geometria e tamanho da trinca e da intensidade da carga aplicada. Existem variadas funções que definem este fator K como pode ser visto na Equação 7 (Garcia *et al.*, 2000):

$$K = f(\sigma, a) \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde:

a = dimensões da trinca;

$\sigma$  = tensão.

A fratura frágil é especificada através do valor crítico do fator de intensidade de tensão, que é conhecido como tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ). Geralmente o fator  $K_{IC}$  é utilizado ao que se refere a um modo específico de fratura: a plana.

Como antes mencionado existem diferentes maneiras de se obter o valor de  $K_{IC}$ , para isso são utilizadas as indentações e trincas que se formam nas amostras



durante as medidas de microdureza e a carga aplicada, como pode ser observado na Figura 37. A medida de  $K_{IC}$  é obtida através da Equação 8 e 9 (Hanyaloglu *et al.*, 2001).

$$K_{IC} = 1,705 \times (W \times HV)^{0,16} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$w = \frac{P}{L} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura ( $\text{MPa.m}^{1/2}$ );

HV = dureza Vickers ( $\text{kgf.mm}^2$ );

P = carga aplicada (kgf);

L = somatório das trincas superficiais formadas (mm).

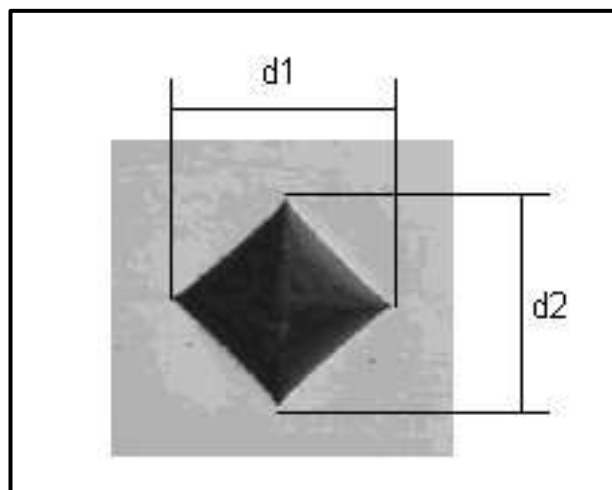


Figura 37 - Formato da impressão do ensaio de dureza Vickers (Leta *et al.*, 2004).

### 3.3.9 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é um conjunto de técnicas que vai monitorar em função do tempo ou temperatura, as propriedades físicas e químicas dos MNCDs (materiais nanocompósitos dimantados), enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

Após vários estudos realizados por um grupo de trabalho nomeado em 1965 pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), a Análise Térmica pode ser definida segundo Mackenzie (1979) como um grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma

amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura. A Tabela 5 ilustra as técnicas utilizadas com mais frequência e suas respectivas propriedades físicas associadas a cada uma delas.

Tabela 5 - Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas em Análise Térmica Denari e Cavalheiro (2012).

<b>Técnica</b>	<b>Abreviatura</b>	<b>Propriedade</b>	<b>Uso</b>
Análise Termogravimétrica*	TGA	Massa	Decomposição
Análise Termogravimétrica Derivada*	DTG	Massa	Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial*	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial*	DSC	Entalpia	Capacidade de calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Ótica	Mudança de fase Reações de superfície Mudança de coloração

\* Técnicas mais conhecidas

Neste trabalho as análises térmicas TGA e DTA foram realizadas com o equipamento BP300, modelo BP Engenharia com uma velocidade de 10°/min e temperatura máxima de 1100°C.

Segundo Mothé e Azevedo (2009), a Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação da temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG), nada mais é do que um arranjo matemático, no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é registrada em função da temperatura ou tempo. Noutras palavras, a DTG é a derivada primeira da TGA. O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma balança registradora, um forno, termopares e um sistema de gás, conforme Figura 38 (a).

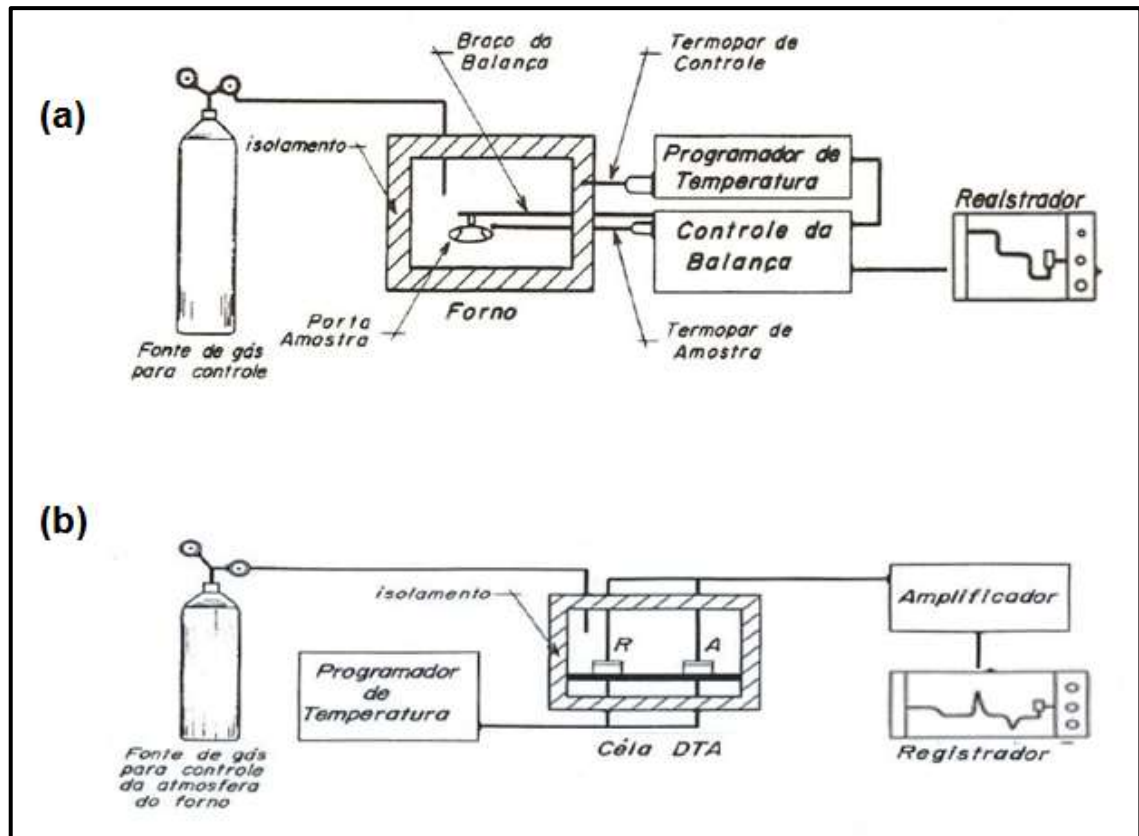


Figura 38 - Diagrama de um equipamento típico para análise TGA (a) e esquema de um equipamento genérico para análise DTA (b) (Adaptado de Denari e Cavalheiro, 2012).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que determina continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos num forno. O equipamento de DTA, segundo Mothé e Azevedo (2009), é composto por dois cadinhos (sendo A a amostra a ser analisada e R o material de referência), dois sensores de temperatura e uma fonte de calor, conforme Figura 38 (b).

## CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos compósitos diamantados nanoestruturados no sistema D-Si produzidos por meio de sinterização cíclica em altas pressões e altas temperaturas.

### 4.1 DESCRIÇÃO DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

Foram sinterizados 12 compósitos a base de Diamante-Si que apresentaram composição da mistura reativa com 70% diamante e 30% silício.

Os compósitos obtidos foram de formatos cilíndricos com superfícies laterais ligeiramente côncavas. A altura ficou entre 4 e 5 mm e o diâmetro médio ficou 4 mm. As amostras apresentaram valores de massa em média de 2,1 g, a redução na massa se deve a perdas ocorridas durante o processo de pré-compactação, na montagem da cápsula e também a contrações ocorridas durante o processo de sinterização. A Tabela 6 a seguir apresenta a descrição dos parâmetros de sinterização dos compósitos sob altas pressões e altas temperaturas.

Tabela 6 - Descrição de compósitos sinterizados.

<b>Amostras</b>	<b>Repetições</b>	<b>Composição</b>	<b>Pressão</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>
get.1Cl	(a), (b), (c)	70% D-30% Si	7 GPa	1600 °C	1 ciclo/min
get.2Cl	(a), (b), (c)	70% D-30% Si	7 GPa	1600 °C	2 ciclos/min
get.3Cl	(a), (b), (c)	70% D-30% Si	7 GPa	1600 °C	3 ciclos/min
get.4Cl	(a), (b), (c)	70% D-30% Si	7 GPa	1600 °C	4 ciclos/min

A sinterização dos compósitos foi realizada pela aplicação repetida de 1 a 4 ciclos de pressão (P) e temperatura (T) para um tempo (t) de 1 minuto. Nas Figuras 39, 40, 41 e 42 estão os gráficos de 1 ciclo, 2 ciclos, 3 ciclos e 4 ciclos, respectivamente. A variação cíclica da pressão e da temperatura com o tempo de processamento foi realizado por níveis alternados de 7GPa a 1600°C e 4 GPa a 300°C.

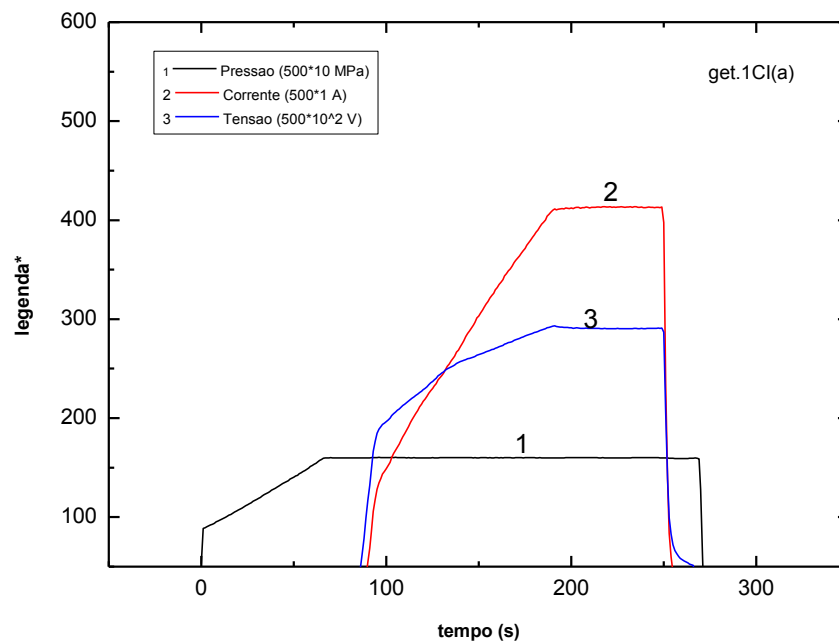


Figura 39 - Parâmetros de sinterização da amostra get.1Cl(a) em 1 ciclo e temperatura de 1600°C.

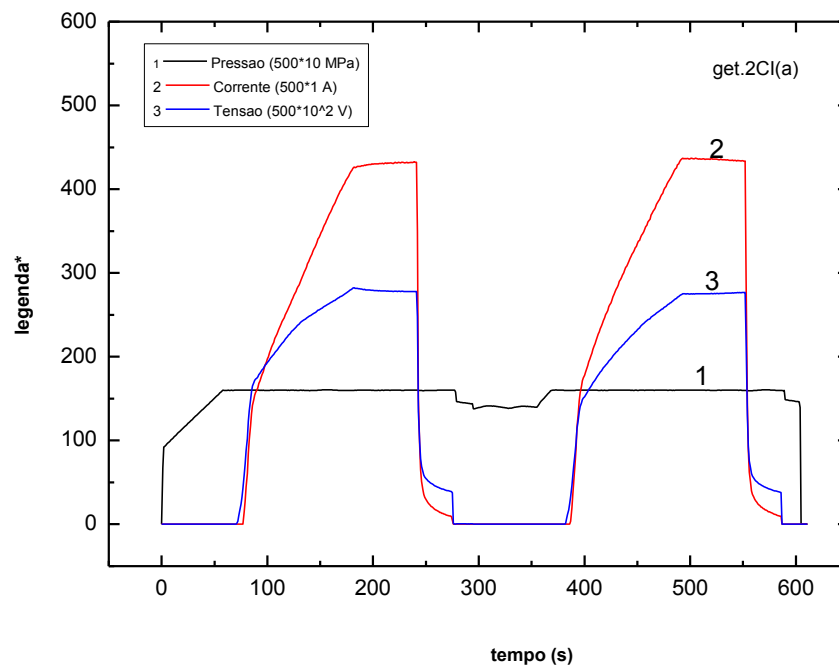


Figura 40 - Parâmetros de sinterização da amostra get.2Cl(a) em 2 ciclos e temperatura de 1600°C.

