

**OBTENÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO DIAMANTADO VIA SINTERIZAÇÃO SOB  
ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS NO SISTEMA DIAMANTE-SILÍCIO**

**ELISA DO NASCIMENTO NUNES**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
MARÇO - 2006**



**OBTENÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO DIAMANTADO VIA SINTERIZAÇÃO SOB  
ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS NO SISTEMA DIAMANTE-SILÍCIO**

**ELISA DO NASCIMENTO NUNES**

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

**ORIENTADOR: PROF GUEROLD S. BOBROVNITCHII**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
MARÇO - 2006**

# OBTENÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO DIAMANTADO VIA SINTERIZAÇÃO SOB ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS NO SISTEMA DIAMANTE-SILÍCIO

## ELISA DO NASCIMENTO NUNES

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

Aprovada em

Comissão Examinadora:

---

Prof. Guerold S. Bobrovitchii (Ph.D.) - Presidente – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof. Dilson da Silva dos Santos (DSc.) – COPPE/UFRJ

---

Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva (Ph.D.) – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Lucia Diegues Skury (DSc.) – LAMAV/CCT/UENF

## AGRADECIMENTOS

Não foi uma tarefa muito fácil terminar essa dissertação e por isso é tão importante mostrar a minha gratidão às pessoas que me ajudaram, apoiaram ou simplesmente estavam dispostas a me ouvir nos momentos em que parecia que eu não conseguiria terminar essa tarefa.

Ao meu querido orientador Prof. Guerold Bobrovnitchii que além de me passar seus vastos conhecimentos científicos, ainda me fez crescer (tenha certeza que essa dissertação é para você...).

À CNPq pelo custeio aos meus estudos e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

À Prof. Ana Lúcia Diegues Skury pela enorme boa vontade em sempre me ajudar e pela sua amizade.

Ao Alan Monteiro Ramalho, responsável técnico dos dispositivos de altas pressões do setor de Materiais Superduros, pela realização dos experimentos de sinterização deste trabalho.

Ao Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva que foi de fundamental importância na realização das análises de R-X apresentadas.

Aos bolsistas Renan e Diego pelo bom humor, dedicação, boa vontade e disponibilidade durante a preparação e realização dos experimentos.

Ao ex-aluno de mestrado Ronaldo pelo material que serviu de base para essa dissertação.

As meninas da copa, Ivanilda e Jô, sempre dispostas a me dar carinho e me fazer rir...

Aos amigos da UENF: Giselle, Thereza, Rodolfo, Cristiane, Mônica pela amizade, pelo carinho, pela companhia...

Aos amigos de fora da UENF que sempre mostravam interesse em saber como estavam as coisas e sempre me pediam explicações sobre minhas pesquisas...

À minha família sempre presente e disposta a me dar à força que eu preciso para poder seguir em frente!

A Deus porque apesar de não ser uma pessoa muito religiosa, nos momentos mais difíceis eu rezava, me apegava a Ele e encontrava forças e coragem para continuar...

Muito Obrigada!!!!

## ÍNDICE

<b>Capítulo I</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
I.1	A importância dos Materiais Policristalinos Diamantados	1
I.2	Justificativa	2
<b>Capítulo II</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
II.1	Introdução	4
II.2	Propriedades do Diamante	6
II.2.1	Resistência ao Cisalhamento	9
II.2.2	Resistência à Compressão	10
II.2.3	Condutividade Térmica	12
II.2.4	Variação das Propriedades do Diamante sob Aquecimento	12
II.3	Propriedades do Silício	15
II.3.1	Propriedades do Carbetto de Silício (SiC)	17
II.4	Conceitos Gerais da Sinterização do Pó de Diamante	18
II.4.1	Sinterização de Pós de Diamante com Ligantes Via Metalurgia do Pó sob Pressão Atmosférica	19
II.4.2	Sinterização dos Materiais Compósitos Diamantados (MCD) sob Alta Pressão e Temperatura	20
II.4.2.1	Sinterização do Pó de Diamante sem Aglomerantes	20
II.4.2.2	Sinterização do Pó de Diamante com Aglomerantes sob Alta Pressão e Alta Temperatura	22
II.4.2.3	Sinterização do Pó de Diamante com Penetração de Aglomerante	25
II.4.3	Particularidades da Sinterização do Pó de Diamante com Silício	26
II.5	Objetivos	27
II.5.1	Objetivos Específicos	28
<b>Capítulo III</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>29</b>
III.1	Materiais e Equipamentos	29
III.1.1	Preparação da Célula de Reação	30
III.1.2	Preparação dos Discos de Grafite, Calcita, Silício Puro e Silício com Grafite	30
III.1.3	Montagem da Cápsula Deformável	32
III.1.4	Calibração da Pressão	32
III.1.5	Calibração da Temperatura	32
III.2	Parâmetros Utilizados no Processo de Sinterização	33
III.3	Execução do Processo de Sinterização	34

III.4	Investigação das Propriedades dos MCD's	35
III.4.1	Difração de Raios-X	35
III.4.2	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
III.4.3	Medição de Massa Específica	35
III.4.4	Ensaio de Desgaste	36
III.4.5	Ensaio de Compressão	37
III.4.6	Ensaio de Microdureza	37
<b>Capítulo IV</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>39</b>
<b>IV.A</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>39</b>
IV.A.1	Resultados para Calibração da Pressão e Temperatura	39
IV.A.1.1	Calibração da Pressão	39
IV.A.1.2	Calibração da Temperatura	40
IV.A.2	Características físico-mecânicas do MCD	40
IV.A.2.1	Análise de Difração de Raios-X	44
IV.A.2.2	Determinação da Massa Específica Aparente dos MCD's produzidos	46
IV.A.2.3	Teste de Compressão	47
IV.A.2.4	Teste de Microdureza	49
IV.A.2.5	Teste de Desgaste	49
IV.A.3	Interação entre os componentes da sinterização	53
<b>IV.B</b>	<b>DISCUSSÃO</b>	<b>63</b>
IV.B.1	Principais características físico-mecânicas do material compósito diamantado produzido	63
IV.B.2	Particularidades da formação do MCD "D-SiC" e o mecanismo de formação da estrutura dos grãos da fase ligante SiC	64
<b>Capítulo V</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>75</b>
<b>Capítulo VI</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>77</b>
<b>Capítulo VII</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>78</b>

## RESUMO

A presente dissertação propõe o estudo do processo de obtenção do Material Compósito Diamantado (MCD) via Sinterização sob Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Diamante-Silício para produção de insertos destinados à aplicação em ferramentas de corte utilizadas na indústria metal-mecânica e insertos aplicados na perfuração de poços de petróleo.

A realização do processo de sinterização garante a obtenção de insertos do material compósito diamantado “D-SiC” que apresentam alta estabilidade e elevadas propriedades mecânicas.

A inovação no processo de obtenção destes materiais consiste na formação do MCD com estrutura de esqueletos (carcaças) sob altas pressões (7-8 GPa) e altas temperaturas (1200°-1800°C). Há a formação do SiC e sua posterior infiltração dentro do esqueleto de diamante, formando assim esqueletos interpenetrados de SiC e diamante.

Propriedades mecânicas, como resistência e microdureza, do MCD produzido foram investigadas e os resultados dos ensaios realizados são apresentados a fim de investigar as propriedades mecânicas deste.

O MCD produzido apresenta porosidade inferior a 0,8%.

Os resultados dos testes de desgaste mostram que os MCD's obtidos por infiltração do SiC têm a resistência à desgaste compatível com as marcas comerciais do compósito diamantado.

**Palavras chave:** Sinterização, Alta Pressão e Alta Temperatura, Infiltração.



## ABSTRACT

To present dissertation it proposes the study of the process of obtaining of the Diamond Composite Material (MCD) Sintering under High Pressures and High Temperatures in the Diamond-Silicon system for production of having inserted destined to the application in cut tools used in the industry metal-mechanics and inserted applied in the perforation of oil wells

The accomplishment of the sintering process guarantees the obtaining of inserted of the diamond composite material "D-SiC" that present high stability and high mechanical properties.

The innovation in the process of obtaining of these materials consists of the formation of MCD with structure of skeletons (carcasses) under high pressures (7-8 GPa) and high temperatures (1200°-1800°C). There are the formation of SiC and their subsequent infiltration inside of the diamond skeleton, forming like this skeletons interpenetrados of SiC and diamond.

Mechanical properties, as resistance and microdureza, of produced MCD were investigated and the results of the accomplished rehearsals are presented in order to investigate the mechanical properties of this.

Produced MCD presents inferior porosity to 0,8%.

The results of the wear and tear tests show that MCD's obtained by infiltration of SiC have the resistance to it consumes compatible with the commercial marks of the diamond composite material.

**Keywords:** Sintering, High Pressure and High Temperature, Infiltration.

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO**

#### **I.1 – IMPORTÂNCIA DOS MATERIAIS POLICRISTALINOS DIAMANTADOS**

A classe dos materiais superduros (MSD) engloba vários tipos de materiais, geralmente, produzidos por altas pressões e altas temperaturas. Entre estes materiais destacam-se os materiais compósitos diamantados (MCD) e outros materiais policristalinos.

Materiais policristalinos superduros encontram amplo uso nas indústrias de mineração, na escavação de túneis para rodovias e ferrovias, poços de água, petróleo e gás e na indústria metal mecânica em operações de corte e usinagem.

Em particular, nos últimos anos tem-se observado que a manufatura de ferramentas de corte para perfuração de poços e as operações da indústria metal mecânica está fortemente relacionado com os MCD's.

Algumas dessas aplicações requerem materiais com alta resistência ao desgaste, que, em geral, requerem um alto investimento. Mesmo assim, estes materiais são capazes de promover uma grande economia durante o processo produtivo, pois diminuem significativamente a perda econômica ocasionada por paradas causadas pela falha do material e para troca de ferramenta (Larsson, 1999).

Em relação aos diamantes monocristalinos, os MCD's exibem algumas vantagens. Devido ao tipo de estrutura, onde os cristais estão randomicamente distribuídos e, conseqüentemente, ausência de planos de clivagem, os MCD's apresentam elevada resistência à abrasão e dureza próxima a do diamante monocristalino. Em termos de produção, os MCD's podem ser manufaturados em diversos formatos e tamanhos, sendo os mesmos limitados somente pelas dimensões da câmara de compressão do dispositivo de alta pressão e dos valores de pressão aplicada durante o processo de sinterização (Cutting Tool, 1990).

Uma das principais aplicações dos MCD's é na produção de insertos que podem ser aplicados em diversos tipos de ferramentas, principalmente em brocas de perfuração de poços de petróleo e gás. É importante ressaltar que a perfuração de poços de petróleo e gás é uma atividade crítica para o Brasil tendo em vista a sua auto-suficiência recém alcançada. Além disso, o crescente desenvolvimento da indústria metal mecânica, aliado ao aumento no consumo de ferramentas, vêm exigindo MCD's com propriedades cada vez mais específicas. Outro ponto a ser destacado refere-se ao fato de que não foi ainda desenvolvida no país a tecnologia para a produção desses tipos de ferramenta, resultando na completa dependência externa.

Nos últimos anos, publicações científicas apresentaram trabalhos mostrando as vantagens da aplicação do silício como material ligante para a produção de MCD's (Osipov et al, 2003). O emprego do silício possibilita a formação do MCD com elevada condutividade térmica.

O MCD a base de "diamante-SiC" atualmente atrai bastante atenção em função de sua efetividade na indústria metal-mecânica e no setor de perfuração para indústria de exploração de petróleo.

Assim, a presente dissertação propõe o estudo do processo de obtenção de MCD para a produção de insertos destinados à aplicação em ferramentas de corte utilizadas na indústria metal-mecânica e insertos aplicados na perfuração de poços de petróleo, através do método de infiltração dos pós de diamante pelo silício e suas ligas em condições de altas pressões e altas temperaturas.

## **I.2 – JUSTIFICATIVA**

Observa-se que a busca por um MCD com elevadas propriedades térmicas e mecânicas é um assunto ainda não completamente explorado e, portanto, passível de muitas investigações.

Devido aos severos parâmetros da perfuração de poços, como alta temperatura e carga dinâmica, nos últimos anos uma atenção especial vem sendo dada ao desenvolvimento de materiais policristalinos a base de diamante que possam oferecer tanto a alta dureza quanto a alta resistência térmica, ou seja, materiais capazes de assegurar suas propriedades físico-mecânicas mesmo sob a ação de altas temperaturas.

Para obtenção deste tipo de material, há a possibilidade da utilização do método de sinterização dos pós de diamante em dispositivos de alta pressão (DAP) com a adição de metais que formem carbetos.

Do ponto de vista das características cristalográficas e termomecânicas o material que mais se aproxima do diamante é o silício. O silício se cristaliza no sistema cúbico (assim como o diamante) e ao reagir com o carbono forma o carbeto de silício (SiC). Este material possui alta resistência à oxidação.

É cada vez mais crescente o interesse científico de pesquisar a influência das condições de sinterização do composto “D-SiC” (pressão, temperatura e tempo de aquecimento) sobre sua estrutura e propriedades físico-químicas.

Desta forma, tanto do ponto de vista tecnológico quanto científico, justifica-se a execução da presente dissertação, uma vez que a realização destes estudos permitirá desenvolver as bases de criação do processo tecnológico da sinterização do MCD “D-SiC” com a utilização de dispositivos de alta pressão tipo bigorna com concavidade toroidal e poderão ser produzidos insertos a base de diamante-silício (D-Si) com elevadas propriedades térmicas e mecânicas.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### II.1 – INTRODUÇÃO

As primeiras informações sobre obtenção de compósitos diamantados policristalinos produzidos via aplicação de altas pressões e altas temperaturas surgiram por volta das décadas de 60 e 70 do século passado (Evans, 1962; Pope, 1972). Após a sua obtenção em laboratório, estes materiais foram rapidamente industrializados, como elemento funcional na produção de ferramentas para trefilação de metais, bem como perfuração e corte de rochas. A particularidade principal que diferencia este material dos demais materiais compósitos é a presença de uma rede ou “esqueleto” de grãos de diamantes unidos por difusão (Akaishi, 1996; Voronin, 1995).