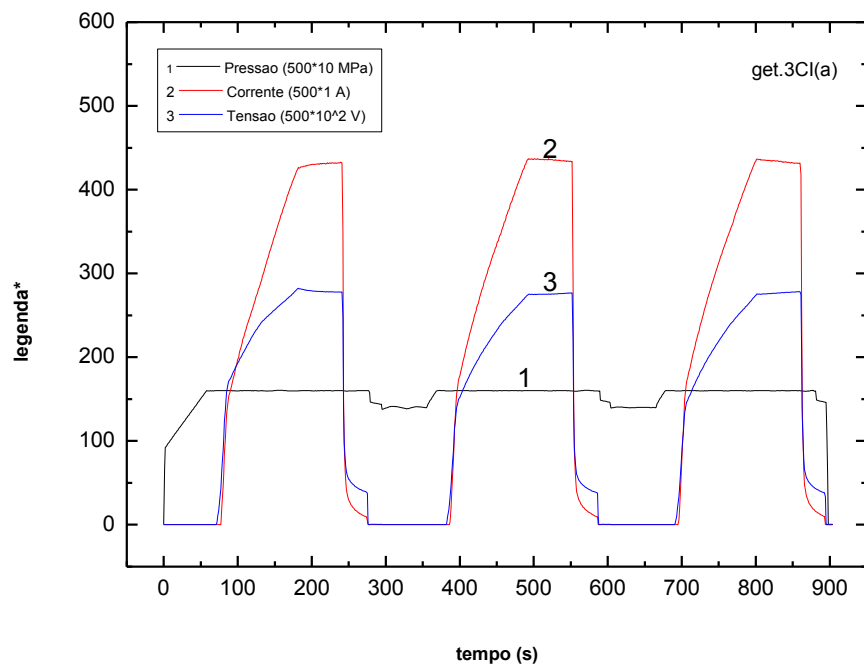


Figura 41 - Parâmetros de sinterização da amostra get.3Cl(a) em 3 ciclos e temperatura de 1600°C.

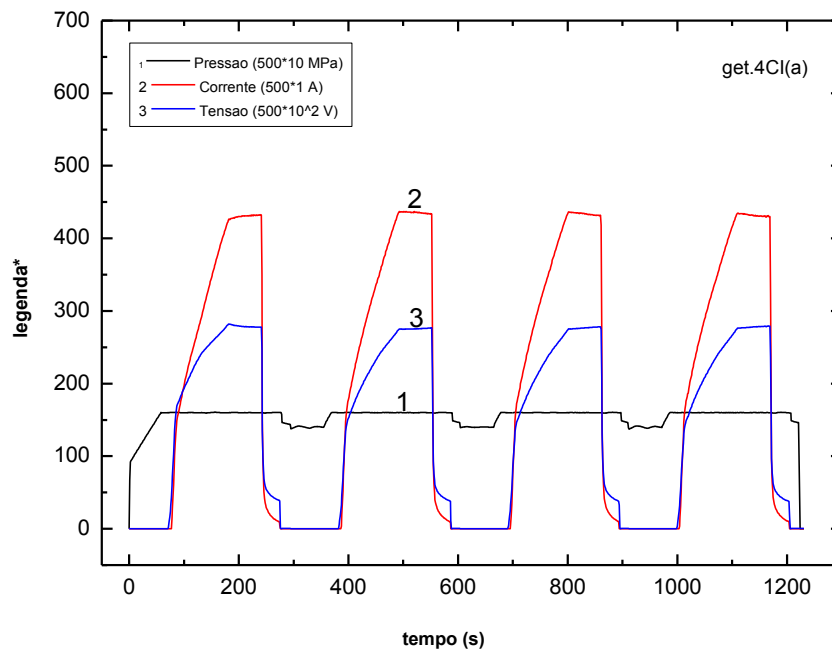


Figura 42 – Parâmetros de sinterização da amostra get.4Cl(a) em 4 ciclos e temperatura de 1600°C.

No final da sinterização, as amostras foram extraídas a partir da matriz de grafite, limpas, e preparadas para serem caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão de energia (EDS) e difração de raios X. A densidade dos compósitos sinterizados foi medida pelo método hidrostático. As amostras também foram submetidas a testes de resistência ao desgaste, medições de microdureza Vickers e ensaio de compressão diametral. A estabilidade térmica foi avaliada por testes termogravimétricos.

#### 4.2 ANÁLISE DE MICRODUREZA

A microdureza está ligada tanto com as resistências a tração e compressão quanto ao desgaste do material durante seu uso. Por isso na Tabela 5, estão os valores da microdureza Vickers e a densidade dos diferentes compósitos sinterizados variando-se os números de ciclos.

Nanocompósitos diamantados têm nitidamente maior dureza e maior tenacidade à fratura do que compactos de diamante puro. No entanto, não são tão duros como compósitos de diamante-SiC no tamanho de microns, feitos pelo método de infiltração. Suspeita-se que este é essencialmente o resultado de uma mistura inadequada. A melhoria dos procedimentos de mistura e a utilização do pó de silício com grãos menores podem aliviar este problema (Voronin *et al.*, 2003).

Na Tabela 7 é possível observar que o aumento no número de ciclos conferiu uma sensível elevação nos valores de microdureza e de densidade aos compósitos sinterizados. Os resultados indicam que a sinterização cíclica permitiu produzir compósitos nanoestruturados mais densos, ou seja, com menos porosidade e dureza maior.

Tabela 7 - Valores de microdureza Vickers das amostras sinterizadas.

<b>Amostras</b>	<b>Qtde. de ciclos</b>	<b>Microdureza HV (GPa)</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>
get.1Cl	1	35,0	3,21
get.2Cl	2	38,0	3,40
get.3Cl	3	39,0	3,38
get.4Cl	4	39,5	3,49

Voronin *et al.* (2003) encontrou valores de microdureza em seu trabalho em torno de 35,7 GPa, o que demonstra que a microdureza encontrada neste trabalho superou em alguns pontos os valores encontrados na literatura.

#### 4.2.1 TENACIDADE À FRATURA

Os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) encontram-se na Tabela 8 para os compósitos com diferentes números de ciclos de sinterização. Em geral a tenacidade à fratura apresentou valores aproximados entre os compósitos de diferentes ciclos.

Considerando os parâmetros utilizados, e que a tenacidade a fratura foi calculada com base no ensaio de microdureza os valores médios apresentados ficaram entre 8,86 e 9,43  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

Tabela 8 - Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

Amostras	Número de ciclos	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) Média
get.1Cl	1	9,30
get.2Cl	2	8,86
get.3Cl	3	9,29
get.4Cl	4	9,43

É comum a crença na correlação inversa entre a tenacidade à fratura e a dureza de materiais convencionais, porém estudos de Voronin *et al.* (2003) demonstram a importância da nanoestrutura para o reforço das propriedades mecânicas de materiais compósitos. Baseado em Voronin *et al.* (2003), os valores de tenacidade à fratura encontrados nesse trabalho demonstram estar dentro do esperado para materiais compósitos de Diamante-SiC nanoestruturados.

#### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização estrutural foi feita através da análise por difração de raios X a fim de se identificar a formação, principalmente, da matriz de carbetto de silício durante o processo de sinterização em altas pressões e altas temperaturas. Nas análises dos difratogramas das Figuras 43, 44, 45 e 46 os picos de SiC aparecem demonstrando a formação desse composto. O não aparecimento de Si puro no difratograma também confirma a total reação do mesmo com o carbono formando então o SiC. Há também presença de picos de grafite residual; provavelmente do processo de grafitização do diamante.



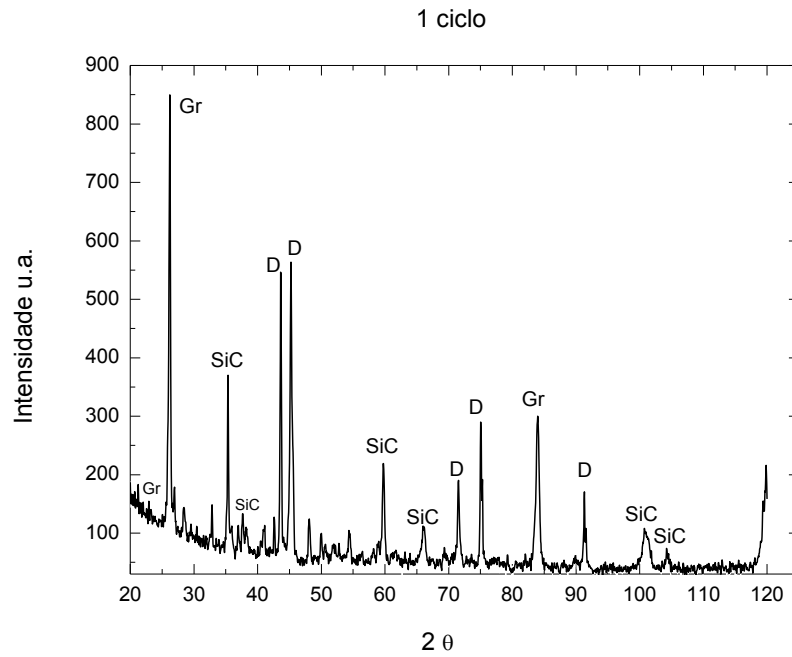


Figura 43 - Difratoograma da amostra get.1CI submetida à sinterização de 1 ciclo.

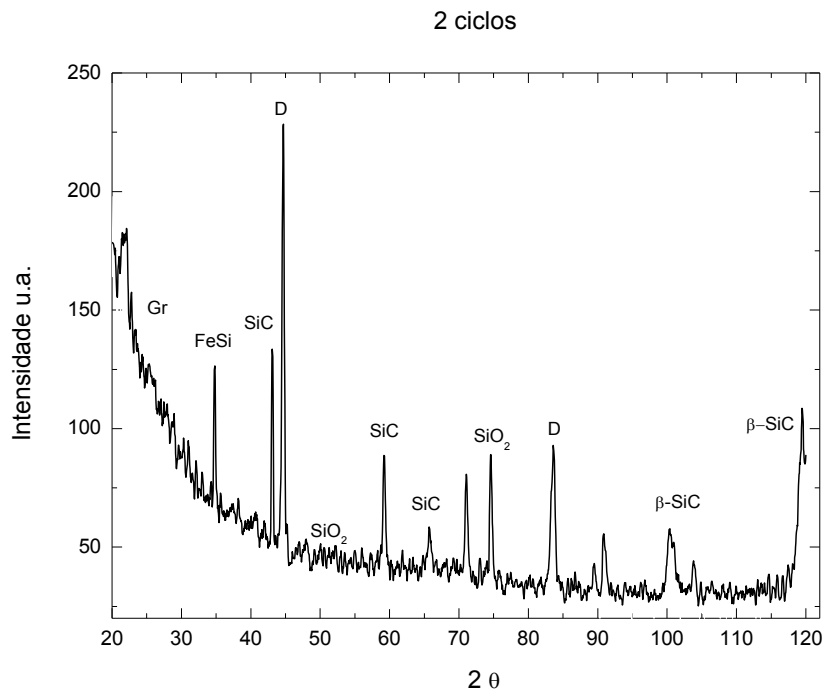


Figura 44 - Difratoograma da amostra get.2CI submetida à sinterização de 2 ciclos.

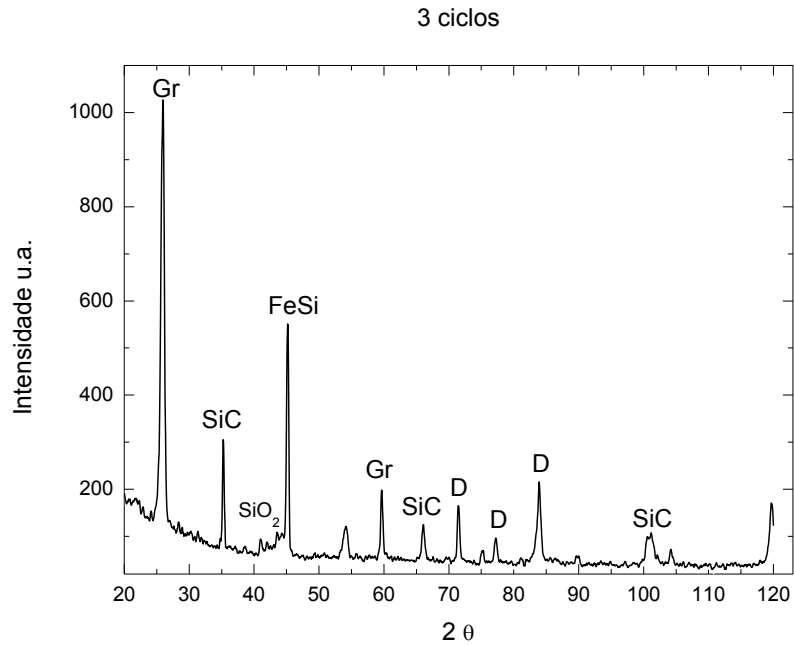


Figura 45 - Difratograma da amostra get.3Cl submetida à sinterização de 3 ciclos.