O grande potencial apresentado por esses materiais está relacionado com a estrutura rígida dos grãos diamantados consolidados. Os grãos que formam o esqueleto do material policristalino apresentam propriedades físicas e mecânicas únicas. A maneira como essas propriedades se apresentam está intrinsecamente relacionada com o grau de interligação entre os grãos de diamante e a sua localização. O estudo e a monitoração do processo de formação da estrutura do MCD abre possibilidade para o desenvolvimento de materiais que possuam a melhor combinação de propriedades como: dureza, condutividade térmica, resistência mecânica, resistência elétrica, etc, de acordo com sua área de aplicação.

Estas propriedades são significativamente influenciadas por diversos fatores, tais como: tipo de Dispositivo de Alta Pressão (DAP) e arranjo da Célula Reativa, assim como as propriedades das matérias-primas (diamantes e ligantes) e dos valores de pressão, tempo e temperatura do processo de sinterização dos materiais policristalinos.

Uma desvantagem apresentada pelos MCD's é a baixa resistência térmica. Sob aquecimento em temperaturas de 700-810°C observa-se uma significativa

diminuição das características térmicas básicas, devido à presença dos metais solventes do carbono na estrutura da camada diamantada (Cho, 1990). Por isso esses materiais são utilizados para pastilhas de corte que trabalham sob refrigeração.

Atualmente o problema do desenvolvimento dos MCD's continua atraindo um grande número de pesquisadores. As questões envolvidas com este problema são apresentadas em muitas publicações, entre as quais encontram-se muitas patentes (Dyer et al.1988; Ringwood, 1991). A análise desses trabalhos e a própria experiência dos pesquisadores da UENF mostra que existem boas perspectivas para sinterização de pó de diamante sob altas pressões, utilizando métodos alternativos e também mais vantajosos de preparação da célula reativa para obtenção destes materiais.

Os materiais policristalinos deste tipo são fabricados pelo método de infiltração dos pós de diamante pelo silício e suas ligas em condições de altas pressões e altas temperaturas. Este material compósito é formado pela infiltração do metal fundido (Si) dentro do esqueleto de grãos de diamantes já compactados sob altas pressões, formando outro esqueleto; um dentro do outro (Voronin, 1988). Esses esqueletos são formados pelo processo de deformação plástica dos grãos de diamante, infiltração do esqueleto de diamante pelo silício líquido e pela posterior formação do esqueleto de carbetto de silício (SiC).

Desta forma, a obtenção de conhecimentos relacionados com a regularidade do desenvolvimento destes processos permite maior controle sobre a estrutura e as propriedades do material compósito produzido.

Vale a pena ressaltar que o MCD a base de "diamante-SiC" Syndax (já encontrado no mercado) apresenta propriedades iguais ou superiores aos mono ou policristais de diamante. A tabela 1 mostra os valores das principais propriedades dos materiais diamantados: o material policristalino, o material monocristalino e o material compósito policristalino comercial Syndax-3 (Tomlison, 1985).

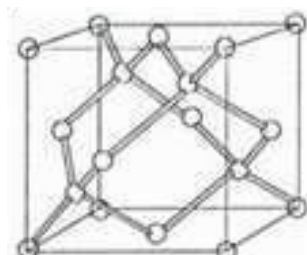
**Tabela 1** – Propriedades dos materiais a base de diamante

PROPRIEDADE	POLICRISTAL PURO	MONOCRISTAL	SYNDAX-3
DENSIDADE, g/cm <sup>3</sup>	3,43 ± 0,03	3,52	3,43
RESISTÊNCIA À FRATURA, Mpa <sup>m<sup>1/2</sup></sup>	–	3,4	6,89
DUREZA KNOOP, GPa	–	57-104	50
MÓDULO DE YOUNG, GPa	875 ± 33	1141	925
MÓDULO DE CISALHAMENTO, GPa	401 ± 16	553	428
COEFICIENTE DE POISON	0,09 ± 0,003	0,07	0,086
COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA, W/(m.k)	–	500-2000	120

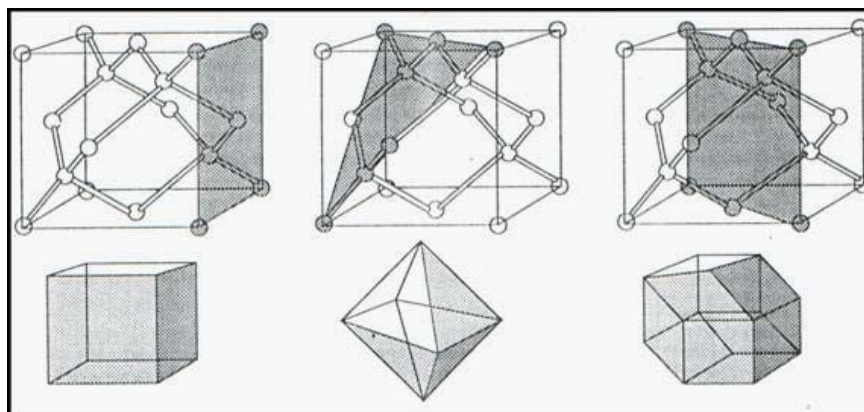
A experiência mundial cada dia mais vem mostrando que os policristais a base de “D-SiC” como o Syndax, podem ter suas propriedades mecânicas e térmicas melhoradas com a utilização do método de infiltração de fase líquida com formação de “esqueletos”.

## II.2 – PROPRIEDADES DO DIAMANTE

Como o diamante é o principal material constituinte do MCD é de grande importância à análise de suas propriedades e particularidades. O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono. Sua célula unitária é cúbica e contém oito átomos de carbono, sendo um átomo de carbono em cada vértice, três no centro de cada face e quatro em posições adicionais no interior, conforme pode ser observado na figura 1.

**Figura 1** – Célula unitária do diamante (Field, 1979).

O parâmetro de rede do diamante é igual a  $3,5676 \times 10^{-10}$  m. A distância mais curta entre dois átomos de carbono é  $1,54 \times 10^{-10}$  m. Na célula unitária do diamante podem ser definidos basicamente três planos, que apresentam uma determinada densidade atômica planar (Field, 1979). As faces mais comuns de um cristal de diamante são paralelas a um dos três tipos de planos na célula unitária. Os planos se dividem em cúbicos, octaédricos e dodecaédricos. Nos cúbicos há seis átomos, representando a própria face da célula unitária. Os planos octaédricos possuem oito átomos, estendendo-se da diagonal de uma face a um vértice oposto. Os planos dodecaédricos são diagonais da célula unitária, contendo doze átomos, dois para cada possível orientação do cubo (Kindlein, 1999). Na figura 2 estão apresentados os planos mais comuns do diamante.



**Figura 2** – Os planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e abaixo a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Kindlein, 1999).

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

O diamante é anisotrópico em relação à dureza, a resistência mecânica e ao desgaste, ou seja, 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.

Comparando-se as propriedades físicas e mecânicas do diamante com as de outros materiais usados em ferramentas, nota-se que os pontos “fracos” do diamante como material para ferramenta são sua relativamente baixa estabilidade térmica e sua grande afinidade com metais que formam carbetos (Kindlein, 1999). Algumas das propriedades do diamante estão listadas na tabela 2.



**Tabela 2 – Propriedades do diamante**

Propriedade	Valor	Referência
Massa específica	$3,47-3,556 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (depende da cor)	(Epifanov, 1971)
Dureza absoluta	$250,0 \text{ MN/m}^2$	(Epifanov, 1971)
Microdureza	$10,1 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$	(Kolomeyskaia, 1967)
Microdureza sob temperaturas (K) variáveis	$7,2 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$	(Novikov, 1981)
1073	$4,1 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$	
1273	$2,2 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$	
1473	$1,4 \times 10^4 \text{ MN/m}^2$	
1663		
Limite de resistência à compressão	$2,0 \times 10^3 \text{ MN/m}^2$ a $8,9 \times 10^3 \text{ MN/m}^2$	(Petrosian, 1962)
Coeficiente de compressão	$0,17$ a $0,22 \times 10^{-9} \text{ M}^2/\text{N}$	(Kolomeyskaia, 1967)
Resistência (limite) à flexão	$399 \text{ MN/m}^2$	(Petrosian, 1962)
Limite de resistência a cisalhamento	$8879 \text{ MN/m}^2$	(Nesmelov, 1964)
Módulo volumétrico	$441,45 \text{ MN/m}^2$	(Petrosian, 1962)
Módulo de elasticidade	$706,32$ a $912,33 \text{ GN/m}^2$	(Schvarskopf, 1961)
Módulo de compressibilidade	$5,5$ a $6,2 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{N}$	(Kolomeyskaia, 1967)
Resistência teórica de ruptura	$77500 \text{ MN/m}^2$	(Kolomeyskaia, 1967)
Adesão	No plano octaédrico atinge seu valor máximo e no plano rombododecaédrico seu valor é mínimo	(Kolomeyskaia, 1967)
Resistência à adesão	$390 \text{ GN/m}^2$	(Kolomeyskaia, 1967)
Energia mínima superficial específica do plano de adesão		(Nesmelov, 1964)
Para o plano octaédrico	$11,330 \text{ J/m}^2$	
Para o plano cúbico	$39,444 \text{ J/m}^2$	
Coeficiente de condutividade térmica	$146,5 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$	(Nesmelov, 1964)
Coeficiente de expansão térmica linear	$0,9$ a $1,4 \times 10^{-6} \text{ grau}^{-1}$	(Kolomeyskaia, 1967)
Temperatura de grafitização	Queima-se a $850^\circ-1000^\circ\text{C}$ exposto ao ar por um tempo prolongado. No jato de oxigênio queima-se a $720/-800^\circ\text{C}$	(Novikov, 1981)
Atividade química	Inerte	(American Inst. Physic, 1957)
Morfologia	Planos: octaedro, rombododecaedro, cubo, drusas, fragmentos, romboédrico.	(Novikov, 1981)

Algumas das principais propriedades mecânicas do diamante estão listadas a seguir.

### II.2.1 – RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

A resistência teórica do cisalhamento do cristal ideal de diamante pode ser explicada pelo teorema de Frenkel (khirt, 1971):

$$\sigma_{\text{teor}} = \mu B / 2\pi d$$

Onde:

$\mu$  – módulo de cisalhamento;

B – vetor de translação na direção do cisalhamento  $\langle 110 \rangle$

d – distância entre os planos.

A tabela 3 ilustra os valores de resistência teórica do diamante ao cisalhamento.

**Tabela 3** – Resistência teórica do diamante ao cisalhamento (Evans, 1962).

Plano de Cisalhamento	Direção do Cisalhamento	B x 10 <sup>8</sup> cm	d x 10 <sup>8</sup> cm	$\sigma_{\text{teor}}$ , GPa
{111}	$\langle 110 \rangle$	2,52	1,542	0,26 $\mu$ (114,4-163,8)
{110}	$\langle 110 \rangle$	2,52	1,260	0,316 $\mu$ (139,0-199,0)
{100}	$\langle 110 \rangle$	2,52	0,820	0,45 $\mu$ (198,0-283,5)

OBS:  $\mu_{\text{min}} = 440$  GPa e  $\mu_{\text{máx}} = 630$  GPa.

Estudos experimentais não confirmaram esses valores (Evans, 1962), mas destacaram que o sistema real de cisalhamento é  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . O valor máximo da tensão de cisalhamento foi de 8,7 GPa sob condições de atrito e 0,3 GPa sob torção. Este comportamento se deve à alta rigidez e à grande energia das ligações carbono-carbono. Os valores mais baixos são explicados pela significativa influência dos defeitos superficiais. Estes parâmetros são importantes para o processo de sinterização do pó de diamante, principalmente para a formação do “esqueleto”.

### II.2.2 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

As pequenas dimensões dos cristais de diamante, sua alta dureza e fragilidade, não permitem que sejam fabricadas de forma adequada amostras para a realização de testes de compressão. Devido à forma irregular e os defeitos

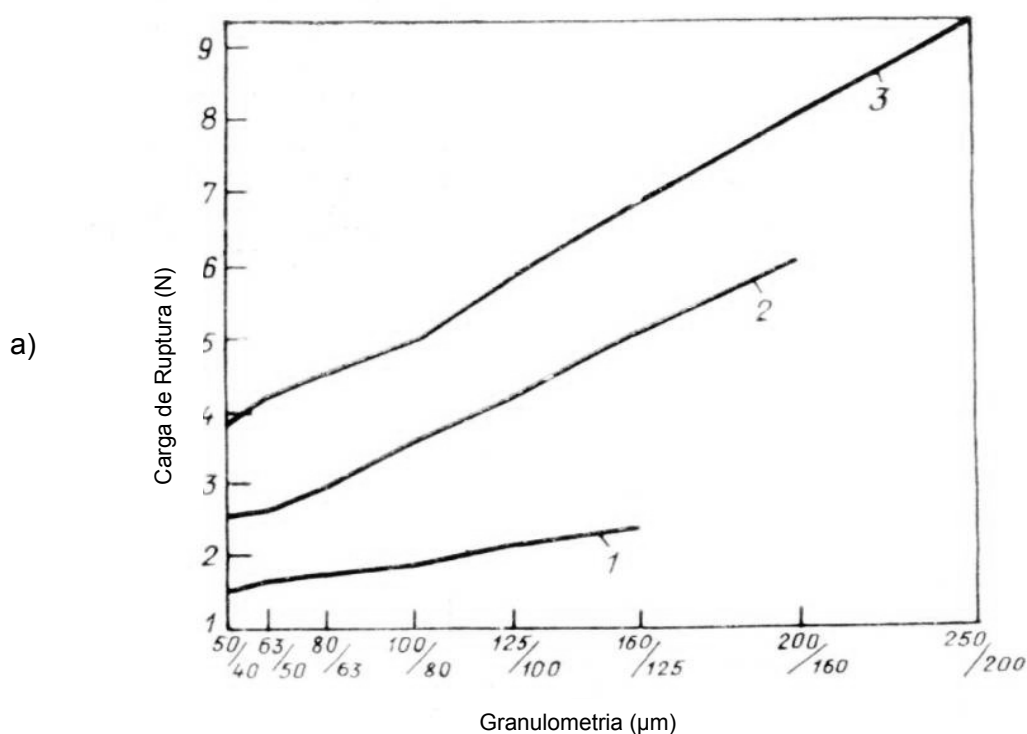
apresentados pelos cristais, conforme observado na tabela 4, os resultados obtidos são bastante diferenciados.

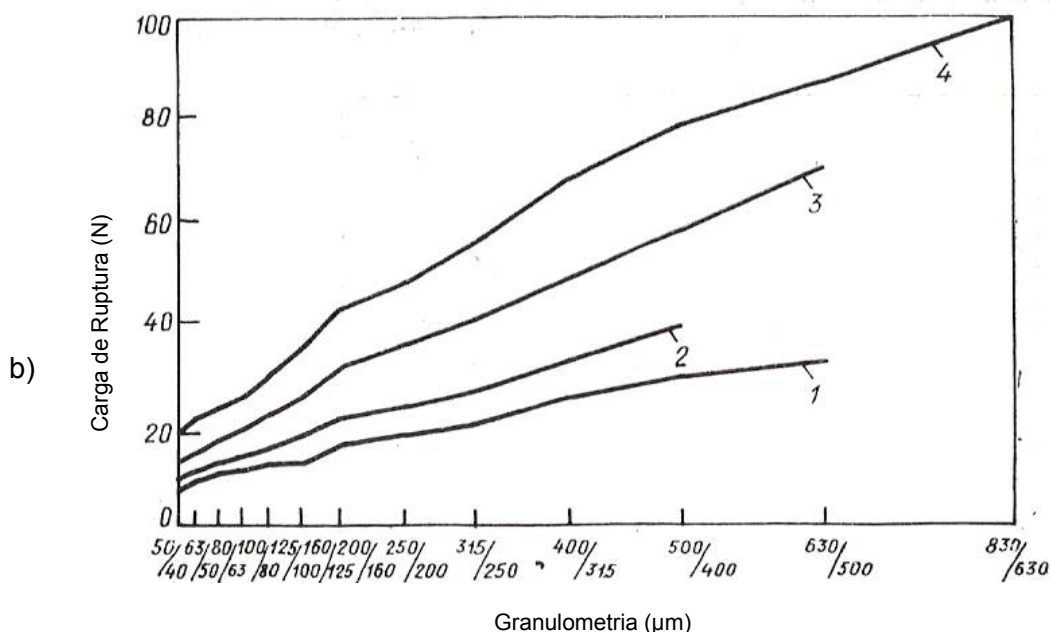
**Tabela 4** – Resultados dos testes de compressão

$\sigma$ , GPa	Condições dos Testes	Quantidade de amostras	Referência
12,9	Cilindro com diâmetro de 1,5mm e altura de 2,8mm em condições de pressão hidrostática 2,3 GPa	1	(Bridgman, 1952)
8,9	Octaedros perfeitos com dimensões de 2,5mm, massa de 0,2 quilates {111}	7	(Hall, 1966)
0,23-0,48	Diamantes técnicos com tamanho de 1,6-2,8mm	>600	(Malanhin, 1969)

A resistência do cristal depende de suas dimensões e da perfeição de sua estrutura. Em testes de compressão axial é difícil falar sobre o estado termo-deformável do cristal de diamante, o que dificulta a análise de sua destruição.

A figura 3 apresenta gráficos que mostram a relação existente entre as frações comerciais de diamantes sintéticos encontrados no mercado e sua resistência à compressão estática (Shulzhenko, 1971).





**Figura 3** – Índice de resistência à compressão estática das partículas de diamantes sintéticos encontrados comercialmente (1,2,3,4), a) Frágeis e b) Resistentes.

Os gráficos mostram que há uma dependência quase linear entre a resistência à compressão e a fração granulométrica dos cristais de diamantes, sejam estes mais frágeis ou mais resistentes.

### II.2.3 – CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O diamante é um excepcional condutor de calor. Sua condutividade é afetada pelo tipo e quantidade de impurezas presentes. Nas condições normais de temperatura e pressão, ela é de aproximadamente  $20 \text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  (para um diamante de alta pureza). Esta propriedade confere ao diamante um excelente comportamento frente ao choque térmico. Essa característica que impulsiona ainda mais o grande interesse do uso do diamante como ferramenta abrasiva e de corte, já que normalmente outros materiais duros utilizados para usinar apresentam problemas típicos de não resistência a variações bruscas de temperatura durante o corte. Além disso, o diamante apresenta baixa dilatação térmica, sendo seu coeficiente de expansão térmica, a temperatura ambiente, de  $1.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  (Kindlein, 1999).

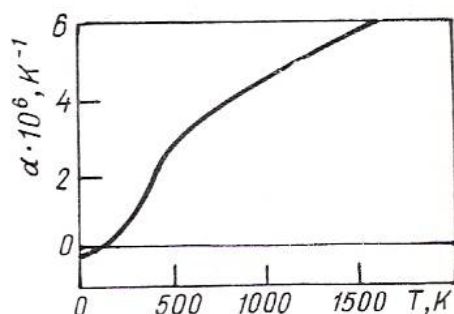
### II.2.4 – VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO DIAMANTE SOB AQUECIMENTO

A variação da temperatura exerce influência sobre as propriedades do diamante e por isso deve ser levada em consideração no desenvolvimento desta

dissertação. A tabela 5 e o gráfico mostrado na figura 4 ilustram a dependência existente entre o coeficiente de expansão térmica e a temperatura (Slack, 1975).

**Tabela 5** – Dependência entre o coeficiente de expansão térmica e a temperatura

Temperatura (K)	$\alpha \times 10^{-6}, K^{-1}$
300	1,00 – 1,05
400	1,79 – 1,8
500	2,53 – 2,70
600	3,09 – 3,17
800	3,81 – 3,83
1000	4,32 – 4,38
1200	4,93
1400	5,43

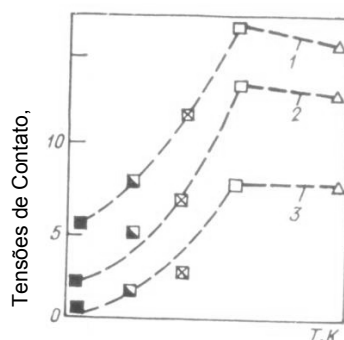


**Figura 4** – Dependência entre o coeficiente de expansão térmica e temperatura.

Com a elevação da temperatura ocorre o aumento do coeficiente de expansão térmica do diamante. Essa característica deve ser levada em consideração, pois a associação do diamante a materiais de diferentes coeficientes de expansão térmica pode levar a danificação dos cristais e a ineficiência da ferramenta.

O diamante começa a se degradar, reagindo com o oxigênio e liberando CO<sub>2</sub>, entre 500 a 700°C. A grafitação do diamante sintético pode ser favorecida pela presença de inclusões metálicas, provenientes do processo de síntese dos grãos (Kindlein, 1999). O processo de oxidação dos pós de diamante é dependente da sua granulometria. Por exemplo, este fenômeno ocorre sob temperaturas perto de 500°C para granulometria 20/14 μm sob 700°C para 63/50 μm e 800°C para 100/80 μm.

A figura 5 ilustra o comportamento da resistência dos cristais de diamante com o aumento da temperatura (Shulzhenko, 1971).



**Figura 5** – Dependência das tensões de contato de compressão com o aumento da temperatura, do diamante sintético com dimensões variáveis: 1- 50 $\mu$ m; 2- 100 $\mu$ m; 3- 400 $\mu$ m (os símbolos indicam o grau de defeito apresentado pelos cristais: □ - 2 a 3%; ⊠ - 9%; ⊞ - 12%; ■ - 15%).

A elevação da temperatura aumenta a resistência à compressão dos cristais de diamante. Depois de uma determinada temperatura a resistência dos cristais atinge um valor constante que independe do valor da tensão aplicada. Este comportamento pode ser explicado pela diminuição da fragilidade dos cristais.

Para o processo de purificação do pó de diamante (fusão alcalina) com granulometria entre 80/65 e 100/80  $\mu$ m é necessária a manutenção da temperatura em valores acima de 850°C, por um determinado intervalo de tempo. Essa experiência mostrou que os grãos menores sofreram oxidação e foram os primeiros a serem queimados. Com isso, a concentração da fração principal aumenta aproximadamente entre 15-20% [Voronin, 1988].

A mudança na morfologia dos microcristais de diamante como resultado do aquecimento leva à alteração de sua resistência. Na maioria dos casos o grafite (proveniente da grafitização) é orientado em relação à rede do diamante. Os grãos escuros indicam um processo de grafitização mais intenso. Os cristais não perfeitos apresentam trincas e dentro deles observa-se o aparecimento do grafite policristalino.

A tabela 6 indica a perda da resistência (em termos percentuais) em relação à temperatura e o tempo de exposição dos cristais de diamante.

**Tabela 6** – A influência da temperatura de aquecimento (no ar) sobre a resistência do pó de diamante 200/160  $\mu\text{m}$

Temperatura (T) °C	Tempo (t), min	Perda da Resistência (%)
1000	15	5
	60	10
1100	120	20
	15	10
1100	60	23
	120	40
1200	15	20
	60	48
1400	15	62

Nota-se que durante o aquecimento dos pós de diamante ocorrem mudanças em sua superfície (Vishnevsky, 1971).

É interessante observar a perda da resistência do pó de diamante durante o aquecimento e em contato com os pós metálicos. Dependendo da pressão aplicada e da plasticidade do metal da matriz é possível obter variações na porosidade final e no grau de distribuição do pó de diamante.

Na análise dos resultados sobre a variação da resistência dos pós de diamante depois do aquecimento, foi observado que a mudança da resistência é diferente para cada parte do diamante. Essa variação é de cerca de 43%. Tal variação explica-se pela instabilidade dos parâmetros da síntese e pelo tratamento químico sofrido pelos produtos da síntese.

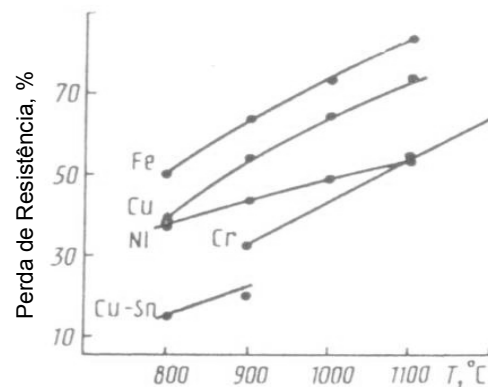
O estado final da estrutura do compacto e também a natureza do metal da matriz influenciam a resistência do pó de diamante e a perda dos cristais no processo de tratamento termo-mecânico ou termo-bárico.

O gráfico 6 mostra que quanto maior a temperatura menor a resistência dos metais em contato com o diamante e conseqüentemente menor a resistência do conjunto metal-diamante (Verestshagin, 1991).

É necessário ressaltar que durante a interação do diamante com o metal formando carbetos as perdas do diamante são significativamente menores, o que pode ser explicado pela formação da camada de carbetos na fronteira diamante-metal o que dificulta a dissolução do diamante.

Conclui-se que é necessário levar em conta estas observações durante a escolha do metal-matriz, dos parâmetros de sinterização (principalmente o tempo de duração do processo) e do tipo de arranjo da célula reativa. Além disso, existem

algumas particularidades da compactação das partículas de diamante e do metal que exercem influência sobre o processo.

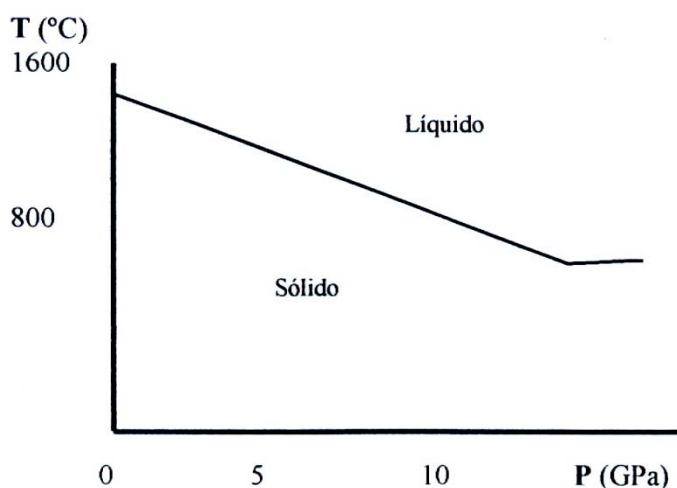


**Figura 6** – Relação entre a temperatura e a resistência mecânica dos metais

### II.3 – PROPRIEDADES DO SILÍCIO

O silício (Si) é um elemento com aspecto metálico, cinza-azulado, muito quebradiço e leve (densidade  $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$ ), funde a  $1414^\circ\text{C}$ , forma vários derivados, e possui rede cristalina análoga à do diamante. Possui propriedades intermediárias entre as do carbono e o do germânio. É um elemento relativamente inerte e resistente a ação da maioria dos ácidos. O silício transmite mais de 95% dos comprimentos de onda das radiações infravermelhas (Wikipedia, 2005).

Sob pressão normal, o silício tem estrutura do diamante com parâmetro de rede,  $a = 0,357 \text{ nm}$ . A sua temperatura de fusão diminui sob pressão no intervalo de  $10^{-4} \text{ GPa}$  até  $11,5 \text{ GPa}$  de  $1415^\circ\text{C}$  até  $730^\circ\text{C}$ , como pode ser observado na figura 7 (Tonkov, 1998).



**Figura 7** - Diagrama do Silício (Si) – Pressão X Temperatura.



Em porcentagem em peso, o silício representa mais da quarta parte da crosta terrestre, é o segundo elemento mais abundante perdendo apenas para o oxigênio. Aparece na argila, no feldspato, no granito, no quartzo e na areia, normalmente na forma de dióxido de silício (também conhecido como sílica) e silicatos (compostos contendo silício, oxigênio e metais). O silício é o principal componente do vidro, cimento, cerâmica e da maioria dos componentes semicondutores.

O silício tem um interesse muito especial na indústria eletrônica e microeletrônica, como material básico para a produção de chips para transistores, pilhas solares e, em diversas variedades de circuitos eletrônicos (Wikipedia, 2005).

Algumas das propriedades do silício estão listadas na tabela 7.