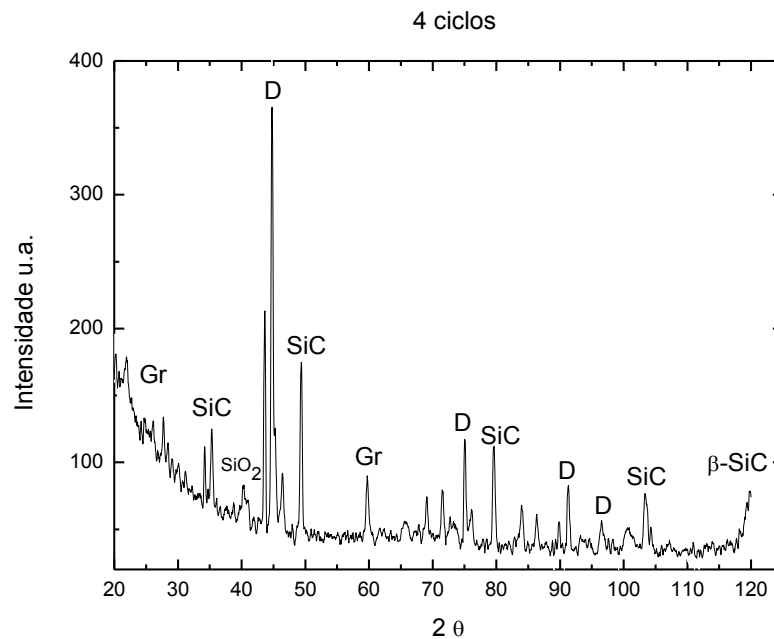


Figura 46 - Difratograma da amostra get.4Cl submetida à sinterização de 4 ciclos.

Num dos trabalhos de Balogh *et al.* (2008) os autores analisaram os padrões de difração de raios X de amostras de diamante-Si em escala nanométrica, sinterizados a 1820°C e 2320°C. Pelas difratogramas, concluíram que apenas picos de diamante e carboneto de silício estavam presentes. E apenas a forma cúbica

carboneto de silício,  $\beta$ -SiC, foi detectado. Também identificaram que a ausência de picos devido ao silício indicava que a reação estava completa. O não aparecimento de grafite confirmava que a sinterização foi realizada na região em que o diamante estava na forma estável do carbono.

Osipov *et al.* (2009) apud Qian *et al.* (2001) descobriram que a maioria da grafitação em tamanho micrométrico de diamante ocorre nos primeiros 30 min. Para diamantes de tamanho nanométrico este processo é mais rápido e uma quantidade semelhante de grafite é produzida em menos de 60 s. A grafitação de nanodiamantes comprimidos é inevitável por causa do grande volume de espaço aberto entre os grãos. A pressão suprime a grafitação, mas as superfícies expostas de cristais de diamante não são pressurizadas e as temperaturas elevadas permitem a grafitação destes.

Como antes mencionado os pós foram moídos por MAE, o que ocasionou a contaminação da mistura com o Fe, formando então o composto FeSi que aparece no difratograma. Como uma parte da mistura fica aderida tanto nas esferas de moagem quanto nas paredes da jarra, a contaminação da mistura por ferro é inevitável. Porém, sendo o ferro um solvente do carbono, aparentemente, este tipo de contaminação não deve ser prejudicial ao processo de sinterização.

Ocorreu também a oxidação do silício formando  $\text{SiO}_2$ . O silício agiu como removedor de oxigênio, reduzindo a concentração de oxigênio adsorvido da superfície e de oxigênio livres no interior dos poros, o que diminuiu significativamente o efeito catalisador do oxigênio na grafitação do diamante (Evans in: Fields, 1979).

#### **4.4 ENSAIO DE COMPRESSÃO DIAMETRAL DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS**

No teste de compressão diametral, as amostras foram destruídas sob as cargas de aproximadamente 1477N amostra get.1Cl(b); 1978N amostra get.2Cl(b); 2000N amostra get.3Cl(b) e 1341N amostra get.4Cl(b). Os valores da tensão máxima de tração foram calculados a partir da Equação 5. Neste caso os valores de tensão para as amostras de diferentes ciclos estão dispostos na Tabela 9, onde demonstra um ligeiro aumento no valor de tensão para as amostras com 2 e 3 ciclos e uma queda para a amostra com 4 ciclos. A seguir os gráficos do ensaio de compressão diametral da amostra get.4Cl(b).

Tabela 9 - Valores encontrados de tensão máxima de tração após ensaio de compressão diametral.

Amostras	$\sigma_{tr}$ (MPa)
get.1CI(b)	170,0
get.2CI(b)	222,0
get.3CI(b)	200,0
get.4CI(b)	162,5

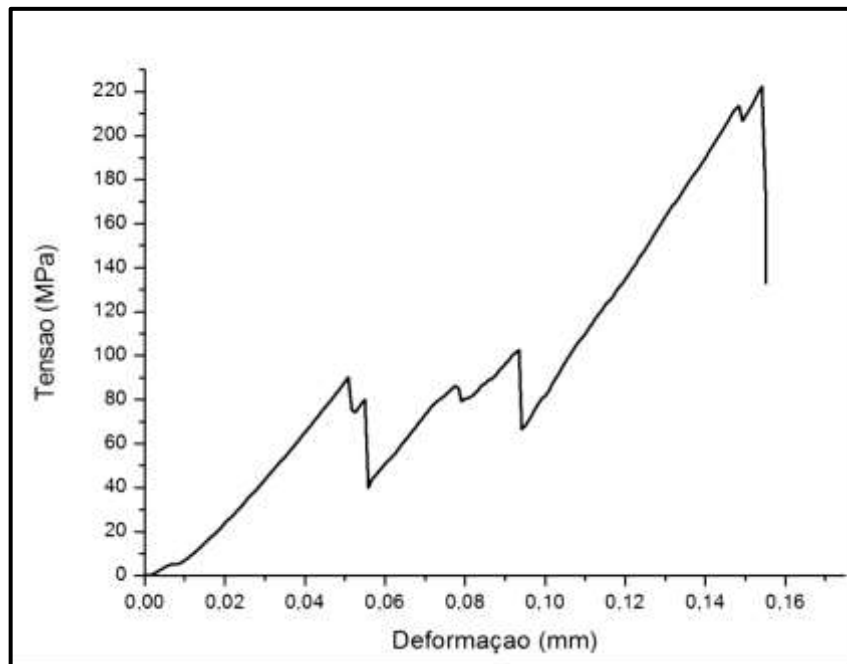


Figura 47 - Teste de compressão diametral da amostra get.4CI(b).

Durante o ensaio de compressão diametral das amostras do material compósito diamantado nanoestruturado desenvolvido foi observado que o caráter da ruptura das amostras corresponde ao tipo de destruição frágil dos materiais com ligação covalente que não apresentam plasticidade macroscópica (Lisovsky *et al.*, 1995).

Como pôde ser observado, houve a formação de pequenos picos na curva de tensão por deformação das amostras sinterizadas, isso se dá, pois durante o ensaio, como as amostras não foram retificadas, ocorreram pequenas fraturas na superfície das amostras durante a aplicação da carga, e essas fraturas foram detectadas pelo equipamento o que ocasionou a formação de picos, que representam a diminuição da carga (resistência) nos pontos de fratura.

#### 4.5 ANÁLISES DE MEV E EDS

A análise microestrutural através de MEV e EDS das amostras sinterizadas, avaliou a eficiência e a homogeneidade estrutural da sinterização realizada. Para a análise por MEV as amostras foram diametralmente fraturadas através do ensaio de compressão, a fim de se avaliar as regiões de fratura das amostras. O aspecto geral da superfície de fratura das amostras está apresentado na Figura 48.

Analizando as micrografias das regiões de fratura dos compósitos sinterizados com diferentes número de ciclos é possível observar uma distribuição uniforme dos cristais de diamantes na matriz de carбето de silício formada durante o processo de sinterização.

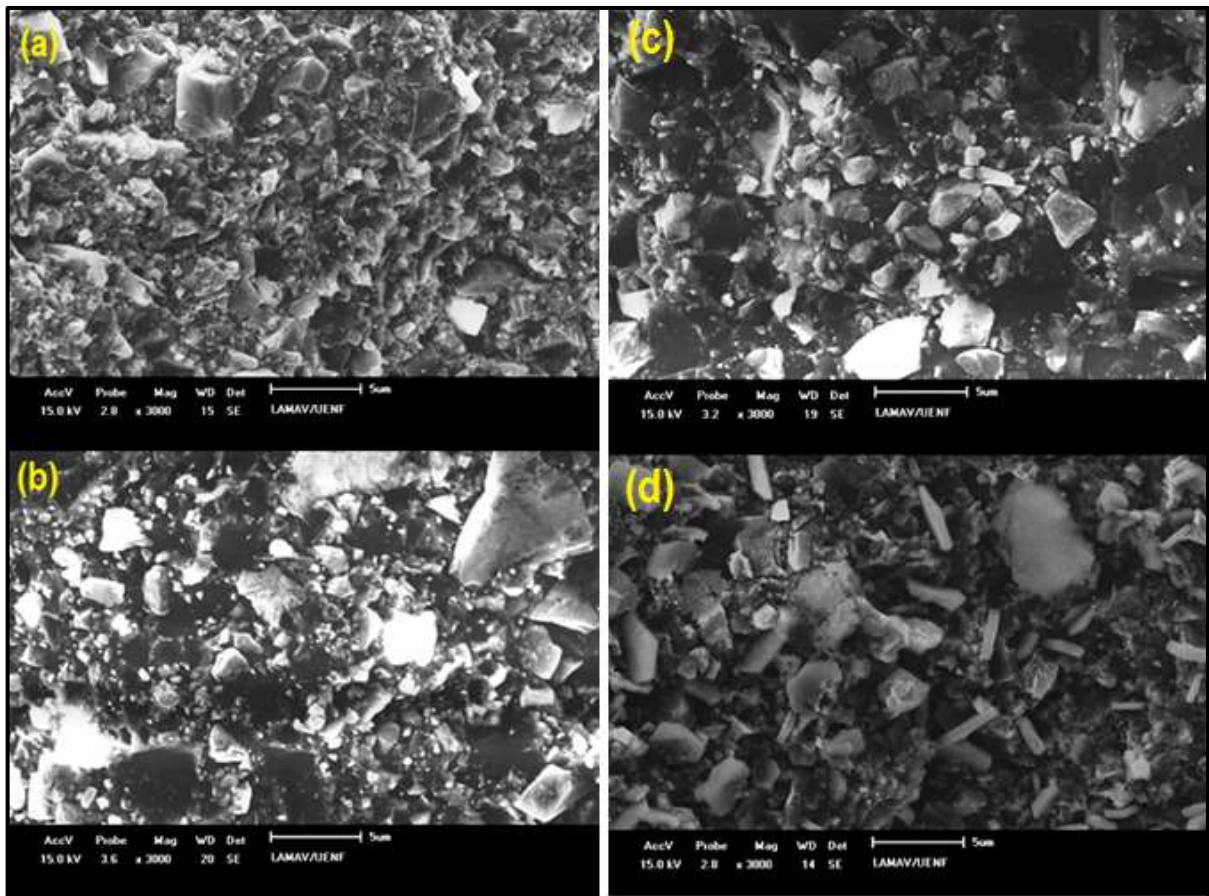


Figura 48 - Aspecto Geral da região de fratura das amostras sinterizadas: (a) get.1Cl, (b) get.2Cl, (c) get.3Cl e (d) get.4Cl; com 1 ciclo, 2 ciclos, 3 ciclos e 4 ciclos respectivamente.

A análise da região de fratura das amostras mostrou que todos os cristais de diamante foram abrigados pelo ligante, ou seja, a liga formada a partir da interação de carbono e de silício. Os contatos entre as partículas "diamante-diamante" praticamente não são observadas. Isto significa que a infiltração do ligante promoveu o isolamento das partículas de diamante, demonstrando assim uma boa molhagem do diamante pelo metal fundido.

Na Figura 48, deve-se também notar que a fratura ocorreu através da propagação da trinca através da matriz sem a remoção do diamante, ou seja, o diamante não foi perdido a partir do ligante, exceto para as amostras obtidas com 2 ciclos como será demonstrado adiante.

Pela Figura 49 é possível observar que os grãos de diamantes sofreram forte deformação plástica durante o processo de sinterização, este fato ocorre durante o aumento da temperatura. O processo de deformação plástica é realizado, principalmente, por conta do aparecimento das tensões de cisalhamento nas partículas de diamante, devido aos efeitos de anisotropia da compressão de segunda ordem (Zaitsev, 1983).

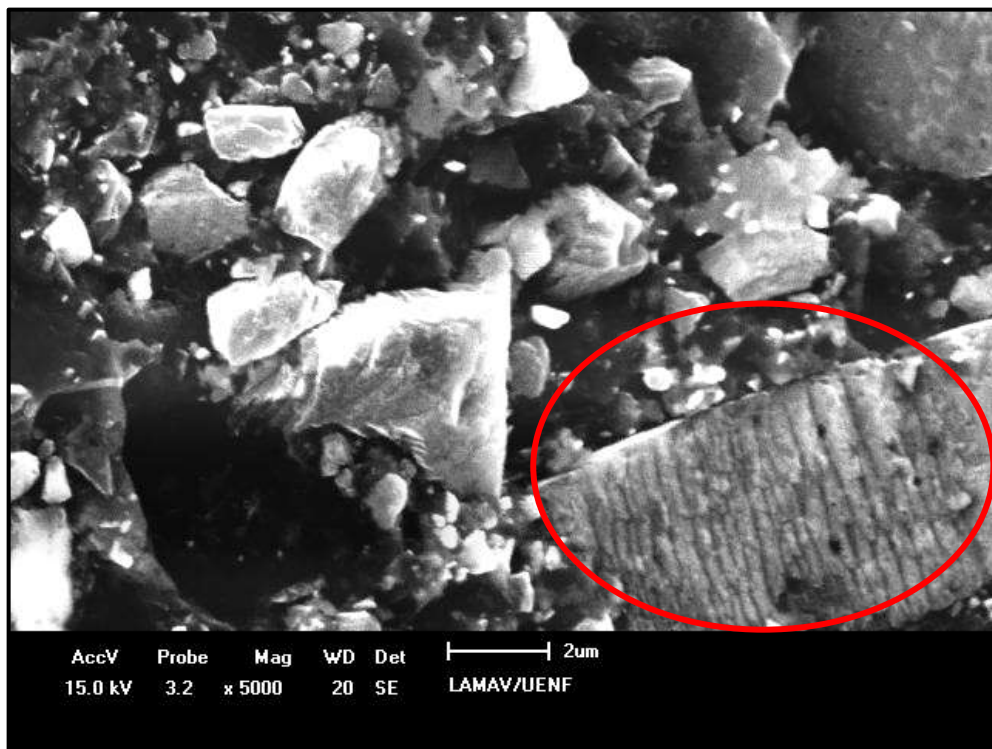


Figura 49 - Micrografia com detalhe em vermelho da deformação plástica do grão de diamante para amostra sinterizada com 2 ciclos.

#### 4.5.1 EDS DE AMOSTRA SINTERIZADA PARA ANÁLISE PONTUAL

Na amostra de get.4Cl(b) foi realizada uma análise pontual por EDS para identificar e avaliar a distribuição dos elementos formados durante o processo de sinterização, o que revelou a formação do SiC, como antes indicado pela análise de raios X e também revelou a presença de Fe, que é explicada pela contaminação dos meios de moagem utilizados no trabalho como antes mencionado. Estes resultados são observados nas Figuras 50, 51, 52, 53 e 54.

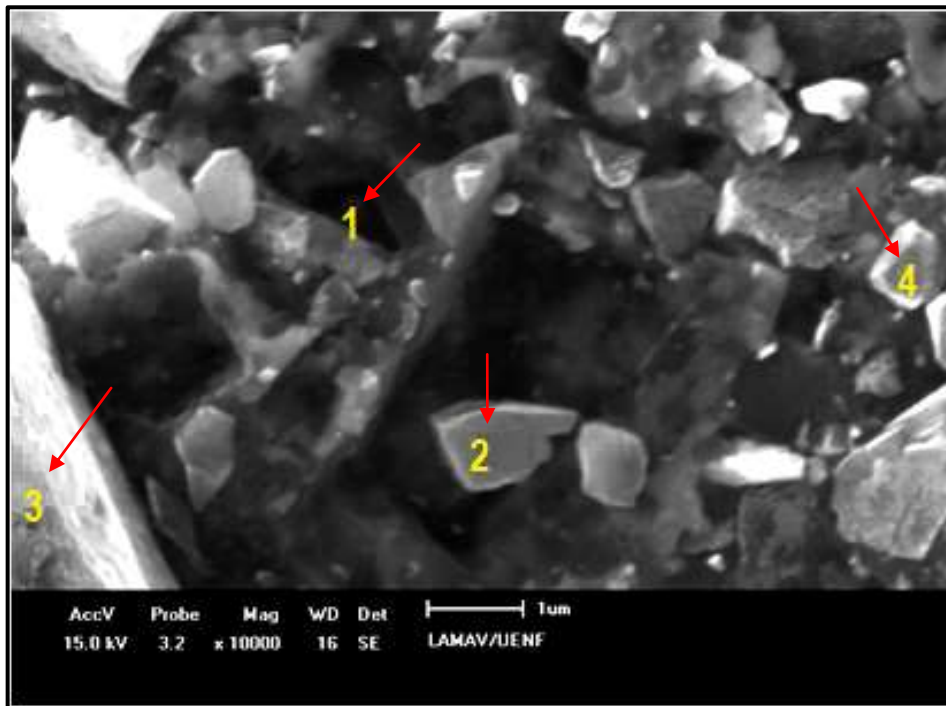


Figura 50 - Região pontual onde foi realizada a análise qualitativa por EDS na amostra get.4Cl(b).

É importante ressaltar no ponto 1 a presença de Fe vindo da contaminação da amostra durante o processo de moagem da mistura de diamante e silício. No ponto 2 e 4 encontram-se o SiC formado durante o processo de sinterização em APAT e no ponto 3 um cristal de diamante.

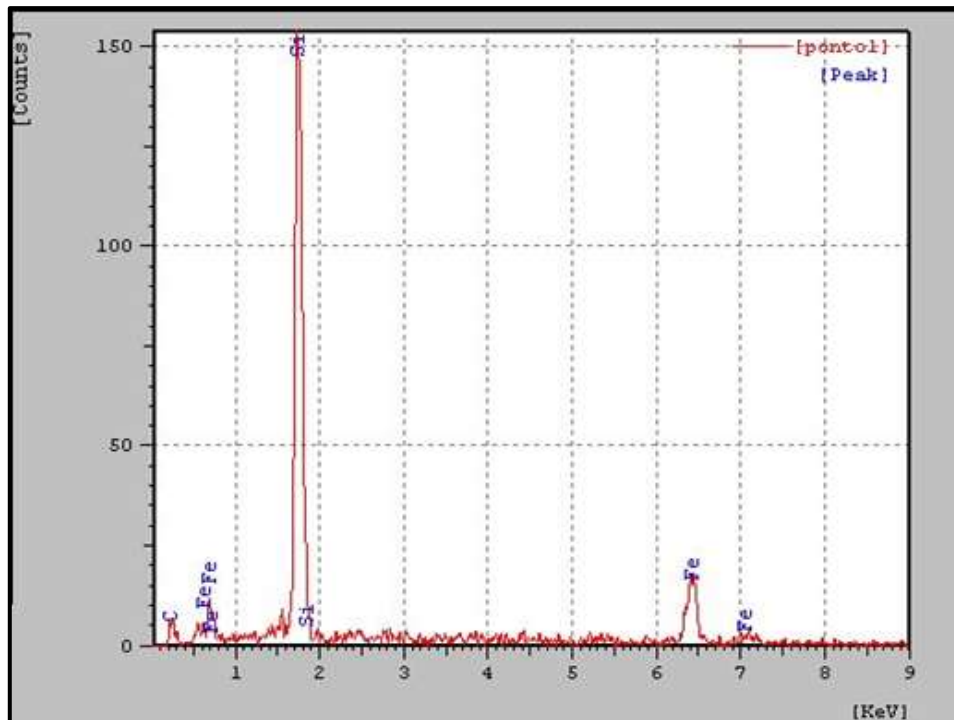


Figura 51 - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 1.

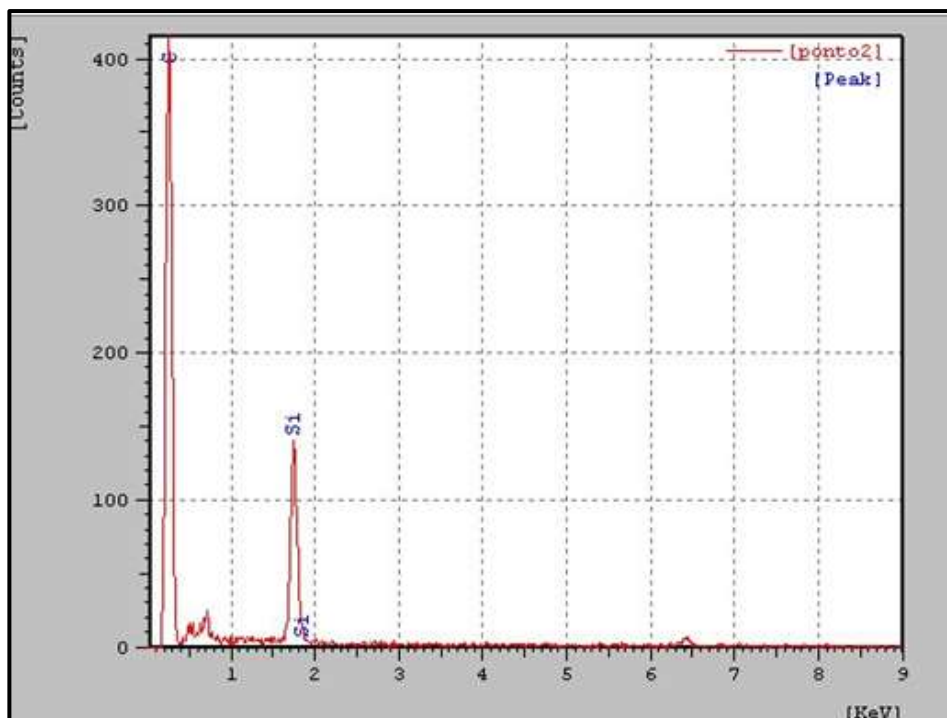


Figura 52 - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 2.



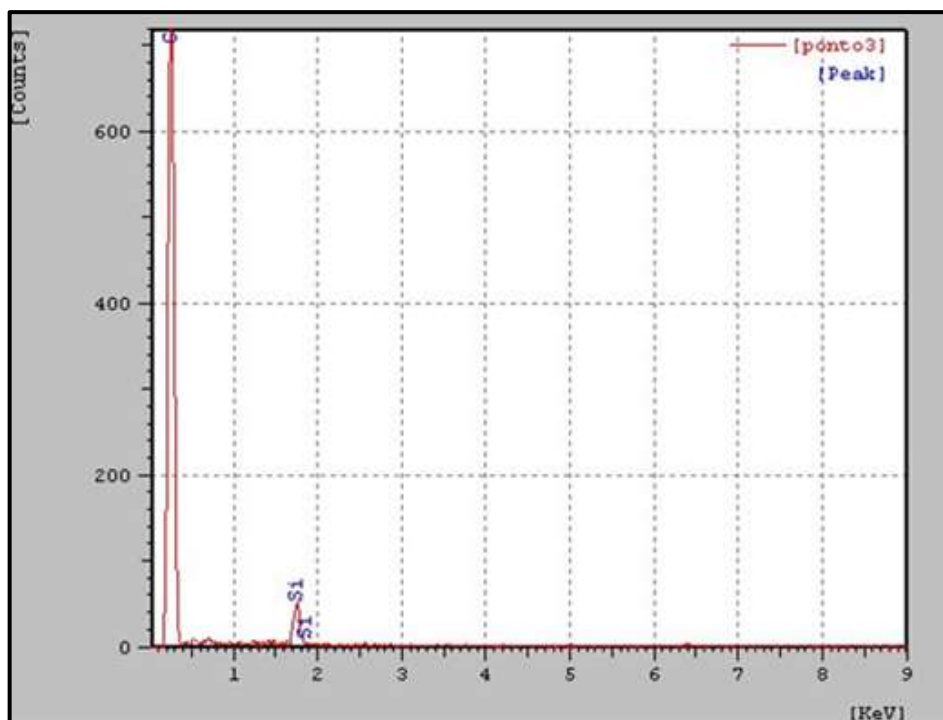


Figura 53 - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 3.

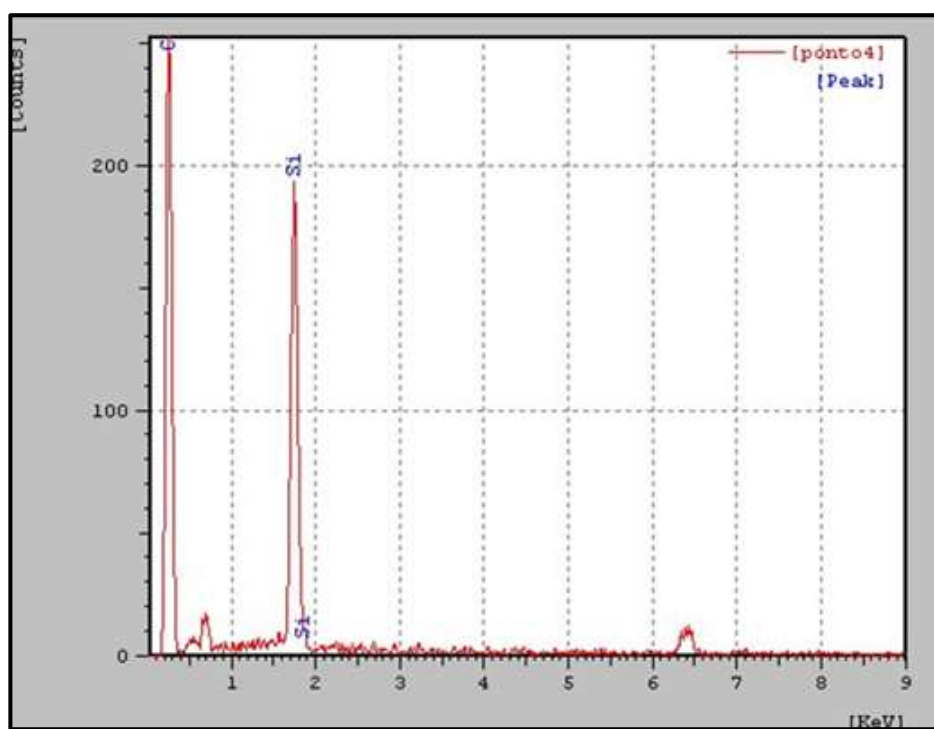


Figura 54 - Resultado da análise qualitativa por EDS do ponto 4.