**Tabela 7** – Propriedades do Silício

Propriedade	Valor
Massa específica	2,33 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão	1414°C
Calor de fusão	50,2 KJ/mol
Coefficiente de expansão térmica	2,8 x 10 <sup>-5</sup> (1/°C)
Resistividade elétrica	~10 <sup>5</sup> 10 <sup>-6</sup> Ωm
Condutividade térmica	150 W/(m.°C)
Calor específico	712 J/(Kg.°C)
Módulo de elasticidade	47 GPa
Estrutura cristalina	CFC

### II.3.1 – PROPRIEDADES DO CARBETO DE SILÍCIO (SiC)

O carбето de silício ou carborundum (ou carborundo) apresenta fórmula molecular SiC. É bastante duro e abrasivo, sendo por isso utilizado na produção de rebolos e discos de corte. É também empregado na blindagem de sistemas aeronáuticos e aeroespaciais e para produção de cerâmicas sintéticas (Wikipedia, 2005).

A forma mais simples do SiC apresenta a estrutura do diamante na qual átomos de carbono alternados são substituídos por átomos de silício. Esta estrutura cúbica é chamada de β. As outras estruturas (ortorrômbica e hexagonal) são chamadas α. 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).

Na estrutura do SiC todo carbono é circundado tetraedralmente por 4 átomos de silício e vice-versa. A diferença na simetria do cristal de SiC aumenta a partir das diferentes maneiras como as camadas hexagonais são empilhadas uma em cima da outra (Shaffer, 1998).

O SiC é bem conhecido devido a suas aplicações como material refratário. Este material possui excelente condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica. A associação dessas duas propriedades lhe confere resistência ao choque térmico. Sua condutividade térmica é bastante afetada pela presença de impurezas dissolvidas na estrutura cristalina. Enquanto a condutividade térmica para SiC de alta pureza é de 490 W/mK na prática os valores não passam de 100 W/mK, devido as impurezas adicionadas durante o processo de sinterização (Shaffer, 1998).

O SiC sinterizado é um dos mais resistentes materiais cerâmicos. Essa propriedade é limitada pela presença de falhas, aglomerados cristalinos, porosidade e etc.

A dureza do SiC é uma propriedade que garante a sua comercialização. Esta propriedade do SiC varia de acordo com a direção cristalográfica. Este material possui grande abrasividade. O SiC apresenta fratura em forma de concha que o torna extremamente efetivo em operações que requeiram remoção de material (Shaffer, 1998).

#### **II.4 – CONCEITOS GERAIS DA SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE**

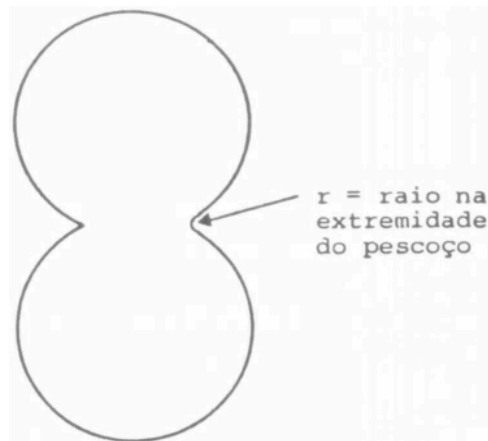
Como é conhecido, o processo de sinterização, em geral, consiste no aquecimento das partículas, em temperaturas elevadas, porém abaixo do ponto de fusão do material em questão, sob condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera. Como resultado, as partículas ligam-se entre si e o material adquire as características desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica (Chiaverine, 1992).

Teoricamente, a força motriz para a sinterização é a redução da energia livre do sistema, que se manifesta devido à redução da área superficial por meio da diminuição da curvatura superficial das partículas. A energia superficial por unidade

de volume é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula; deste modo, um tamanho de partícula menor aumenta a força motriz, o que acelera o processo de densificação.

Pode-se dizer que no estágio inicial do processo de sinterização, ocorre transporte de material. O mecanismo mais importante de transporte de material é o fluxo de difusão. Essa difusão ocorre nas posições em que há um contato íntimo entre as partículas adjacentes. Essa ligação inicial confere um elevado grau de coesão entre as partículas (Chiaverine, 1992).

Em consequência dessa ligação inicial, formam-se pescoços entre as partículas, representado na figura 8.



**Figura 8** – Formação de pescoço em consequência da ligação inicial entre as partículas.

A estrutura porosa se mostra aberta e completamente interconectada. A força motriz para este estágio é o gradiente de curvatura no pescoço. À medida que a ligação entre as partículas cresce, sua microestrutura se altera.

O crescimento dos pescoços corresponde ao segundo estágio da sinterização e significa um maior grau de ligação da massa sob sinterização. Embora esse crescimento exija o transporte de material no interior da massa sob sinterização, não ocorre qualquer decréscimo na quantidade de poros, ou seja, não se verifica qualquer contração do material. À medida que prossegue a sinterização, novos pescoços se formam. O crescimento dos pescoços também resulta no crescimento do contorno de grão inicial (Chiaverine, 1992).

O terceiro estágio da sinterização corresponde ao fechamento dos canais que interligam os poros. Isto significa uma mudança apreciável na natureza da massa sinterizada e a formação de poros isolados. Uma das causas desse fechamento de

canais é o crescimento do pescoço; mas também a contração dos poros leva a esse fechamento (Chiaverine, 1992).

O estágio de arredondamento dos poros pode ser considerado uma consequência natural do crescimento do pescoço. Com o processo de contração, os poros tornam-se instáveis e entram em colapso transformando-se em poros esféricos. Este arredondamento é promovido em temperaturas de sinterização elevadas.

O estágio de contração dos poros ou densificação 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).

A utilização de altas pressões para a compactação de pós reside no fato de que pressões baixas não causam o fluxo plástico das partículas e sabe-se que a deformação plástica é fundamental para se ter uma compactação altamente efetiva e a eliminação dos macrodefeitos iniciais, como poros. Sabe-se também que a velocidade de compressão diminui com o tempo, por isso, para que o processo seja efetivo, é necessária a aplicação de uma pressão suficientemente alta para garantir a passagem de todo volume do material para o estado plástico (De Vries, 1975).

Como não ocorre o processo de difusão entre os cristais de diamante tratados sob baixas pressões e devido à sua baixa resistência térmica, estes devem ser tratados em condições especiais.

#### **II.4.1 – SINTERIZAÇÃO DE PÓS DE DIAMANTE COM LIGANTES VIA METALURGIA DO PÓ SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

Os pós de diamante podem ser sinterizados via metalurgia do pó sob pressão atmosférica formando os materiais compósitos diamantados (MCD).

Este processo de sinterização é determinado pelos fenômenos que ocorrem nos contornos de grão do diamante. A mobilidade dos átomos na superfície, as transições de fase nos contornos dos cristais, as reações químicas nos sólidos: tudo influencia a sinterização.

A mobilidade superficial dos átomos de carbono é muito alta, podendo ser formados aglomerados duros a partir de pós de diamante altamente dispersos.

Durante a sinterização dos pós, ocorre a difusão de impurezas (ex: metais usados durante a síntese) para a superfície dos grãos de diamante. Esse processo de difusão ocorrerá se o potencial químico do átomo de impureza localizado no interior for maior do que o potencial químico da superfície do grão de diamante. A altas temperaturas o tempo de sinterização dos policristais é diretamente proporcional ao tempo de difusão dos átomos de impurezas.

As propriedades dos materiais policristalinos obtidos a partir do processo de sinterização dependem do tamanho de partícula inicial dos pós de diamante. Pós com diferentes granulometrias têm distintas áreas superficiais, o que afeta o processo de sinterização. A porosidade dos micropós de diamante diminui com o aumento do tamanho de partícula (Fedoseev, 1978).

#### **II.4.2 – SINTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS DIAMANTADOS (MCD) SOB ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA**

De acordo com informações publicadas os compósitos diamantados (MCD's) podem ser sinterizados em condições de altas pressões e altas temperaturas através dos seguintes métodos (Akaishi, 1978):

- Sinterização do pó de diamante sem aglomerantes;
- Sinterização da mistura: pó de diamante e aglomerante;
- Sinterização do pó de diamante com infiltração simultânea do aglomerante fundido sob alta pressão.

##### **II.4.2.1-SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE SEM AGLOMERANTES**

Normalmente são requeridas pressões da ordem de 8,5 GPa e temperaturas de 2000°C para se sinterizar o diamante sem o auxílio de aditivos.

Os processos de formação da estrutura do diamante policristalino são complicados e dependem não só das propriedades dos pós iniciais (pureza, etc) como também dos parâmetros de processamento e da geração das condições de alta pressão e alta temperatura (Bobrovitchii, 2003).

Reconhece-se mundialmente que a deformação plástica das partículas de diamante desempenha o papel mais importante no processo de compactação dos pós de diamante (Fedoseev, 1978).

Para se entender o complexo processo de formação da estrutura do diamante policristalino é necessário conhecimento sobre o processo de formação de pescoço

entre as partículas, o crescimento do contorno de grão e a descrição da distribuição da pressão e da temperatura durante todo o processo de compactação (Bobrovnitchii, 2003).

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 em dois agravantes: a remoção dos poros entre os grãos é limitada e a superfície dos grãos adjacentes aos poros é grafitizada.

As principais etapas da formação da estrutura diamantada sem o auxílio de aglomerantes são:

- Rearranjo e adaptação das partículas umas às outras sob ação inicial da pressão no estado sólido: o diamante não exibe plasticidade considerável, sendo bastante frágil.

- À medida que a pressão aumenta, ocorre quebra de algumas partículas, formando assim novas superfícies com energia superficial elevada. Neste primeiro estágio as partículas de diamante são compactadas sob pressão a frio, o que ocasiona trituração das mesmas. A fragmentação decorrente do processo de trituração diminui o tamanho das partículas numa escala que pode variar de 2 a 10 vezes (Field, 1979);

- Com a pressão de compactação a frio (7-8 GPa), entre as partículas de diamante pode ocorrer deformação plástica (pressão local pode superar o valor de 130 GPa).

- Foi comprovado experimentalmente que, apesar de apresentar um comportamento frágil a temperatura ambiente, sob temperaturas na faixa de 900° a 1000°C e pressões variando de 6 a 10 GPa, é possível deformar plasticamente o diamante. Portanto, sob a ação de temperaturas elevadas, observa-se sinais de plasticidade nos cristais de diamante (De Vries, 1975). Sob a ação simultânea da pressão e temperatura ocorre a diminuição da porosidade, difusão entre os grãos (devido ao aumento da deformação plástica), grafitização parcial da superfície dos poros e recristalização do grafite formado nos poros (isso ocorre quando o tempo de sinterização é elevado).

Esta etapa é responsável pelo final da densificação. Ocorre quando um esqueleto sólido contínuo já está formado no material. A taxa de densificação neste estágio é bem menor se comparado com os outros visto que é controlada pela contração do esqueleto.

A aplicação de alta pressão por si só não produz policristal com resistência mecânica elevada. A elevação da temperatura permite o aumento da densidade das amostras policristalinas até valores superiores a  $3,2 \text{ g/cm}^3$ . No intervalo de temperatura de  $1000^\circ$  a  $1600^\circ\text{C}$ , faixa em que se promove a sinterização, ocorre a redução da quantidade de poros decorrente da deformação plástica, surgindo assim um esqueleto diamantado de elevada dureza.

Sob temperaturas superiores a  $1300^\circ\text{C}$ , supostamente ocorrem dois processos competitivos: sinterização das partículas e recristalização das partículas grafitizadas.

Na faixa de temperatura de  $1600^\circ$  a  $2200^\circ\text{C}$ , as propriedades físicas e mecânicas dos policristais são melhoradas através do aumento da resistência, em decorrência da significativa diminuição da porosidade (Akaishi, 1979).

#### **II.4.2.2-SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE COM AGLOMERANTES SOB ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA**

O modo pelo qual o diamante e o aglomerante interagem, tem grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias de produção de compósitos diamantados. Estes processos de interação são classificados como:

- Formação da camada de carbetto 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.

Os materiais mais interessantes para se produzir o policristal diamantado são aqueles que promovem forte aderência entre os reagentes. Em geral, os materiais que promovem as ligações mais fortes são os metais produtores de carbetos (Kanda, 1982).

Para se atingir um alto nível de propriedades físicas e mecânicas do compósito de diamante, o aglomerante deve suprir os seguintes fatores:

- Possuir forte ligação com o diamante nas condições do processo de sinterização;
- Possuir propriedades mecânicas elevadas;
- Possuir propriedades físicas e mecânicas com alguns valores próximos aos do diamante (como coeficiente de expansão térmica e coeficiente de compressão).

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 (Chiaverine, 1992).

O processo de sinterização em fase líquida pode ser explicado de acordo com uma seqüência de fases.

Na fase inicial ocorre o rearranjo e a acomodação entre as partículas de diamante e do pó metálico com a quebra dos diamantes frágeis.

Na fase intermediária ocorre a deformação plástica do pó metálico entre as partículas de diamante sob temperatura ambiente.

Já na fase principal, estão envolvidos processos como: fusão do pó metálico, processo de solução-reprecipitação e sinterização no estado sólido. O processo de sinterização em fase líquida começa quando o primeiro líquido é formado. A formação desse líquido e seu subsequente espalhamento através da estrutura está associado com a mudança dimensional ocorrida com o rearranjo das partículas.

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 capacidade que um material tem de molhar o outro é chamada de molhabilidade e é expressa em termos do ângulo de contato. Este ângulo de contato é definido como a ângulo formado entre a fase líquida e a superfície do substrato. A figura 9 representa as condições de molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida.



**Figura 9** – Condições de molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida (Gomes, 1995).

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 depois desta 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.

#### **II.4.2.3 – SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE COM INFILTRAÇÃO DE AGLOMERANTE**

Neste método de produção 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 do 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 (Horton, 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.

Os principais estágios deste processo podem ser subdivididos da seguinte forma:

- 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;
- Reação entre a fase líquida e o diamante.

O requisito mais relevante para que este processo ocorra 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 (Horton, 1974).

#### **II.4.3 – PARTICULARIDADES DA SINTERIZAÇÃO DO PÓ DE DIAMANTE COM SILÍCIO**

A sinterização dos materiais diamantados envolve a reação do silício com o carbono (diamante) para formação do carbeto de silício (SiC). Neste processo ocorre simultaneamente a infiltração do silício líquido e a sua reação com o carbono para a formação do SiC. 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, 2000).

A técnica de infiltração de silício a altas pressões e altas temperaturas 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 (Yu, 1994). Depois da infiltração do silício no pó de diamante, uma matriz de carbeto de silício é formada pela reação entre o diamante e o silício (Voronin, 2003), mudando a superfície do diamante.

Mas há um porém: o método de infiltração possui 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 carбето de silício. Este efeito torna-se muito mais pronunciado com a diminuição do tamanho dos cristais de diamante (Voronin, 2003).

Também foi notado que o processo de fabricação em série produz 72-74% de pastilhas com ausência de defeitos originados por tensões residuais.

## **II.5 – OBJETIVOS**

A revisão bibliográfica permite dizer que o fator principal que determina a resistência dos MCD's é a distribuição homogênea dos elementos na estrutura do compósito "D-SiC".

A análise dos resultados publicados mostra que para obtenção do material policristalino termoresistente a base de diamante é necessário se realizar estudos sobre as regularidades do processo de sinterização em fase líquida no sistema "D-Si".

O estudo das particularidades da formação da estrutura do compósito está ligado com a pesquisa da cinética do processo de infiltração dos pós de diamante pelo Si e a posterior formação do SiC sob altas pressões e a determinação da dependência entre a estrutura e as propriedades do compósito obtido.

Desta maneira, pode-se formular o objetivo principal deste trabalho da seguinte maneira: estudar a cinética de formação do compósito "D-SiC" formando fora da massa de diamante compactada o SiC líquido em condições de altas pressões e altas temperaturas com posterior infiltração deste na estrutura diamantada e avaliar este método de produção do ponto de vista da estrutura e das propriedades básicas do MCD.

### **II.5.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudar as regularidades da sinterização de micropós de diamante sob altas pressões e altas temperaturas, na presença de Si;
- Estudar das particularidades do processo de penetração do Si no conjunto de grãos de diamante em condições de altas pressões e temperaturas;

- Produzir o MCD “D-SiC” com diâmetro de 3-4mm e altura 2-3mm, com propriedades semelhantes aos melhores MCD’s, de mesma composição, à disposição no mercado;
- Caracterizar a estrutura e as propriedades do MCD “D-SiC” produzido;
- Estudo do desgaste do MCD utilizando disco abrasivo de carborundum.

## CAPÍTULO III

### METODOLOGIA

#### III.1– MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Para a execução da presente dissertação foram utilizados os materiais e os equipamentos listados a seguir.

##### **Materiais utilizados:**

- Silício de granulometria 265  $\mu\text{m}$ , com 99,96% de pureza, fornecido pelo Instituto de Materiais Super-Duros (Ucrânia);
- Pós de diamantes com granulometrias 40/28  $\mu\text{m}$  e 14/10  $\mu\text{m}$ , produzidos na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF);
- Grafite em pó de origem russa;
- Grafite de eletrodo em barra de origem russa;
- Calcita proveniente de Pádua/RJ;
- Termopar Cromel-alumel tipo K (Ni + 10%Cr)/(Ni + 2%Al + 2%Mn + 1%Si);
- Metais sensores PbSe e Bi.

##### **Dispositivos e Equipamentos:**

- Matrizes para compactação (tamanhos variáveis);
- Dispositivo de alta pressão do tipo bigorna toroidal com concavidade de diâmetro de 13,5 mm;
- Prensa de força de 20 toneladas, marca DAN-PRENSE;
- Prensa hidráulica especial de força de 630 toneladas, modelo DO138B utilizada para execução dos processos de sinterização;
- Máquina de ensaios mecânicos INSTRON, modelo 5582;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);
- Forno com temperatura até 1400°C, marca Quimis;
- Durômetro PMT-3-PUC;
- Máquina retífica, marca Mello;

- Multímetro Digital, marca Minipa ET-2907;
- Balança, marca Gehaka, modelo BG 440;
- Balança analítica, marca Scaltec
- Paquímetro, marca Western;
- Placa aquecedora, marca Quimis.

### III.1.1 – PREPARAÇÃO DA CÉLULA DE REAÇÃO

Como matéria-prima para preparar a mistura reativa foram utilizados pós de diamante com diferentes granulometrias (40/28 e 14/10  $\mu\text{m}$ ), produzidos no Setor de Materiais Superduros (SMSD) do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) do Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). Juntamente com o pó de diamante foram colocados dentro da cápsula deformável discos de Si puro, Si com grafite, grafite e calcita. Além da mistura, a célula de reação é constituída por:

- Meio comprimível, constituído por um sólido correspondente a uma cápsula feita de calcita;
- Aquecedor de grafite em forma de bucha;
- Duas tampas de grafite com altura de 1,0 mm cada;
- Duas tampas cerâmicas (calcita,  $\text{CaCO}_3$ ), com altura de 1,3 mm cada;
- Uma tampa de grafite+Si com 1,5 mm de altura;
- Uma tampa de Si puro com 1,0 mm de altura.

### III.1.2 – PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE GRAFITE, CALCITA, SILÍCIO PURO E SILÍCIO COM GRAFITE

Para a preparação dos discos de grafite e calcita foram seguidos os seguintes passos:

- Foram pesadas individualmente as quantidades de grafite e calcita para a preparação de discos com 1,0 e 1,3mm de altura ( $\pm 0,02\text{mm}$ ), respectivamente;
- Depois de pesadas as quantidades individuais foram colocadas em uma matriz de aço e submetidas a uma força de compactação de 1,0 tonelada, na prensa de 20 toneladas de força, marca Dan-Presse;

- Após um período de 3 a 5s de compressão, retirou-se o disco compactado e com o auxílio de um paquímetro, fez-se a certificação de que o disco produzido apresentava a altura desejada (1,0 ou 1,3mm).

Foram produzidos discos de silício puro, de acordo com as seguintes etapas:

- Foi preparado álcool polivinílico para ser adicionado manualmente ao silício em pó (15% em peso);
- Foram pesadas quantidades individuais do pó de silício para a preparação de discos com 1,0 mm de altura;
- Depois de pesadas as quantidades individuais foram misturadas ao álcool polivinílico, colocadas em uma matriz de aço e submetidas a uma força de compactação de 1,0 tonelada, na prensa de 20 toneladas de força, marca Dan-Preense;
- Após um período de 3 a 5s de compressão, retirou-se o disco compactado e com o auxílio de um paquímetro, fez-se a certificação de que o disco produzido apresentava a altura desejada (1,0 mm);

Depois de conformados os discos de silício com álcool polivinílico foram para o forno na temperatura de 80°C por um período de 1 hora para que o álcool pudesse ser evaporado do disco.

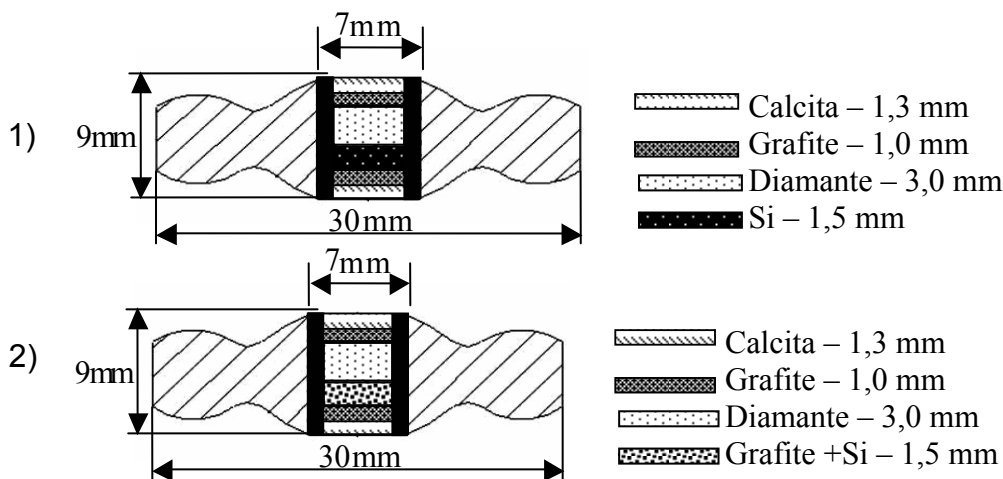
Foram produzidos discos de silício com grafite na proporção 1:1, de acordo com as seguintes etapas:

- Preparou-se manualmente uma mistura do silício em pó, grafite e cânfora (5% em peso);
- Foram pesadas quantidades individuais desta mistura para a preparação de discos com 1,5 mm de altura;
- Depois de pesadas as quantidades individuais foram colocadas em uma matriz de aço e submetidas a uma força de compactação de 1,0 tonelada, na prensa de 20 toneladas de força, marca Dan-Preense;
- Após um período de 3 a 5s de compressão, retirou-se o disco compactado e com o auxílio de um paquímetro, fez-se a certificação de que o disco produzido apresentava a altura desejada (1,5 mm);
- Depois de conformados os discos de silício com grafite foram para o forno na temperatura de 80°C por um período de 1 hora para que a cânfora pudesse ser evaporada da mistura.



### III.1.3– MONTAGEM DA CÁPSULA DEFORMÁVEL

Os esquemas de montagem das cápsulas deformáveis estão apresentados na figura 10:



**Figura 10-** Células de reação com cápsula deformável: 1) Arranjo a – Disco de Si puro em contato com a massa do pó de diamante; 2) Arranjo b – Disco de Grafite + Si em contato com a massa do pó de diamante.

### III.1.4– CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

Devido à impossibilidade da medição direta da alta pressão dentro da câmara de compressão, o DAP foi calibrado em função da pressão do cilindro principal da prensa.

Como sensores da medição da pressão foram utilizados o elemento Bi e o composto PbSe que têm mudança significativa da resistência elétrica sob pressões ( $P_2$ ) determinadas, o que serviu como parâmetro de calibração.

Registrando os momentos da mudança da resistividade em função da pressão no cilindro principal da prensa ( $P_1$ ), foram construídas as curvas de calibração,  $P_2 = f(P_1)$  para cada célula reativa (Ramalho, 2003).

### III.1.5 - Calibração da temperatura

É difícil realizar a medição da temperatura na célula reativa em cada experimento, por este motivo a avaliação da temperatura foi feita por gráfico de calibração que envolve a corrente elétrica do aquecimento e a temperatura do centro da célula reativa.

A calibração da temperatura foi efetuada através de termopar cromel-alumel tipo K, inserido diametralmente na cápsula deformável de forma que a junta quente do mesmo se posicione no centro da mistura reativa. Desta forma é feita a correlação entre a voltagem aplicada durante o aquecimento e a temperatura no interior da câmara de alta pressão indicada pelo termopar. O conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar está apresentado na figura 11. Registrando-se o valor da corrente parcial até se obter a temperatura de 1200°C, foi então determinada a correlação entre temperatura e corrente elétrica. A precisão da calibração é de  $\pm 50^\circ\text{C}$  (Skury, 2001).



**Figura 11** – Conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar pronto para a execução da calibração da temperatura.

### III.2 – Parâmetros utilizados no processo de sinterização

Foram realizados 35 ciclos de sinterização e para a execução do processo em altas pressões e altas temperaturas foram utilizados os parâmetros listados na tabela abaixo.

**Tabela 8** – Valores de pressão, temperatura e tempo utilizados no processo de sinterização

Tipo de Arranjo da Célula de Reação	Índice das Amostras	Granulometria dos diamantes ( $\mu\text{m}$ )	Parâmetros de Sinterização		
			P (GPa)	T ( $^\circ\text{C}$ )	t (s)
a	1C	40/28	5	1450	10
a	2C	40/28	5	1200	20
a	3C	40/28	5	1450	30
a	4C	40/28	5	1200	20
a	5C	40/28	5	1450	20
b	1A	40/28	6	1400	20
b	2A	40/28	6	1400	20
b	3A	40/28	6	1400	20
b	4A	40/28	6	1400	20

b	5A	40/28	6	1400	20
b	6A	40/28	6	1400	20
b	7A	40/28	6	1800	30
b	8A	40/28	6	1800	30
b	9A	40/28	6	1800	30
b	10A	40/28	7,7	1600	20
b	11A	40/28	7,7	1600	20
b	12A	40/28	7,7	1600	20
b	13A	40/28	7,7	1800	30
b	14A	40/28	7,7	1800	30
b	15A	40/28	7,7	1800	30
b	1B	14/10	6	1400	20
b	2B	14/10	6	1400	20
b	3B	14/10	6	1400	20
b	4B	14/10	6	1800	20
b	5B	14/10	7,7	1800	30
b	6B	14/10	7,7	1600	20
b	7B	14/10	6	1800	30
b	8B	14/10	6	1800	30
b	9B	14/10	6	1800	30
b	10B	14/10	7,7	1800	30
b	11B	14/10	7,7	1800	30
b	12B	14/10	7,7	1600	20
b	13B	14/10	7,7	1600	20
b	14B	14/10	6	1800	20
b	15B	14/10	6	1800	20

### III.3 – Execução do Processo de Sinterização

Após a montagem da cápsula deformável e as etapas de calibração da pressão e temperatura, o processo de sinterização da mistura reativa ocorre segundo o seguinte procedimento:

1. A cápsula montada com a célula de reação é posicionada no dispositivo de alta pressão (DAP);
2. O DAP montado é instalado no interior da prensa;
3. Aumenta-se a pressão até o valor pré-estabelecido;
4. Ao se atingir o patamar de pressão, aciona-se o sistema de aquecimento e eleva-se a temperatura no interior da câmara de alta pressão até o valor desejado;
5. As condições de pressão e temperatura foram mantidas por tempos pré-determinados;
6. Ao fim do tratamento em alta pressão e alta temperatura o sistema de aquecimento é desligado e em seguida diminui-se a pressão até a pressão

ambiente. O DAP é então aberto e a amostra é retirada para a realização das etapas de limpeza e caracterização.