#### 4.5.2 EDS PARA MAPEAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

No compósito get.2Cl(b) foi realizado um mapeamento da superfície da amostra sinterizada para identificar a homogeneidade após o processo de sinterização. Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 55.

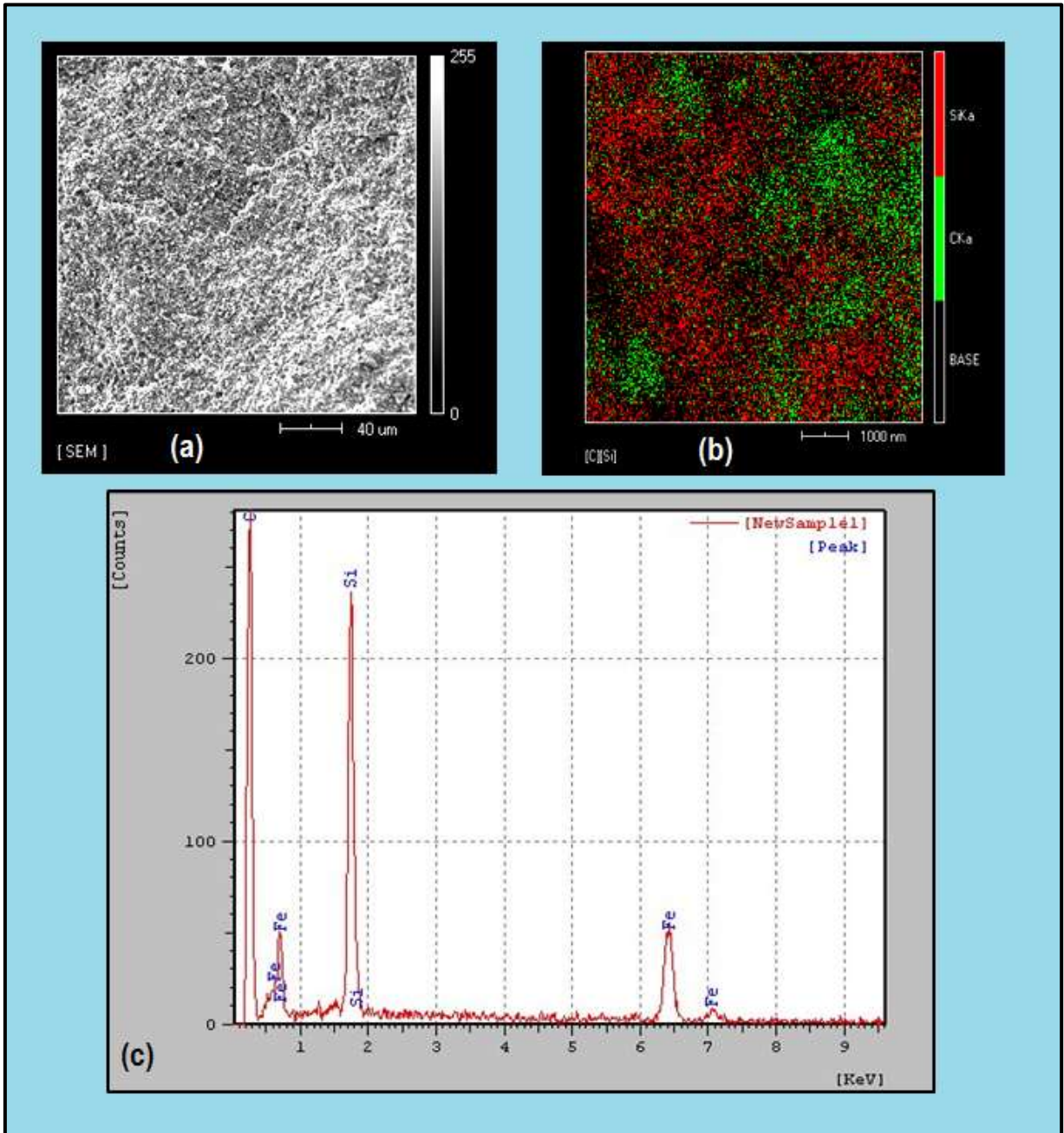


Figura 55 - Mapeamento por EDS da superfície da amostra get.2Cl(b).

O aspecto da distribuição dos elementos na superfície dessa amostra analisada demonstrou uma homogeneidade, com a análise do SiC formado durante a sinterização. Desta forma, em termos de distribuição de elementos, o processo de preparação das misturas via moagem de alta energia é efetivo. Entretanto, deve-se ressaltar a real possibilidade de contaminação da mistura, o que explica a presença do Fe encontrado na análise. É importante saber que o diamante e o silício utilizados na preparação da mistura foram moídos ao mesmo tempo, a fim de minimizar esta contaminação.

#### 4.6 MICROSCOPIA CONFOCAL DAS AMOSTRAS

Para fazer as análises com o microscópio a laser, primeiramente as amostras foram esfareladas (quebradas). Utilizaram-se aumentos típicos de 108, 216, 430 e 1075 vezes, em cores e preto e branco. Na Figura 56 estão representadas as amostras get.1Cl(b), get.2Cl(b), get.3Cl(b) e get.4Cl(b) todas com aumento de 108 vezes. É possível perceber que a amostra get.4Cl(b) está mais bem compactada.

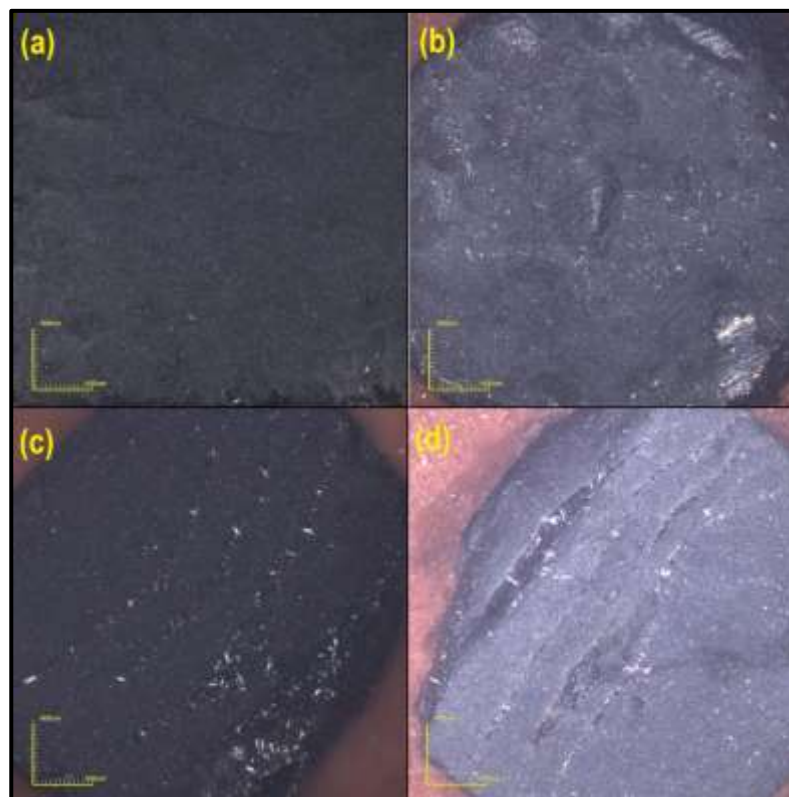


Figura 56 - Imagens das amostras em aumento de 108 vezes: (a) get.1Cl(b), (b) get.2Cl(b), (c) get.3Cl(b) e (d) get.4Cl(b), respectivamente.

Observa-se na Figura 57 que houve a presença de falhas de compactação bem visíveis na amostra get.3Cl(a).

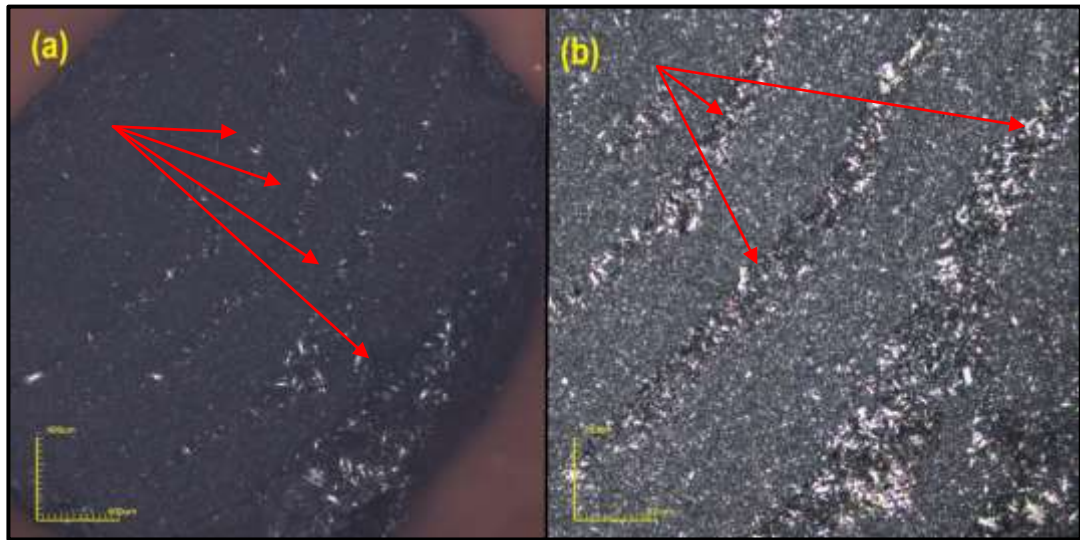


Figura 57 - Imagens da amostra get.3Cl (a) com aumentos de 108 vezes (a) e 216 vezes (b), com destaque às regiões de falhas de empilhamento.

A Figura 58 contém a imagem da amostra get.4Cl(a) com aumento de 430 vezes. E a Figura 59 tem imagens das amostras de 2 e 3 ciclos, respectivamente.



Figura 58 - Amostra get.4Cl (a) com aumento de 430 vezes.



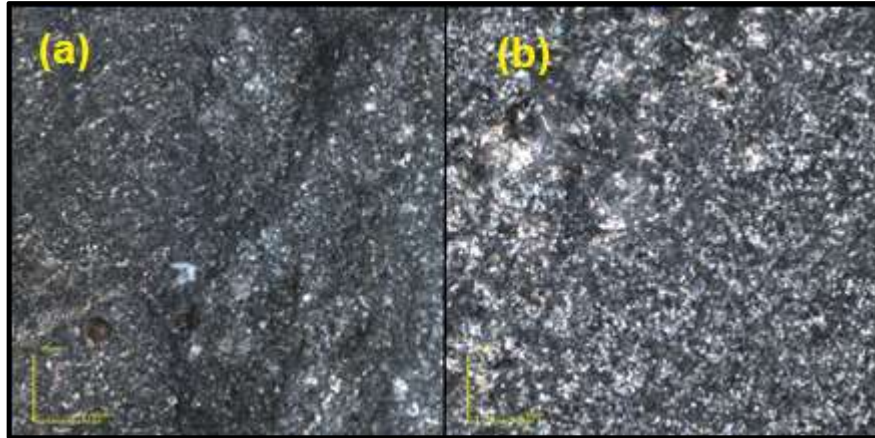


Figura 59 - Imagem em cores e com aumento de 1075 vezes da amostra sinterizada com 2 ciclos (a) e 3 ciclos (b), respectivamente.

#### 4.7 ENSAIO DE DESGASTE

Para a avaliação do comportamento mecânico das amostras em relação ao desgaste, quando em condições de serviço, foi feita a determinação da resistência à abrasão. Conforme descrito na metodologia para este ensaio as amostras foram acopladas a um abrasímetro e submetidas ao contato com disco de granito. Após cada ensaio as amostras foram pesadas para a determinação da perda de massa da amostra e posteriormente calcular o valor da resistência à abrasão. Cada ensaio durou um total de 10 min, com pausas a cada 5 min para pesagem. Os valores obtidos de perda de massa (%) encontram-se na Figura 60, e os valores de resistência à abrasão estão na Tabela 10.

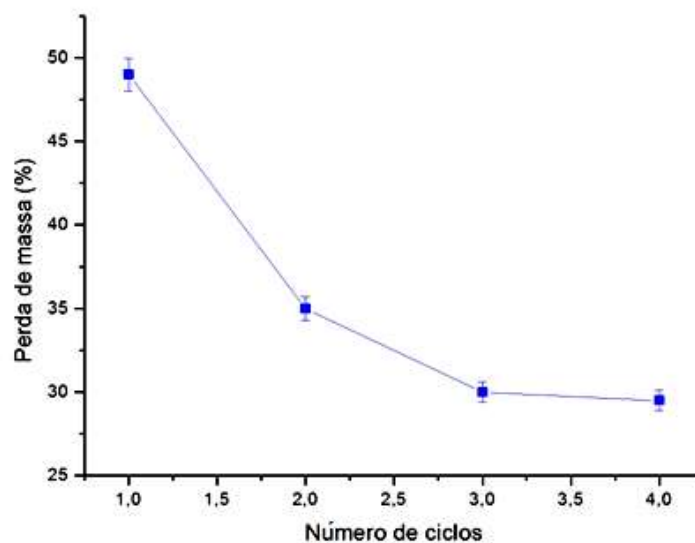


Figura 60 – Relação entre a perda de massa (%) das amostras e o número de ciclos.