### **III.4 – Investigação das Propriedades dos MCD's**

Para a investigação das fases formadas pelos componentes dos MCD's produzidos foi usada a técnica de difração de raios-x (R-X) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já para a investigação das propriedades e do comportamento mecânico dos compósitos produzidos foram realizados ensaios de desgaste, ensaio de compressão e de microdureza.

#### **III.4.1 – Difração de Raios-x (R-X)**

A técnica de difração de R-X foi utilizada com o intuito de investigar a formação dos compostos durante o processo de sinterização.

As amostras sinterizadas foram moídas manualmente com o auxílio de um almofariz. Depois de reduzidas a pó foram depositadas em lâminas de vidro e submetidas à análise.

#### **III.4.2 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise de microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo analisar a microestrutura dos compactos, ou seja, os detalhes morfológicos dos materiais, variando as escalas de observação.

Equipamento:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Zeiss, modelo DSM 962;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol modelo JSM 6460LV operando a 20KV.

As amostras sinterizadas foram colocadas nos suportes específicos para análise de MEV com o auxílio de uma pinça e fixadas com fita adesiva de carbono.

#### **III.4.3 – Medição de Massa Específica**

Foram utilizados os seguintes equipamentos para a medição da massa específica:

- Balança analítica, marca Scaltec;
- Pinça de aço inox;
- Vidro de relógio com diâmetro de 5 cm;

- Cestinha de inox para pesagem da amostra submersa;
- Placa aquecedora.

Procedimento:

Pesou-se o compacto seco (PS). Colocou-se o compacto em água fervente por uma hora e depois se fez à pesagem (PU). Em seguida, pesou-se o mesmo, com o auxílio de uma cestinha de inox e o vidro de relógio submerso em água (Pi).

Cálculo da Massa Específica:

$$MEA = \frac{PS}{PU - Pi}$$

Onde:

ME = massa específica da amostra;

PS = peso da amostra seca;

PU = peso da amostra saturada em água;

Pi = peso da amostra imersa em água.

#### III.4.4 – Ensaio de desgaste

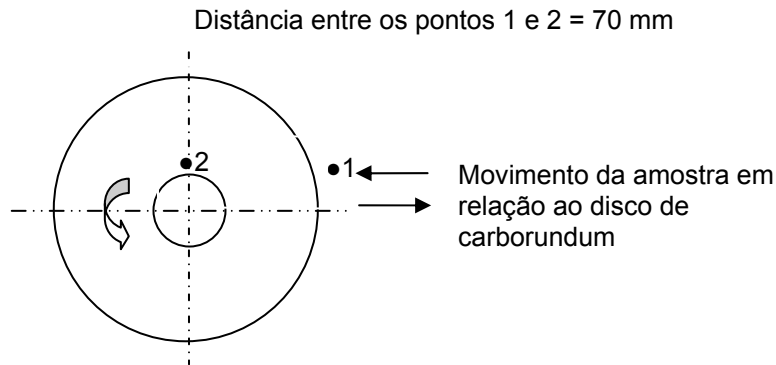
Foram utilizados os seguintes equipamentos para a realização deste ensaio:

- Máquina retífica, marca MELLO;
- Rebolo de carbeto de silício (carborundum);
- Balança Analítica, marca Scaltec.

Procedimento:

As amostras foram pesadas antes do início dos testes. Depois de pesadas as amostras foram fixadas no suporte da máquina perpendicularmente à superfície do disco de carborundum.

O teste foi realizado da seguinte maneira: (o ponto 1 fora do contato corresponde a 0,02 mm de avanço) a amostra se move tangencialmente do ponto 1 até o ponto 2 (distância entre os pontos: 70mm) e depois retorna ao ponto 1 (movimento de vai e vem). Esse movimento foi repetido por 10 vezes, correspondendo a um avanço de 0,2mm. Depois de cada ciclo de 10 repetições as amostras eram retiradas do suporte e pesadas na balança analítica. Para cada amostra foram realizadas em média quatro pesagens. A figura 12 representa esquematicamente os pontos de contato 1 e 2 no disco de carborundum.



**Figura 12** – Descrição esquemática do teste de desgaste.

Os resultados obtidos neste teste foram comparados com os resultados do teste em uma pastilha de Syndax 3 (marca encontrada no mercado).

#### III.4.5 – Ensaio de compressão

Para a realização do ensaio de compressão foi utilizada a máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5582.

Neste ensaio é registrada 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 de tração é calculada pela fórmula:

$$\sigma_{tr} = \frac{2F}{dh}$$

Onde:

$\sigma$  – Tensão de tração, N/m<sup>2</sup>;

F – Força aplicada, N;

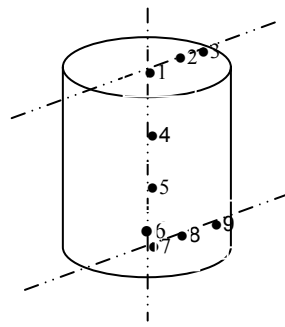
d – Diâmetro da amostra, m;

h – Altura da amostra, m.

#### III.4.6 – Ensaio de Microdureza

Este ensaio consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície do corpo de prova pela aplicação da força com uma ponta de penetração.

As amostras foram submetidas ao teste de microdureza Knoop com carga de 4,9 N. Foram realizadas medições em nove pontos diferentes da superfície das amostras.



Distância entre os pontos  
de medição= 0,8 mm

**Figura 13** – Pontos da amostra onde foram realizadas as medidas de microdureza.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

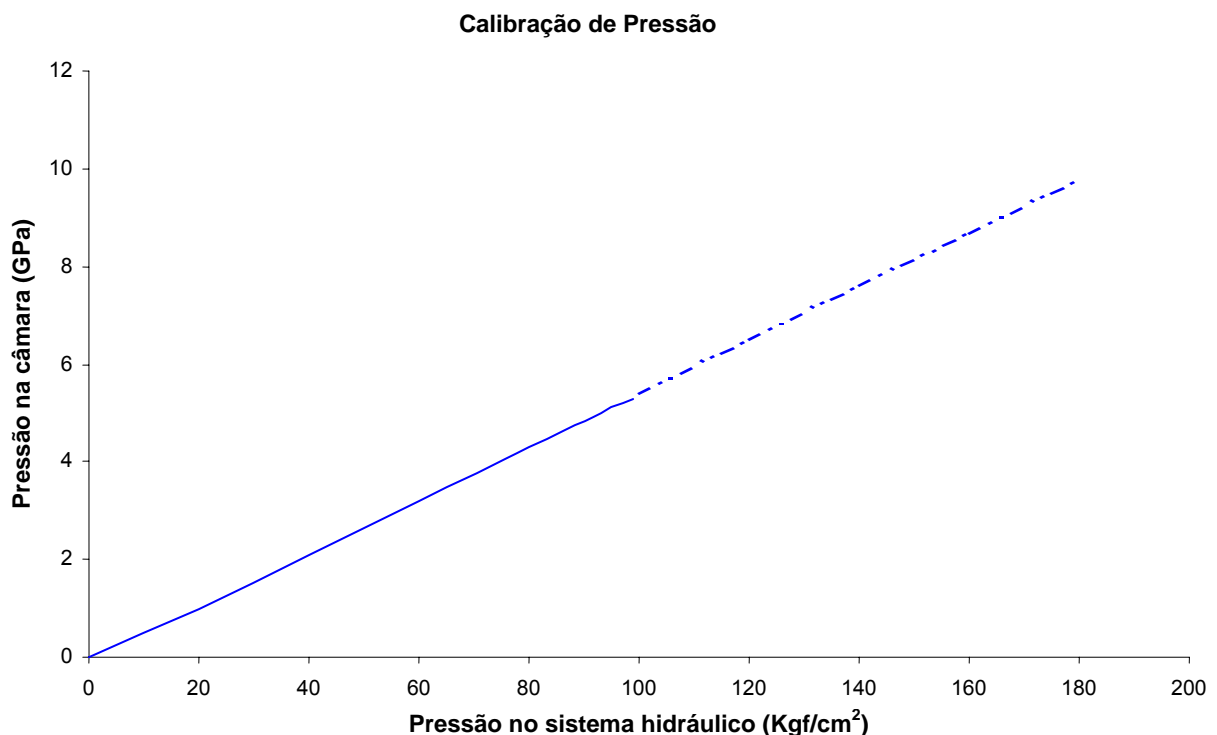
No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção e caracterização dos compactos de diamantes produzidos através do processo de sinterização com aglomerante via altas pressões e altas temperaturas.

#### IV.A – RESULTADOS

##### IV.A.1 – CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO E TEMPERATURA

##### IV.A.1.1 – CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

Na figura 13 está apresentado o gráfico obtido para a calibração da pressão do DAP utilizado no presente estudo.



**Figura 13** – Curva de calibração da pressão.

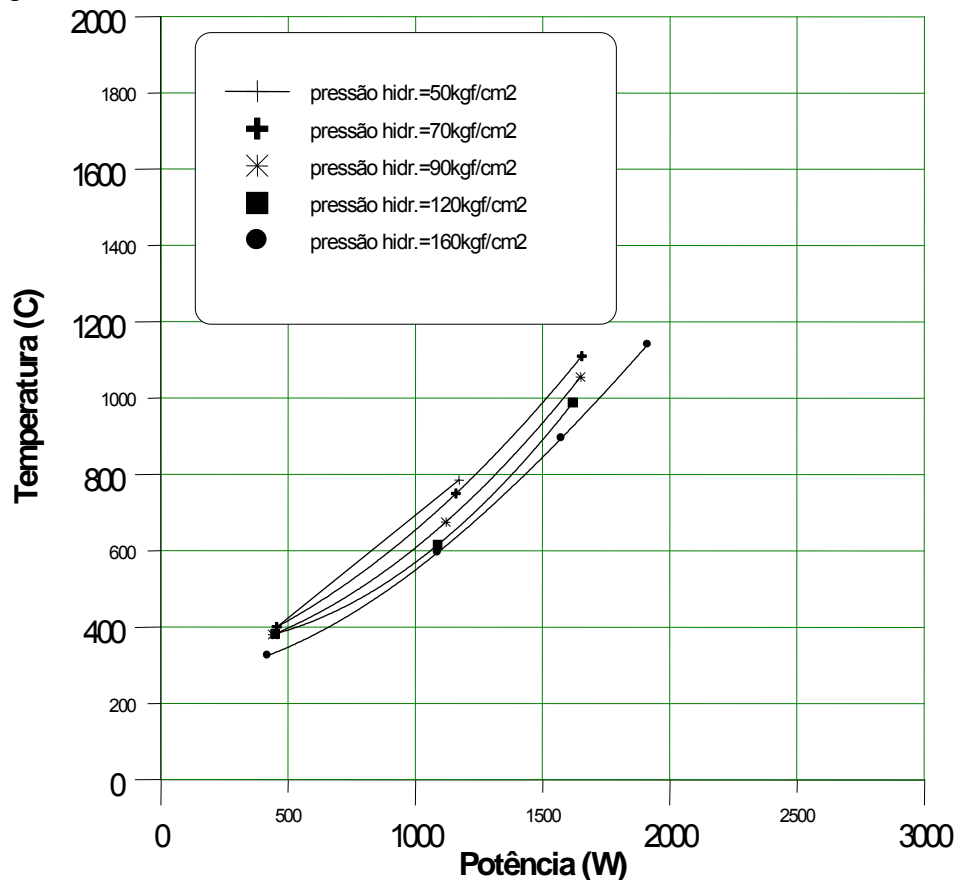
Como pode ser visto há uma dependência linear entre o valor da pressão ( $P_1$ ) no cilindro principal da prensa e da pressão na câmara de compressão ( $P_2$ ) do DAP (Dispositivo de Alta Pressão). Para determinação dos valores de pressão no cilindro principal do sistema hidráulico basta indicar os valores de pressão requeridos na



câmara de compressão do DAP e calcular de acordo com a função  $P_2 = f(P_1)$ , sendo  $P_2 = 1/20P_1$ . A região pontilhada do gráfico ilustra os valores de pressão calculados a partir da relação citada.

#### IV.A.1.2 – CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

Após obtenção da correlação entre a potência elétrica aplicada durante o aquecimento e a temperatura no interior da câmara de alta pressão indicada pelo termopar, foram obtidas as curvas de calibração da temperatura para pressões variáveis, figura 14.



**Figura 14** – Curva de calibração da temperatura em função da potência aplicada.

#### IV.A.2 – CARACTERÍSTICAS DO MCD OBTIDO

Como dito anteriormente, os MCD's têm ampla aplicação na indústria de mineração, na escavação de túneis para rodovias e ferrovias, poços de água, petróleo e gás e na indústria metal mecânica nas operações de corte e usinagem. Entre os MCD's destaca-se o material compósito à base de "Diamante-SiC" formado durante a sinterização do pó de diamante com silício em condições de altas pressões e temperaturas (Brookes, 1997).

De acordo com os parâmetros já indicados na metodologia foi realizada a sinterização das amostras. A tabela 9 apresenta os parâmetros de sinterização e as observações visuais das amostras após o ciclo de sinterização.

**Tabela 9** – Parâmetros utilizados no processo de sinterização e observações visuais das amostras após o processo.

Tipo de Arranjo da Célula de Reação	Índice das Amostras	Granulometria dos diamantes ( $\mu\text{m}$ )	Parâmetros de Sinterização			Observações visuais feitas após o processo de sinterização
			P (GPa)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t (s)	
A	1C	40/28	5	1450	10	1
A	2C	40/28	5	1200	20	2
A	3C	40/28	5	1450	30	3
A	4C	40/28	5	1200	20	4
A	5C	40/28	5	1450	20	5
B	1A	40/28	6	1400	20	6
B	2A	40/28	6	1400	20	7
B	3A*	40/28	6	1400	20	8
B	4A	40/28	6	1400	20	9
B	5A	40/28	6	1400	20	10
B	6A	40/28	6	1400	20	11
B	7A	40/28	6	1800	30	12
B	8A	40/28	6	1800	30	13
B	9A*	40/28	6	1800	30	14
B	10A*	40/28	7,7	1600	20	15
B	11A	40/28	7,7	1600	20	16
B	12A*	40/28	7,7	1600	20	17
B	13A*	40/28	7,7	1800	30	18
B	14A	40/28	7,7	1800	30	19
B	15A	40/28	7,7	1800	30	20
B	1B	14/10	6	1400	20	21
B	2B	14/10	6	1400	20	22
B	3B	14/10	6	1400	20	23
B	4B	14/10	6	1800	20	24
B	5B	14/10	7,7	1800	30	25
B	6B	14/10	7,7	1600	20	26
B	7B*	14/10	6	1800	30	27
B	8B	14/10	6	1800	30	28
B	9B*	14/10	6	1800	30	29
B	10B	14/10	7,7	1800	30	30
B	11B	14/10	7,7	1800	30	31
B	12B	14/10	7,7	1600	20	32
B	13B	14/10	7,7	1600	20	33
B	14B	14/10	6	1800	20	34
B	15B	14/10	6	1800	20	35

OBS: 1)As células sombreadas indicam as amostras analisadas;  
2) (\*) indica as amostras retificadas.