Como se observa na Figura 60 com o aumento do número de ciclos ocorreu uma diminuição na perda de massa das amostras no disco de granito. Há uma perda de peso distinta para amostras sinterizadas com ciclos diferentes, que podem ser atribuídas à densidade e a dureza exibida pelos compósitos nanoestruturados. A região de desgaste está demonstrado na Figura 62(b), onde há uma cratera no flanco.

Tabela 10- Valores Médios para Resistência à Abrasão (RA).

<b>Amostra</b>	<b>RA (%)</b>
get.1CI	2,01
get.2CI	2,86
get.3CI	3,04
get.4CI	3,29

Na Figura 61 encontram-se detalhes do ensaio de abrasão realizado. As amostras não foram retificadas para este ensaio, ou seja, foram testadas na forma “como recebidas”, portanto não foi corrigida nenhuma imperfeição na geometria das amostras. Com respeito à superfície do disco de granito, o ensaio não foi realizado numa mesma região, mas próximo ao centro do disco. E em cada novo movia-se em direção às bordas.

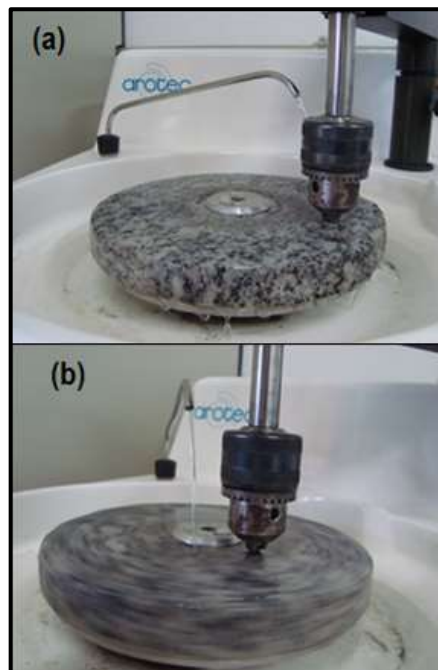


Figura 61 - Detalhe do ensaio de abrasão com o disco de mármore: parado (a) e em rotação (b).

Para a investigação dos esforços de corte atuantes durante o ensaio de desgaste foi realizada micrografia eletrônica de varredura das amostras, conforme Figura 62.

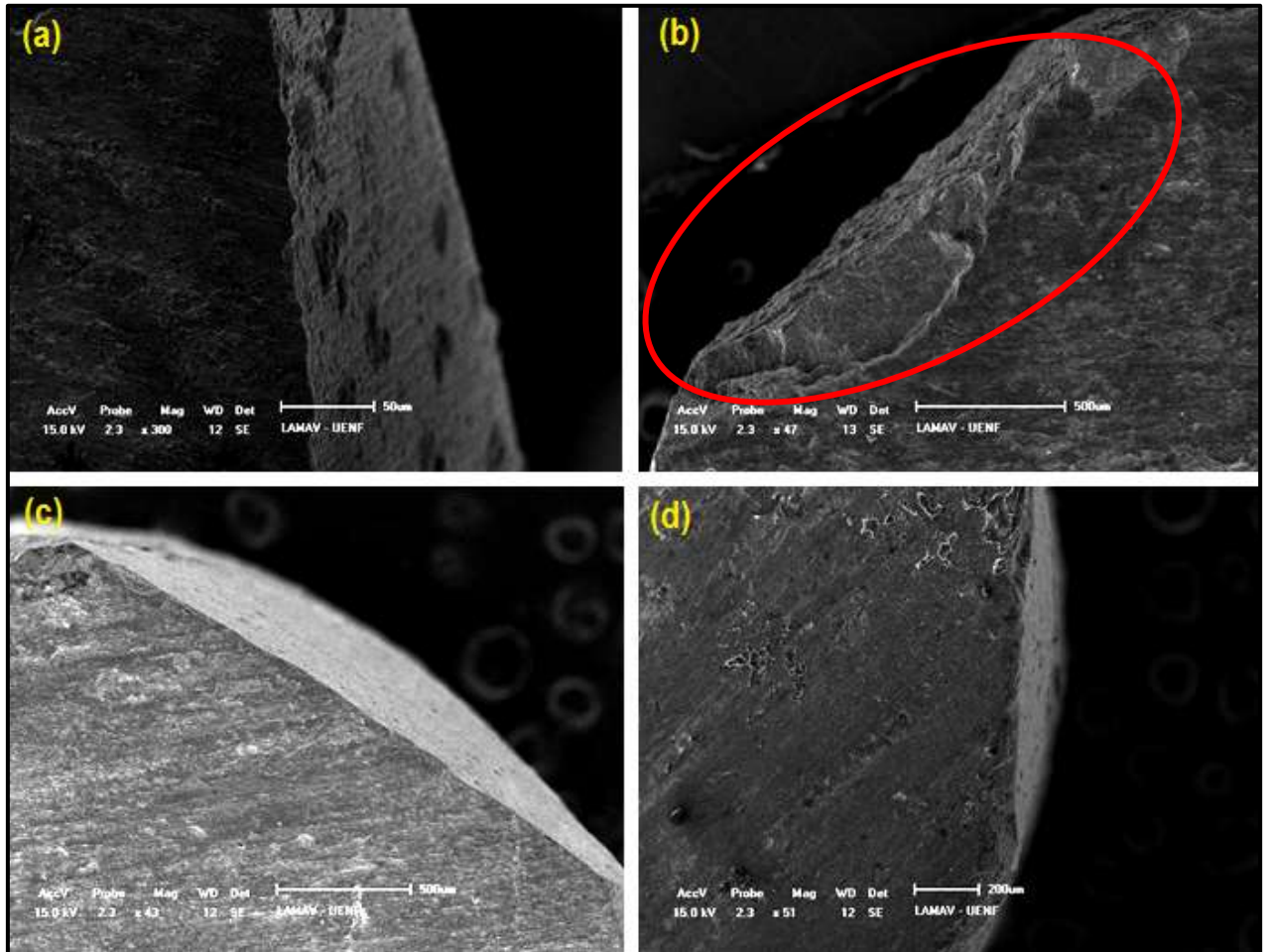


Figura 62 - MEV das áreas de desgaste das amostras sinterizadas, (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos e (d) 4 ciclos.

Como demonstrado na Figura 62(b) a amostra sinterizada com 2 ciclos apresentou sua região de desgaste com a formação de crateras (destaque em vermelho) o que resultou na diminuição no valor de sua resistência a abrasão em relação aos compósitos com mais ciclos de sinterização.

O mecanismo de desgaste de uma ferramenta diamantada impregnada é um processo contínuo, onde os diamantes expostos ou de maior altura de proeminência, podem ser destacados (*pull out*) da matriz ligante durante a operação de corte (Wright e Wapler, 1986; Davis *et al.*, 1996). Isto pode ser verificado na Figura 63 da amostra de 2 ciclos (get.2CI(b)), com detalhes feitos por setas vermelhas, indicando desprendimento de cristais de diamantes da matriz ligante.

Isto provavelmente afeta as propriedades mecânicas dos compósitos. Ao assumir que os bons resultados de molhamento químico é um produto da forte interação entre diamante-ligante, é então esperado que exista uma boa adesão entre diamante e a matriz, que se traduz em elevada resistência mecânica (He *et al.*, 2001).

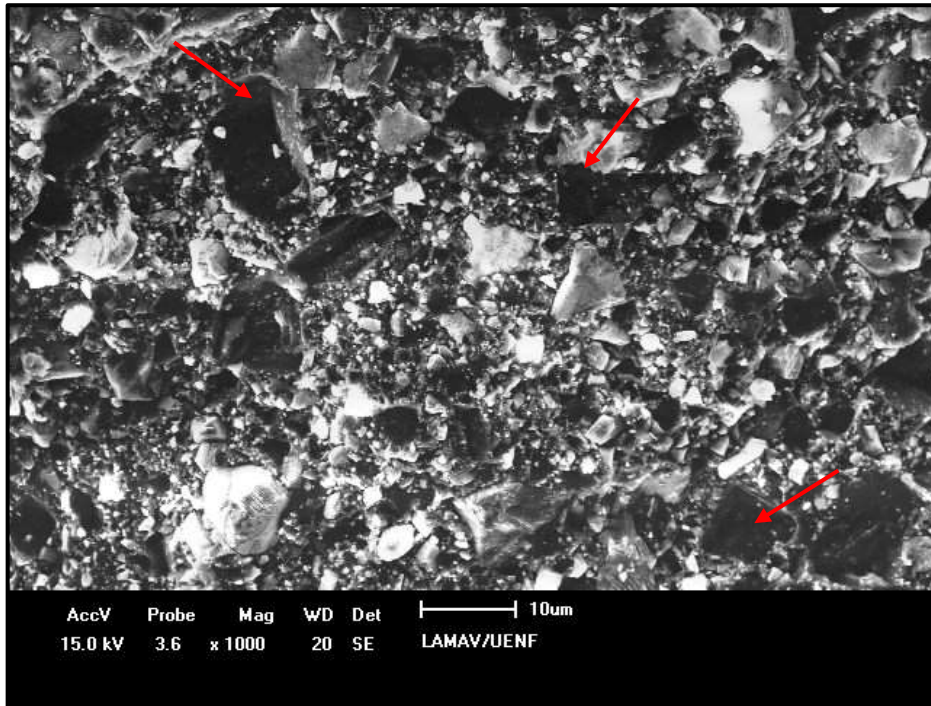


Figura 63 - Micrografia com detalhe em vermelho de “pull out” de alguns cristais de diamante da amostra get.2Cl(b).

#### 4.8 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A estabilidade térmica das amostras foi analisada usando a técnica termogravimétrica TGA e DTA. Nas Figuras 64, 65, 66 e 67 estão apresentados os termogramas correspondentes as análises das amostras get.1Cl(a), get.2Cl(a), get.3Cl(a) e get.4Cl(a).

As curvas termogravimétricas das Figuras 64 e 65 mostram que para temperaturas de até 660°C não há praticamente nenhuma alteração do peso das amostras. Isto indica que os compósitos nanoestruturados de diamante são estáveis até esta temperatura.

Durante mais de um ciclo de sinterização, há uma tendência de aumentar a estabilidade térmica. Este comportamento pode ser associado com o tamanho manométrico das partículas de diamante. A perda de peso indica que nem todos os



diamantes foram oxidados. Isto pode ocorrer se as partículas de diamante são completamente incorporadas pela fase matriz, que os protege do contato com o oxigênio.

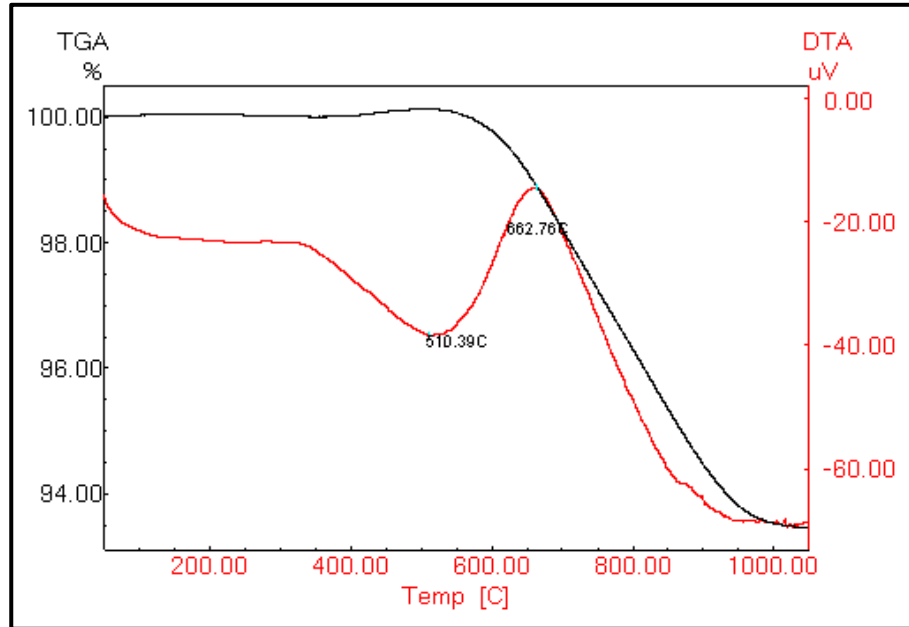


Figura 64 - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.1CI (a).