Observações visuais:

- 1 – A amostra quebrou ao meio (altura), formando uma concavidade na parte superior e uma forma cônica na parte inferior. Os diamantes se concentraram na parte inferior. A amostra apresentou baixa resistência;
- 2 – A amostra quebrou na metade da altura formando um cone na parte superior. A parte inferior apresentou conjuntos separados de partículas de diamante;
- 3 – A amostra quebrou a um terço da sua altura formando uma concavidade na parte superior;
- 4 – A amostra obtida apresentou deslocamentos da parte superior em relação a parte inferior. A parte superior se apresentou mais rígida;
- 5 – A amostra quebrou num plano com inclinação de 40-45° em relação ao eixo vertical;
- 6 – A amostra quebrou na metade de sua altura devido a formação de região de estricção;
- 7 – A amostra quebrou na metade da sua altura devido a formação de pescoço de estricção e com deslizamento de uma parte em relação a outra;
- 8 – A amostra se apresentou de forma inteiriça com topos inclinados ~10° em relação ao eixo vertical;
- 9 – A amostra apresentou formação de pescoço de estricção de ~ 3,1mm (diâmetro do cilindro obtido= 4,1mm);
- 10 – A amostra apresentou formação de pescoço de estricção de ~ 3,0mm;
- 11 – A amostra apresentou formação de pescoço de estricção de ~3,2mm;
- 12 – A amostra apresentou forma cilíndrica coberta por uma camada de grafite com espessura de 0,2-0,25mm;
- 13 – A amostra apresentou a forma cilíndrica com topo côncavo coberto com grafite;
- 14 – A amostra apresentou forma cilíndrica com topo coberto com SiC;
- 15 – A amostra apresentou forma cilíndrica com topo convexo;
- 16 – A amostra apresentou forma cilíndrica com trincas no sentido diametral na parte inferior da amostra;
- 17 – A amostra apresentou forma cilíndrica com topo coberto com SiC;
- 18 – A amostra apresentou forma cilíndrica perfeita coberta por uma camada de grafite de 0,1-0,2mm de espessura;
- 19 – A amostra apresentou trincas na direção transversal perto dos topos;

- 
- 20 – A amostra apresentou forma cilíndrica com trincas próximas a um dos topos;
- 21 – A amostra apresentou forma côncava com trincas na metade da altura;
- 22 – A amostra apresentou forma côncava com trincas axiais na superfície lateral;
- 23 – A amostra apresentou forma côncava com trincas axiais na superfície lateral;
- 24 – A amostra se apresentou em pedaços, sendo o maior deles com 2,5mm;
- 25 – A amostra inteira com um dos topos cobertos com uma camada de Si de 0,5mm de espessura;
- 26 – A amostra apresentou forma cilíndrica com trincas próximas a metade da sua altura;
- 27 – A amostra apresentou forma cilíndrica com topos côncavos;
- 28 – A amostra apresentou forma cilíndrica com pequenas trincas em toda a altura;
- 29 – Amostra inteira sem defeitos visuais;
- 30 – Amostra inteira com trinca na metade de sua altura;
- 31 – A amostra apresentou forma cilíndrica e trincas;
- 32 – A amostra apresentou forma cilíndrica e quebrou na metade da sua altura;
- 33 – A amostra apresentou trincas em toda sua altura;
- 34 – A amostra quebrou em 3 partes;
- 35 – A amostra quebrou em 3 partes, sendo que a parte inferior se separou em pedaços menores.

Através da análise desses resultados pode se fazer uma análise prévia sobre a efetividade do processo de sinterização do MCD a base de “D-SiC”. Apesar da obtenção de 3 amostras inteiriças usando o arranjo *a* com  $P= 7,7\text{GPa}$  e  $T= 1800^{\circ}\text{C}$ , conclui-se que a utilização do disco de Si puro não é eficiente na obtenção de MCD's de qualidade.

Os melhores resultados dos experimentos foram obtidos no caso de pressão acima de 6,0 GPa e temperaturas acima de  $1600^{\circ}\text{C}$  com duração do processo de 30s. Após a retirada dos aglomerados sinterizados do DAP, os restos de grafite foram retirados das amostras através de ataque químico e retífica.

Na figura 15 é apresentado o aspecto das amostras inteiriças após o processo de retífica.



**Figura 15** – Amostras após o processo de retífica.

#### IV.A.2.1 – DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE DOS MCD'S PRODUZIDOS

A massa específica aparente dos MCD's produzidos foi calculada pelo método do peso hidrostático. A tabela 10 apresenta os valores da massa específica aparente dos MCD's produzidos.

**Tabela 10** – Massa específica das amostras sinterizadas.

Amostras	7Bb	10Ab	3Ab	9Ab	13Ab	9Bb	12Ab	Syndax-3
Massa Específica Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,21	3,24	3,28	3,35	3,43	3,45	3,49	3,43

Através do método do peso hidrostático é possível também medir, em termos percentuais, a porosidade e absorção de água. As medições realizadas mostraram que os MCD's não apresentam porosidade aberta nem absorção de água.

Os maiores valores de massa específica foram obtidos sob parâmetros de pressão acima de 6 GPa e temperaturas acima de 1600°C. Pode se notar que foram obtidos valores iguais ou até mesmo superiores ao Syndax-3 (marca encontrada no mercado). Este fato confirma que o método proposto de sinterização apresenta alguma eficiência.

#### IV.A.2.2 – TESTE DE MICRODUREZA

A microdureza está ligada tanto com as resistências a tração e compressão quanto ao desgaste do material durante seu uso. Por esta razão foram determinados os valores de microdureza nas amostras 9Ab, 13Ab e 12Ab. As medidas foram feitas em pontos determinados (figura 12). A tabela 11 apresenta os valores medidos.

**Tabela 11** – Valores de microdureza da superfície das amostras retificadas.

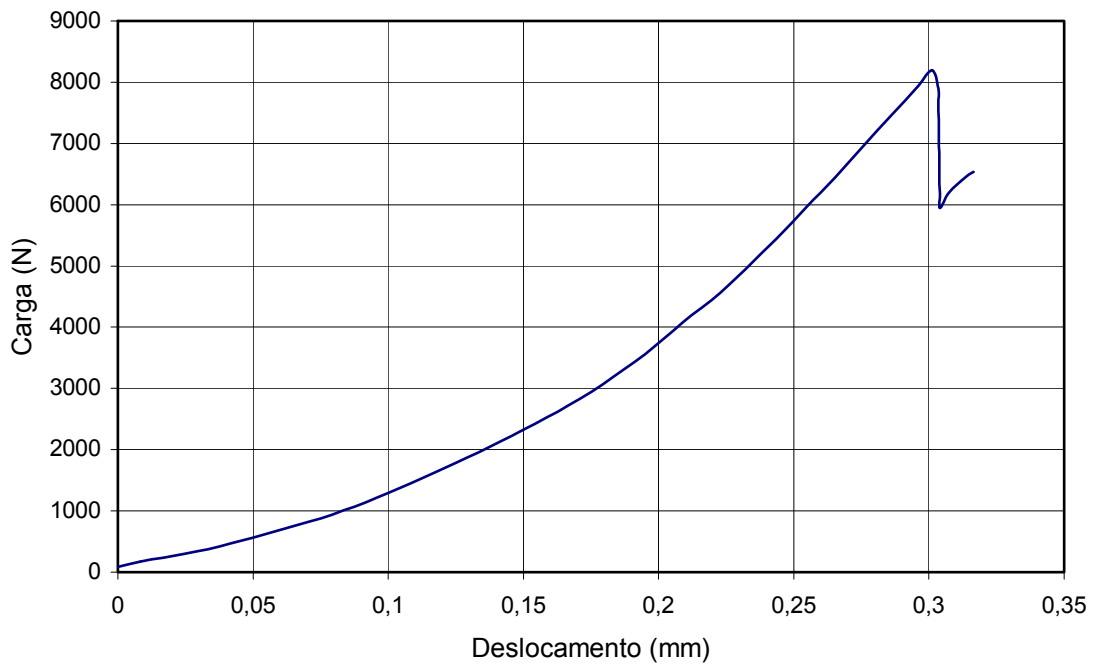
Amostra	Valores de Microdureza (GPa) medidos nos referidos pontos								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>9Bb</b>	58	50	47	46	45	48	46	48	51
<b>12Ab</b>	57	-	50	54	48	50	56	49	55
<b>13Ab</b>	56	49	47	48	46	46	42	46	49

A análise da tabela 11 mostra que a microdureza média das amostras é de 50 GPa que corresponde a microdureza Knoop do Syndax-3. Uma outra característica interessante é a variação do valor da microdureza na direção radial e na altura da amostra. Na maioria das amostras o centro dos topos tem elevada dureza e na altura da amostra o valor da microdureza diminui de cima para baixo, este comportamento pode estar associado a irregularidade do fluxo de SiC líquido dentro do esqueleto de diamante.

#### IV.A.2.3 – TESTE DE COMPRESSÃO

Amostras inteiriças dos MCD's produzidos foram submetidas ao teste de compressão. Uma amostra foi submetida a carregamento na direção diametral e a outra ao carregamento na direção axial. A figura 19 representa o gráfico do teste de compressão diametral realizado na amostra 13Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7 \text{ GPa}$ ,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ).

## Teste de Compressão Diametral - Amostra 13Ab



**Figura 19** – Teste de Compressão Diametral, amostra 13Ab.

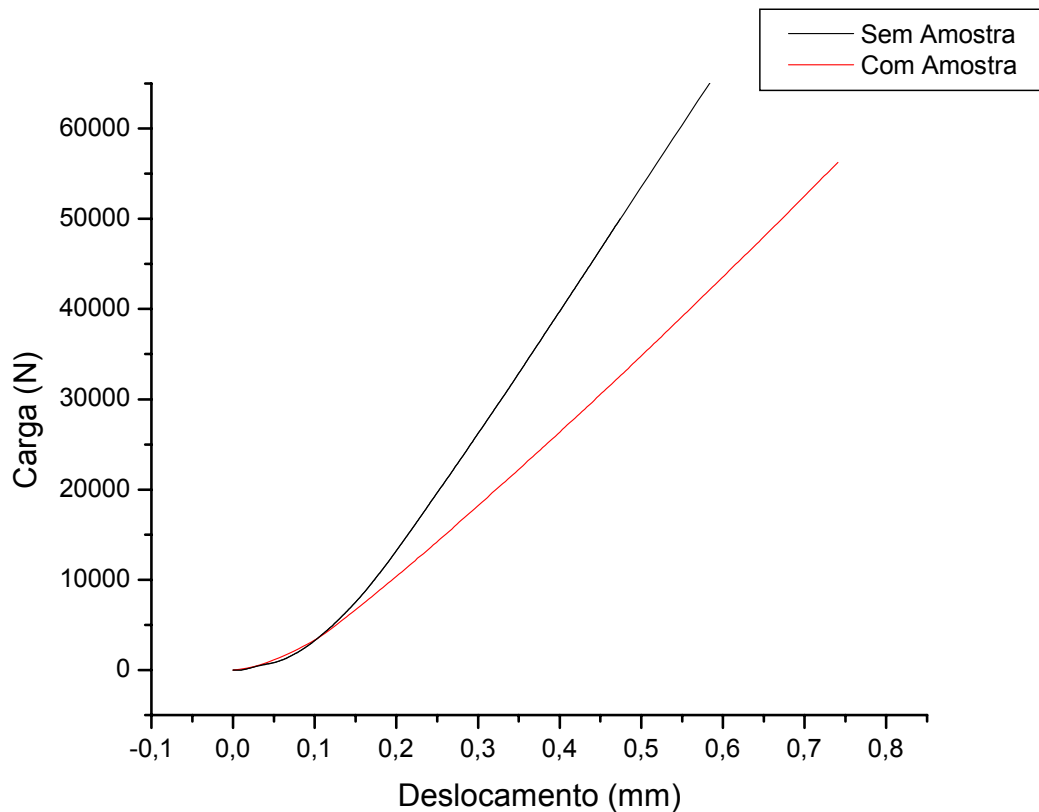
No teste de compressão diametral a amostra foi destruída sob uma carga de aproximadamente 8000 N.

Como dito anteriormente, o valor da tensão de tração máxima pode ser calculada a partir da relação:

$$\sigma = \frac{2F}{dh}$$

Neste caso, o valor da tensão de ruptura é igual a 1,18 GPa. Este valor é quase igual ao valor da tensão de ruptura do WC+10%Co (Rowcliffe, 1988).

O teste de compressão axial foi realizado na amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6 \text{ GPa}$ ,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ). A figura 20 apresenta o gráfico do teste de compressão axial realizado na amostra e o gráfico deste mesmo teste realizado na máquina sem amostra.



**Figura 20** – Teste de Compressão Axial, com a amostra 9Ab e sem amostra.

O teste de compressão axial foi interrompido antes que a amostra fosse destruída. Isto ocorreu devido aos danos que o MCD poderia causar nos pratos de apoio da máquina de ensaios Instron. O valor da carga aplicada à amostra foi de quase 60.000N.