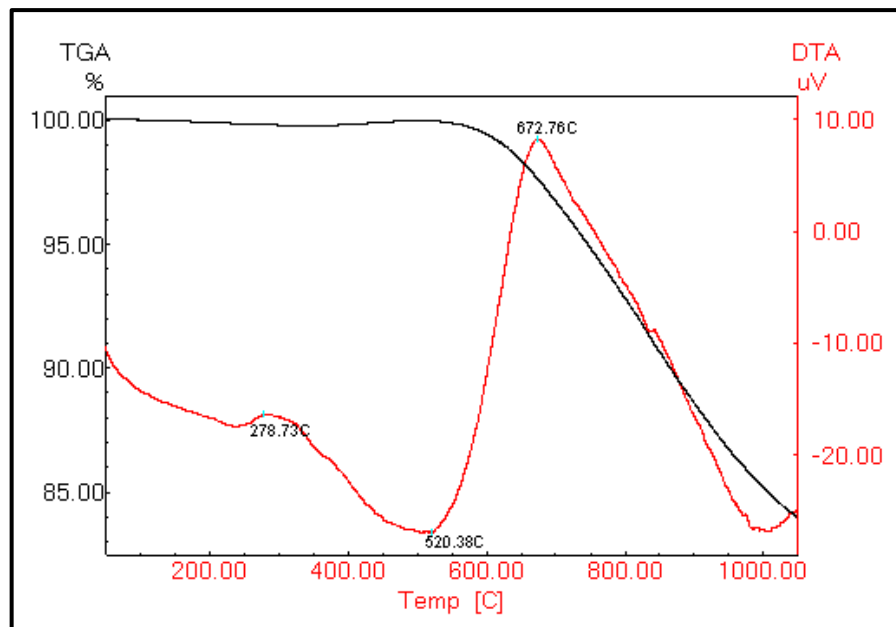


Figura 65 - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.2CI (a).

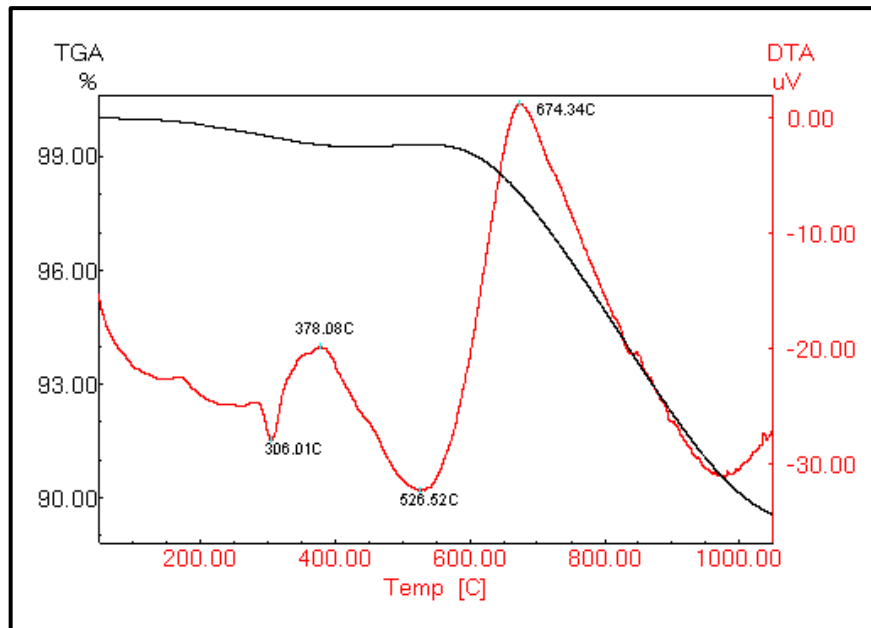


Figura 66 - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.3CI (a).

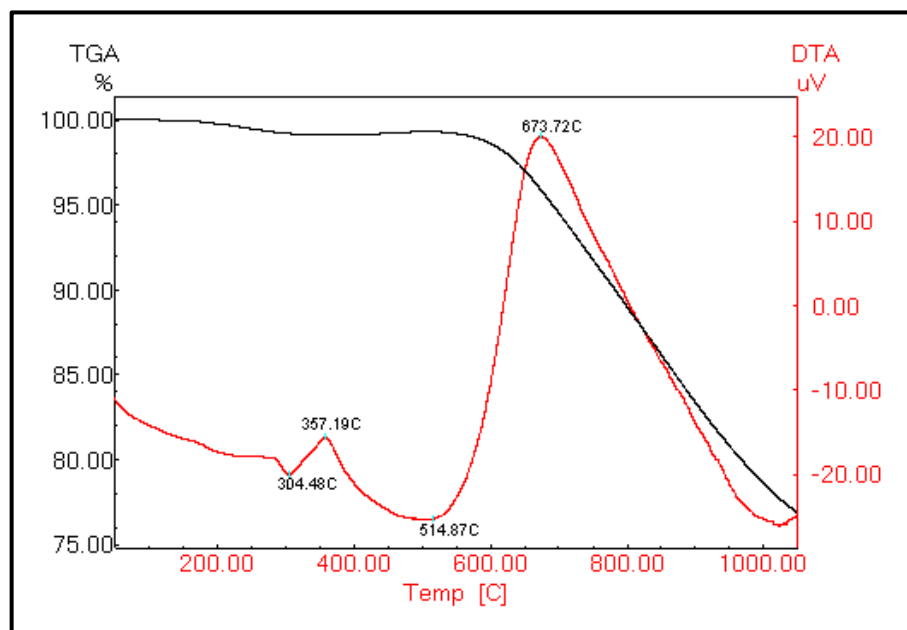


Figura 67 - Análise térmica TGA e DTA da amostra get.4CI (a).

Todas as amostras apresentaram um pico exotérmico na faixa de temperatura de 662,76°C a 674,34°C esses picos provavelmente estão ligados à oxidação do diamante. Os autores Chang *et al.* (2000) e David *et al.* (2002) notaram em seus trabalhos que o diamante começa a oxidar em torno de 475°C até 875°C.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a produção e caracterização de compósito diamantado nanoestruturado no sistema D-Si, para a utilização em brocas de perfuração de poços de petróleo. Com a utilização de técnicas de análises e ensaios foram obtidos dados experimentais que permitiram avaliar a qualidade dos compósitos através da caracterização microestrutural, do comportamento termogravimétrico e de seu desgaste. As seguintes conclusões são:

1. De uma maneira geral houve um aumento na densificação e nos valores de microdureza dos compósitos com o aumento do número de ciclos, o que é indica que a sinterização cíclica produziu compósitos mais densos (menos porosos).
2. Foram obtidos excelentes valores de tenacidade à fratura, que estão entre 8,86 e 9,43 MPa.m<sup>1/2</sup>, esses valores estão dentro do esperado para materiais compósitos nanoestruturados diamantados de acordo com a literatura.
3. A análise por difração de raios X demonstrou que foi efetiva a formação da matriz de carbeto de silício durante o processo de sinterização em APAT, através da reação do silício com o carbono proveniente da grafitização parcial do diamante.
4. A difração de raios X revelou também a presença de Fe que é um material contaminante proveniente do recipiente utilizado na moagem de alta energia. Porém sendo o ferro um solvente do carbono, aparentemente, este tipo de contaminação não deve ser prejudicial ao processo de sinterização.
5. O caráter da ruptura das amostras sob carregamento no ensaio de compressão diametral corresponde à destruição frágil dos materiais com ligação do tipo covalente que não apresenta plasticidade macroscópica. A sinterização com 2 e 3 ciclos apresentaram maiores valores de tensão.

6. A análise da região de fratura através do MEV e EDS demonstrou que o SiC formado durante o processo de sinterização foi incorporado nos limites do grão de diamante e apresentando uma boa molhabilidade dos grãos na matriz ligante, contribuindo para a resistência e dureza dos compósitos sinterizados;
7. A condição de sinterização que produz a melhor resistência ao desgaste refere-se ao processamento de materiais compósitos com mais de três ciclos de sinterização.
8. As curvas termogravimétricas apresentaram uma boa estabilidade térmica dos compósitos até a temperatura de 660°C o que é um bom resultado. O aumento no número de ciclos de sinterização melhorou esse comportamento térmico, bem como as propriedades e resultou em menos porosidade.
9. A Sinterização cíclica em alta pressão e alta temperatura de compósitos feita a partir de uma mistura de 70% diamante em conjunto com 30% de Si como ligante, o qual foram moídos inicialmente em partículas nanométricas, resultou num compósito mais denso. Essa fragmentação inicial de alta energia dos pós precursores produzidos, juntamente com Si livre, ajudaram na consolidação do compósito durante a sinterização.
10. Finalmente, a composição e os parâmetros escolhidos, atenderam aos objetivos de uso futuro em insertos de brocas de perfuração. Principalmente para as amostras sinterizadas com 4 ciclos, pois apresentaram os melhores resultados na pesquisa.

## CAPÍTULO VI – SUGESTÕES

Diante das conclusões apresentadas, com o objetivo de aprimorar a técnica de produção de MCDs para uso em *bits* de brocas de perfuração de poços de petróleo, propõe-se para trabalhos futuros:

1. Criar MCDs por meio da sinterização cíclica, porém aumentando ainda mais o número de ciclos, e se possível adicionar outro ligante. Depois, verificar se as propriedades melhoraram.
2. Utilizar a metodologia deste trabalho e criar um inserto de compósito abrasivo no sistema D-Si para utilização numa broca. Se possível, simular um corpo de prova com formatos mais próximos da condição de trabalho.
3. Criar os MCDs mantendo as proporções de 70 % de diamante e 30 % de silício, por meio da sinterização por plasma pulsado, também conhecida por *Spark Plasma Sintering* (SPS). Em seguida, analisar se nesta condição os compósitos abrasivos trouxeram melhores resultados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akaishi, M., Kanda, H. (1978) High pressure sintering of diamond. Int. Symp. Tokyo. Tac. Dencif. and Sint. *Oxide and Non-Oxide Ceram. Nacone*, Oct. 3-5, p. 320-327.
- Alhanati, L. S. (2013) *Como é avaliada a molhabilidade?* Disponível em: <[http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/fqm0101.htm#FQM010101](http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm#FQM010101)>. Acesso em: 20 nov. 2013.
- Almeida, R. (2010) *Reações do grupo do carbono*. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABasYAA/relatorio-experimental-grupo-carbono>>. Acesso em: 08/04/2012.
- Azevedo, M. G. (2000) *Sinterização de pó de diamante em condições de alta pressão e alta temperatura para aplicação em ferramentas de corte*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.
- Balogh, L. et al. (2008) Structure of diamond-silicon carbid nanocomposites as a function of sintering temperature at 8 GPa. *Materials Science and Engineering, A* 487, p. 180-188.
- Baranauskas, V. (2000) O futuro brilhante dos diamantes sintéticos. *Ciência Hoje*, São Paulo, v. 27, n. 161, pp.40-46, jun.
- Bellin, F. et al. (2010) The current state of PDC bit technology. Part 3 of 3: Improvements in material properties and testing methods are being pursued to make PDC the cutter of choice for an increasing variety of applications. *Drilling*, v. 231, n.11, p. 1-10.
- Beltrão, M. S. S. (2005) *Estudo da sinterização em estado sólido de carbetos de silício na presença de carbetos de boro, carbono e zircônia*. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro/RJ.
- Benjamin, J. S., Violin, T. E. (1974) The mechanism of mechanical alloying. *Metallurgical Transactions*, New York, v. 5, p. 1929-1933.

Bobrovnichii, G. S. et al. (2008) SiC infiltrated diamond composites. *Materials Science and Engineering Forum*, v. 591, p. 654-660.

Bobrovnichii, G. S. (1982) Dispositivos de super alta pressão. 5. ed. Moscou: Znanie (em russo). 131 p.

Bobrovnichii, G. S., Osipov, O. S., Figueira, M. (2003). Some peculiarities of the diamond micro-powder sintering. *International Journal Refractory Metals & Hard Materials*, v 21, pp. 251-258.

Bobrovnichii, G. S. et al. (2006) Processos de síntese e sinterização de materiais superduros em novo sistema automatizado. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, 2 (4):52-57.

Borschiver, S. et al. (2005) Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. *Polímeros*, v.15, p. 245-248.

Brito, F. I. G. de, Medeiros, K. F., Lourenço, J. M. (2007) Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *Holos*, ano 23, v. 3, pp. 204-211.

Bundy, F. P. (1988) Ultra-high pressure apparatus. *Physics Reports, Amsterdam*, v. 167, n.3, p. 133-176, Sept.

Cabral, S. C. (2012) *Sinterização de compósitos superabrasivos no sistema TiB<sub>2</sub>-AlN assistido por altas pressões e altas temperaturas*. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Callister Jr., W. D. (2008) *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC. 705 p.

Campos, C. E. M. (2005). *Estudo das propriedades físicas de nanomateriais produzidos por síntese mecânica*. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis/SC.

Chagas, S. (2012) *Obtenção de compósitos a base de nitreto cúbico de boro com matriz de nitreto de silício para produção de ferramentas*. 247 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

- Chang, Q. S. et al. (2000) Preferential oxidation of diamond, p. 2196 - 2199.
- Chaves, M. L.; Chambel, L. (2003) *Diamante: a pedra, a gema, a lenda*. São Paulo: Oficina de Textos. 232 p.
- Chiaverini, V. (1992) *Metalurgia do pó: Técnicas*. 3ª Edição. São Paulo. Cap. 5, p.109-150.
- Chimelli, C. P. (2010) *Processamento, caracterização e propriedades do carbeto de silício (SiC) obtido por sinterização em fase líquida*. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro/RJ.
- Cristian Pantea *et al.* (2005) Kinetics of SiC formation during high P-T reaction between diamond and silicon. *Diamond & Related Materials*, v.14, p. 1611-1615.
- David, B. et al. (2002) Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: Evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry, p. 615 -618.
- Davis, P. R. (1996) An indicator system for saw grit, *IDR*, n.3, p.78-87.
- De Paoli, M. A. (2008) *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.
- Denari, G. B.; Cavalheiro, E. T. G. (Org.). (2012) *Princípios e aplicações de análise térmica: Material de apoio (curso teórico e prático)*. São Carlos: IQSC. 40 p.
- Ekimov, E. A., Suetin, N. V., Popovich, A. F. (2008) Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures. *Diamond & Related Materials*, v.17, p. 838-843.
- Errandonea, D. (2009) Más duro que el diamante. Com altas pressiones pueden conseguirse materiales sintéticos ultraduros com múltiples aplicaciones potenciales. *Investigacion y Ciencia*, p.74-80, diciembre.
- Esteves, A. C. C., Barros-Timmons, A., Trindade, T. (2004) Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, p. 798.



Evans, T. in: Fields J.E. (1979) (Ed.) The properties of diamond, *Academic Press*, London, p. 181.

Field, J.E., (1979). Properties of Diamond. *Academic Press*. London, p. 674.

Freitag, R., D. W. (1998) DOE/ORO 2076, Opportunities for advanced ceramics to meet the needs of the industries of the future for Oak Ridge National Laboratory.

Gacitua, W. E., Ballerini, A. A., Zhang, J. (2005) Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas Ciencia y Tecnología*, v. 7 (3), p.159-178.

Garcia, A. et al. (2000). *Ensaio de Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, p. 165-176.

German, R. M. (1990) Powder injection molding. Princeton, New Jersey: MPIF, p. 352-366.

German, R. M. (1998) Consolidation principles and process molding. In: ASM Handbook. Powder metal technologies and applications. *Materials Park*, OH. v.7, pp. 437-452.

Giffoni, Y.A. (2005) *Preparação de ligas Ti-Nb por processo de moagem de alta energia*. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Bioengenharia, Universidade do Vale do Paraíba -UNIVAP, São José dos Campos/SP.

Gomes, U. U. (1995) *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Editora Universitária da UFRN, Natal-RN.

Gordeev et al (2004) US patent, US6,709,747, March 23.

Gotoh, K., Masuda, H., Higashitani, K. (1997) Powder technology handbook. Second Edition. Marcel Dekker Inc. Nova York. *Journal Materials Research*. v. 17, n. 8, p. 2153-2160.

Gubernat, A.; Stobierski, L.; Labaj, P. (2007) Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, issues 2-3, p. 781-789.

Gubicza, J. et al. (2006) Microstructure of diamond–SiC nanocomposites by X-ray line profile analysis. *Diamond & Related Materials*, v. 15, p. 1452-6.

Hall, H. T. (1993) High pressure, high temperature, perspectives in *Journal Materials Research*. In: Hinnel, L., Harwood, J. J., Harris Jr., W. J. Office of Naval Research, Perspectives in *Materials Research*, p. 730-738.

Hanyaloglu, C., Aksakal, B., Bolton, J.D. (2001) Production and indentation analysis of WC/Fe–Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. *Materials Characterization*, 47: p. 315– 322.

Hareland, G. et al. (2007) Cutting efficiency of a single PDC cutter on hard rock. Petroleum Society - Canadian Institute of Mining, Metallurgy & Petroleum. In: 8th *Canadian International Petroleum Conference*. p. 1-11.

He, D., He, M., Kiminami, C. S. (2001) *Journal Materials Research*. 4, 910.

Horton, M. D., Pope, B. J., Hall, H. T., (1974). Sintered diamond. Diamond partner in Productivity Conference. Washington, 11-12, november, pp. 251-258.

Huebner, M. (2005) Material selection for mechanical seals, In: *Proceedings Of The Twenty – Second International Pump Users Symposium*, p.127-135.

Islam, N., Miyazaki, K. (2009) Nanotechnology innovation system: understanding hidden dynamics of nanoscience fusion trajectories, *Technological Forecasting & Social Change*, v.76, p. 128-140.

Janot, R.; Guérard, D. (2005). Ball milling in liquid media. Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ion batteries. Progress in *Materials Science*. v. 50, p. 1-92.

Johansson, S. (1988) *Micromechanical properties of silicon*. Thesis (, Uppasala University, Uppsala, Sweden.

Kanda, H., Sate, Y., Akaishi, M. (1982) Sintering behaviour of the diamond-cobalt system at high temperature and pressure. *Journal Materials Science and Engineering*, 17, n 3, pp. 193-198.

Kindlein, W.Jr. (1999) *Obtenção e caracterização de pó de diamante sintético por altas pressões*. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre/RS.

Koch, C. C. (1991) Processing of metals and alloys, v. 15 of *Materials Science and Technology - a comprehensive treatment*. Germany. p. 193-245.

Kubaski, E. T. (2010) *Efeito das variáveis de moagem e dos moinhos de alta energia sobre a síntese do composto intermetálico NiAl*. 219f. Tese (Doutorado). Curso de Engenharia Metalúrgica de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo/SP.

Lee, J. D. (1996) *Química Inorgânica não tão concisa*. 5. ed, Trad. Toma *et al.*, São Paulo: Edgard Blucher, p. 131-134.

Lee, W. E.; Reinforth, W. M. (1994) Ceramic microstructure property control by processing. London: *Chapman & Hall*, pp. 03-64.

Leta, F. R., Mendes, V.B., Mello, J. C. S. (2004) Medição de indentações de dureza com algoritmos de visão computacional e técnicas de decisão com incertezas. *ENGEVISTA*, Agosto v. 6, n. 2, p. 15-35.

Lisovsky, A. F., Graclieva, T. E., Kulakovsky, V. N. (1995). Composites and properties of (Ti,W)-WC-Co sintered carbides alloyed by MMI process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.13, p. 375-383.

Lu, L., Lai, M. O. (1998) Mechanical alloying. *Kluwer Academic Publishers*.

Mazur, L. P. (2012) *Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (l-ácido láctico) e diferentes argilas organofílicas*. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Fundação Educacional da Região de Joinville - FURJ, Joinville/SC.

Mackenzie, R. C. (1979) De calore: Prelude to thermal analysis. *Termochimica Acta*, v. 73, p. 251-306.

McKie, A. I. (2009) *Mechanical properties of cBN-Al composite materials dependence on grain size of cBN and binder content*. Thesis (Master) – Course of Science in Engineering, University of the Witwatersrand, Johannesburg.

Mehta, M. D. (2002) Nanoscience and nanotechnology: assessing the nature of innovation in these fields, *Bulletin of Science, Technology Society*, v. 22, p. 269-273.

Mhondiwa, A. (2009) A study on the sintering of fine-grained diamond-SiC composites. Master of Science in Engineering. University of the Witwatersrand. Johannesburg, South Africa.

Milauskas, M. K. (2009) *Composites-by-design: Metal matrix*. Disponível em: <<http://66.147.244.180/~carbonbo/compositesbydesign/processes/metal-matrix/>>. Acesso em: 18 out. 2013.

Minatti, J. L., Furlan, G. M. C., Rodrigues Jr, D. (2012) Obtenção e caracterização de pós de Ti-13Nb-13Zr por moagem de alta energia para aplicações biomédicas. In: VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, Atibaia-SP, Brasil.

Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. (2009) *Análise térmica de materiais*. 1 ed. São Paulo: Editora Artliber. 324 p.

Murty, B. S., Ranganathan, S. (1988) Novel material synthesis by mechanical alloying/milling. *Internacional Materials Reviews*, v. 43, p. 101-141.

Niu, XP. (1991) PhD thesis, Katholieke University, Leuven, Belgium.

Novikov, Levitas V. I., Shestakov, S. I. (1985) O estudo do estado de tensão-deformação e extremo dos elementos de força dos DAPs, *Jornal Materiais superduros*, p. 191-195.

Nunes, E. N. (2006) *Obtenção de material compósito diamantado via sinterização sob altas pressões e altas temperaturas no sistema diamante-silício*. 91f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes/RJ.

Oliveira, D. M. F. de. (2009) *Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli (álcool vinílico)*. 172f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR.

Osipov, A. S. et al. (2009) Rapid sintering of nano-diamond compacts. *Diamond & Related Materials*. p. 1061-1064.

Osipov, O., Bobrovnichii, G., Filgueira, M. (2003) Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado sólido do diamante. *Cerâmica*, v.49, p.151-157.

Park, J. S. et al. (2006) FIB and TEM studies of interface structure in diamond-SiC composites, *Journal Materials Science.*, v. 41, 4611-4616.

Peterson, K. E. (1982) Silicon as a mechanical material, *Proc. IEEE*, 70, pp. 420-457.

Qian, J. et al. (2001) *Journal Applied Physics*. v.90, p. 1632.

Qian, J. et al. (2002) High-pressure, high temperature sintering of diamond-SiC composites by ball-milled diamond-Si mixtures, *Journal of Materials Research*, v. 17, Issue 08/2002, pp 2153-2160.

Rahaman, M. N. (2008) *Sintering of Ceramics*. Boca Raton, United States. Ed. CRC Press, 388 p.

Ramalho, A. M. (2003) *Metodologia de seleção de materiais e tecnologia de fabricação de cápsulas deformáveis utilizadas nos processos de síntese/sinterização dos materiais superduros*. 242 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ

Randall, M. G. (1991) Fundamentals of sintering, *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, ASM International, Samuel J. Schneider (Technical Chairman), V.4, p. 260-269.

Rovani, P. R. (2010) *Estruturas tipo granada sob alta pressão e alta temperatura*. 93f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS.

Russel, J. B. (1994) *Química Geral*. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 621p.

Saint Gobain Ceramics (2008) Hexoloy SA silicon carbide - technical data, Form n.B-1045, 10/3 supercedes 1/03.

Sasso, M. (2008) *Sinterização reativa no sistema B-Ti em alta pressão*. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre/RS.

Schaffer, J. P. et al. (1999) *The science and design of engineering materials*, published by IRWIN [now McGraw-Hill], Chicago.

Shaffer, P. T. B (1998) *Engineering properties of carbides. Engineered Materials Handbook, Ceramic and Glasses*, v 4, p. 806-807.

Shulzhenko, A. et al. (2000) Production, structure, properties, the use of diamond nanopowders to strengthen a diamond–SiC composite materials. *Journal Superhard Materials*, v.22, p. 1-13.

Silva, C. E. R. (2008) *Processamento de concreto de silício ligado por reação*. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro/RJ.

Silveira, L. A. G.(2000) *Densidade relativa: 1ª Parte - conceito e determinação pelo método hidrostático*. Disponível em: <<http://www.joiabr.com.br/gem/0206.html>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

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*. 226 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Skury, A. L. D., Azevedo, M. G., Bobrovnichii, G. S. (2010) Effect of the carbon black nanopowder on the mechanical properties of B-Si-Cu-Diamond composite. In: *IX Brazilian MRS Meeting*, Ouro Preto. Proceedings IX Brazilian MRS Meeting, 2010. v. 1. p. A907-A907.

Soares, A. (2010) *Trabalho sobre um material compósito: O cermet*. Disponível em: <[http://www.notapositiva.com/pt/trbestbs/quimica/12\\_cermet.htm](http://www.notapositiva.com/pt/trbestbs/quimica/12_cermet.htm)>. Acesso em: 14 nov. 2013.

Sque, S. J. (2005) *A first-principles study on bulk and transfer doping of diamond*. 2005. 239 f. Thesis (Doctorate) - Course of Philosophy in Physics, University Of Exeter, England.

Suryanarayana, C. (2001) Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184.

Suryanarayana, C. (2011) Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 229-234.

Suryanarayana, C.; Al-Aqeeli, Nasser. (2013) Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, v. 58, p. 383-502.

Veprek, S. (2000) in: R. Riedl (Ed.), *Handbook of ceramic hard materials*, Wiley-VCH, Weinheim, p. 104.

Vilela, H.C.C. (2007) *Estudo do processo de obtenção de nanocompósitos via sinterização em altas pressões e altas temperaturas*. 52f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Villanueva, A. E. L. (2003) *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. 84f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre/RS.

Voronin, G. A. *et al.* (2003) Diamond-SiC nanocomposites sintered from a mixture of diamond and silicon nanopowders, *Diamond and Related Materials*, n.12, p.1477-1481.

Wang, Y. (2006) *Silicon carbide nanowires and composites obtained from carbon nanotubes*. Thesis (Doctorate) - Course of Philosophy in Physics, College of Science and Engineering Texas Christian University, Texas-TX, USA.

Wright, D. N., Wapler, H. (1986) Investigations and Prediction of Diamond Wear When Sawing, In: *Annals of the CIRP*, V.35. n.1, p. 239-244.

Yang, J., Hegbusi, O. J. (2000) Kinetics of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, n 31, pp. 617-625.

Yu, Hongchang, Li, Shangjie, Hu, Enliang (1994) Sintering of ultrafine diamond particles under high temperature and high pressure. *Diamond and Related Materials*, n 3, pp. 222-226.

Zaitsev, V. I. (1983) *Física da plasticidade de cristais comprimidos hidrostáticamente*. Ed. Naukova Dumka, Kiev, p. 186. (em russo).

Zhang, D. L. (2004) Processing of advanced material using high-energy mechanical milling, *Progress in Materials Science*, 49, p.537-560.