O valor da tensão máxima de compressão pode ser calculado a partir da seguinte relação:

$$\sigma_{com} = \frac{F}{A}$$

Onde:

$\sigma_{com}$  – Tensão máxima de compressão;

F – Carga aplicada, N;

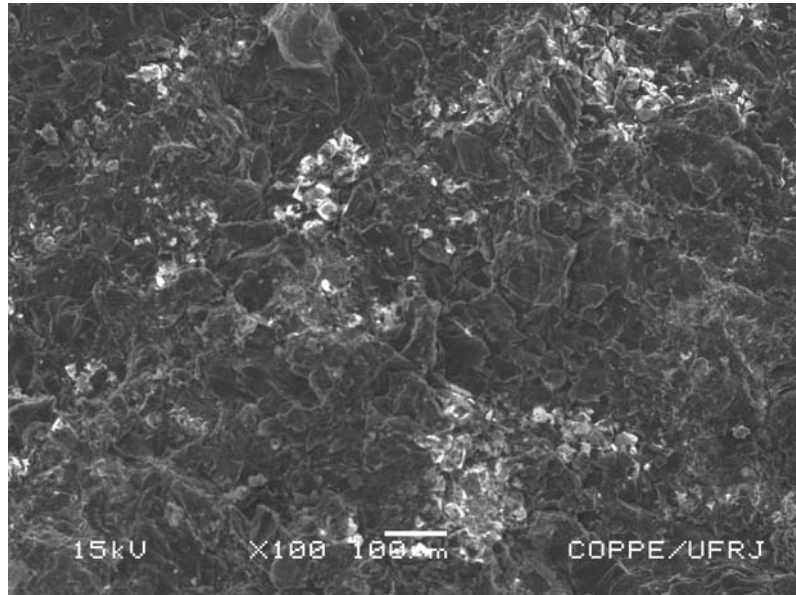
A – Área da amostra, m<sup>2</sup>.

Para este ensaio o valor da tensão máxima de compressão é de 6,9 GPa um valor superior ao valor da resistência a compressão do metal duro, WC+10%Co. Este valor obtido permite dizer que o MCD “D-SiC” produzido tem a resistência à compressão superior a do Syndax-3.

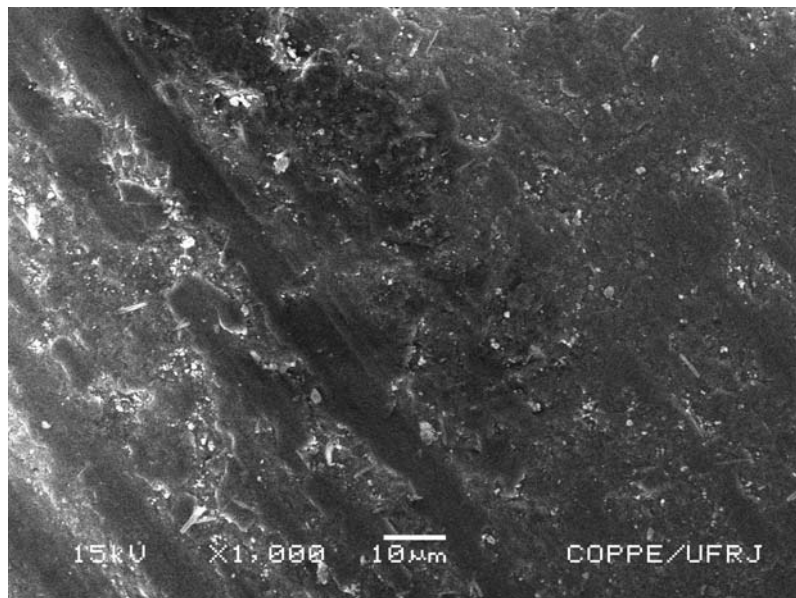


#### IV.A.2.4 – ESTUDO DA ESTRUTURA DO COMPÓSITO E DA INTERAÇÃO ENTRE OS COMPONENTES DA SINTERIZAÇÃO

A análise das micrografias de MEV mostra que tanto para as amostras interiças não retificadas, como para as amostras retificadas há uma distribuição quase uniforme das partículas de diamante e da fase SiC formada. As figuras 21 e 22 ilustram este fato.



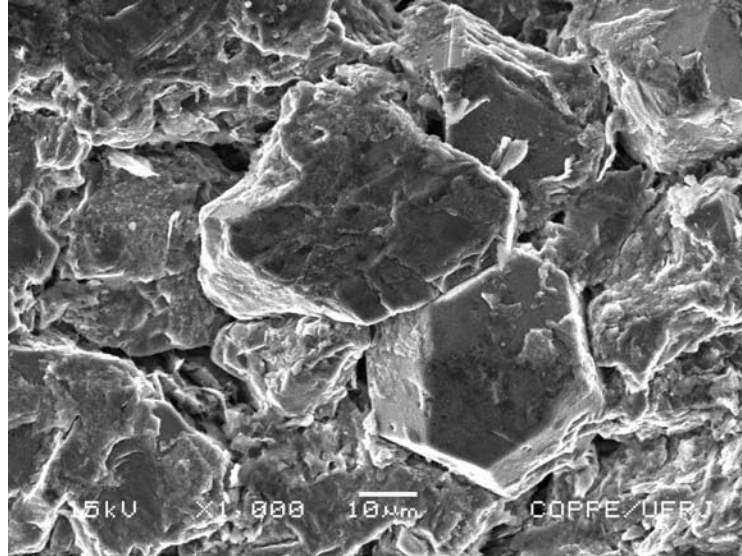
**Figura 21** – Amostra 11Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 7,7 GPa, T = 1600°C, t = 20s), amostra não retificada.



**Figura 22** – Amostra 10Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 7,7GPa, T = 1600°C, t = 20s), amostra retificada.

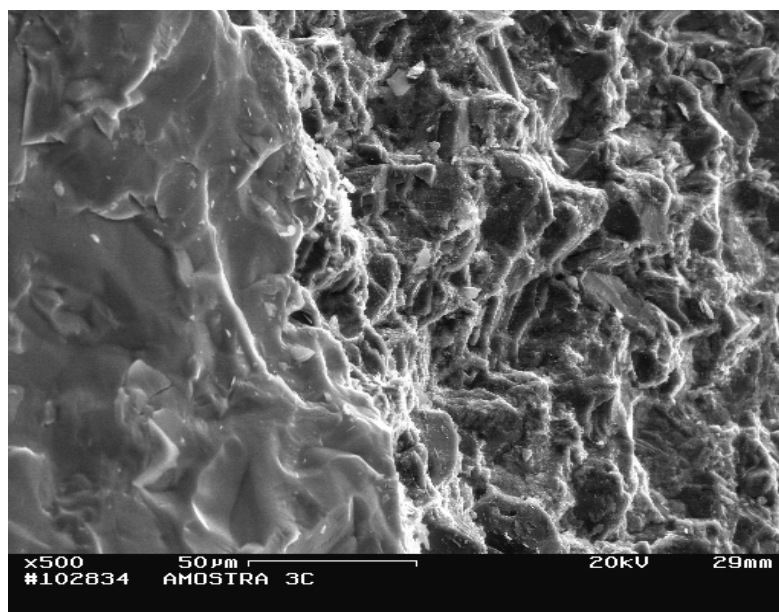
De fato, entre todas as partículas de diamante de diferentes dimensões existem camadas de fase ligante com a presença dos contatos “D-D” (diamante-diamante) entre as partículas maiores. Uma importante particularidade é que a

distribuição da fase SiC, na maioria dos grãos de diamante, está na forma de fibras alongadas que cruzam os grãos de uma fronteira a outra ou terminam no volume. Encontram-se também grãos que foram atravessados (penetrados) de ponta a ponta e ao mesmo tempo os cristais que matem sua morfologia. A figura 23 ilustra esse fato.



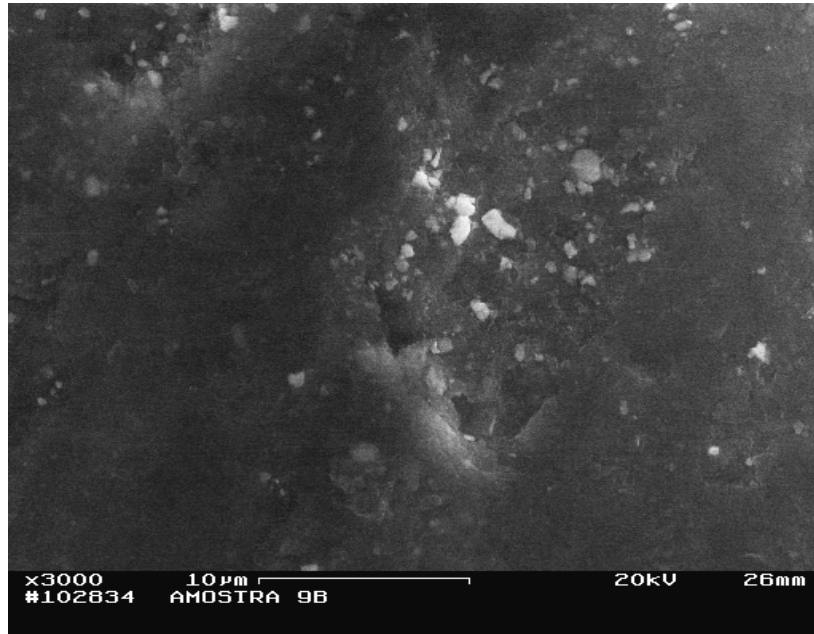
**Figura 23** – Amostra 13Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 7,7 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra retificada.

De acordo com o aumento da pressão e da temperatura a estrutura de grão fica mais perfeita. Com a variação dos parâmetros de pressão e temperatura foram obtidas amostras com variação da espessura das camadas. Esta variação está na faixa de 0,05 - 0,7µm. A figura 24 ilustra essas diferentes camadas.

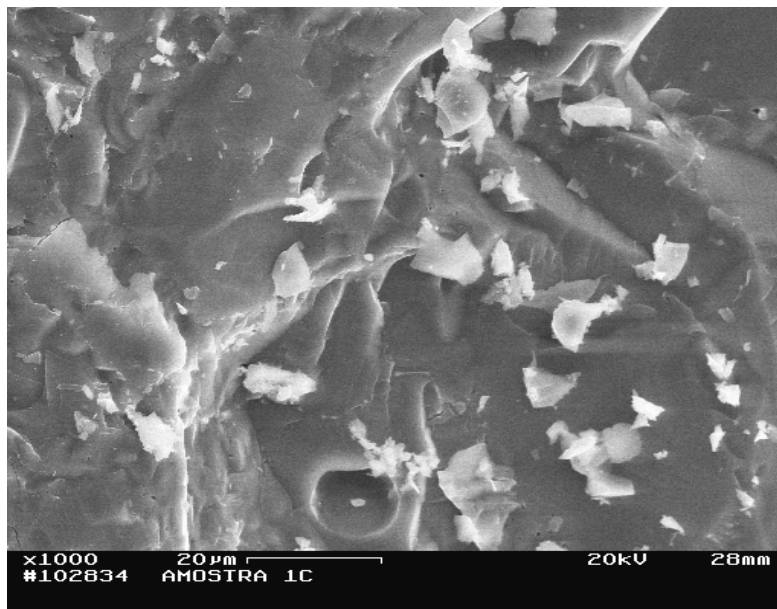


**Figura 24** – Amostra 3Ca (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *a*, P = 5,0 GPa, T = 1450°C, t = 30s) amostra não retificada.

A fase ligante (SiC) apresenta inclusões de 3-5  $\mu\text{m}$  ou maiores. Estas inclusões de Si e podem ser bem observadas nas figuras 25 e 26. Estas inclusões apresentadas são as responsáveis pelos defeitos estruturais e discordâncias.



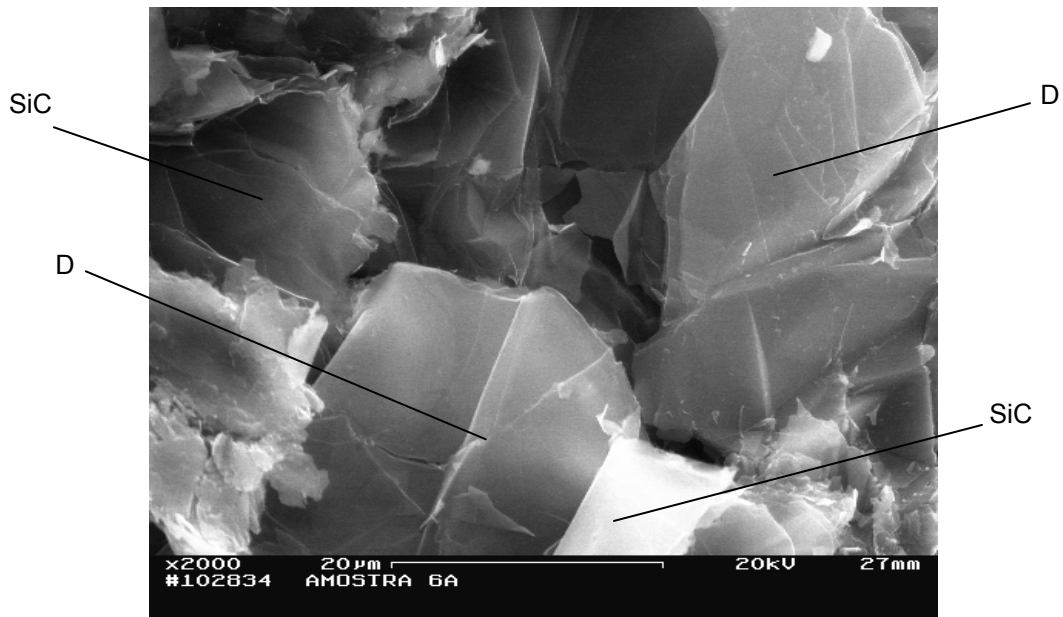
**Figura 25** – Amostra 9Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.



**Figura 26** – Amostra 1Ca (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *a*,  $P = 5,0$  GPa,  $T = 1450^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{s}$ ) amostra não retificada.

A observação das fotografias de MEV determina que na maioria dos MCD's produzidos os grãos de diamante são fortemente deformados. Também pode ser dito que as fronteiras de ligação "D-SiC" são de faces não interrompidas. No caso de morfologia perfeita, assegura-se a planicidade das faces dos planos do cristal de

diamante, mas a planicidade é afetada pela perda do carbono superficial que entra em reação com o Si formando o SiC. A figura 27 ilustra esse fenômeno.

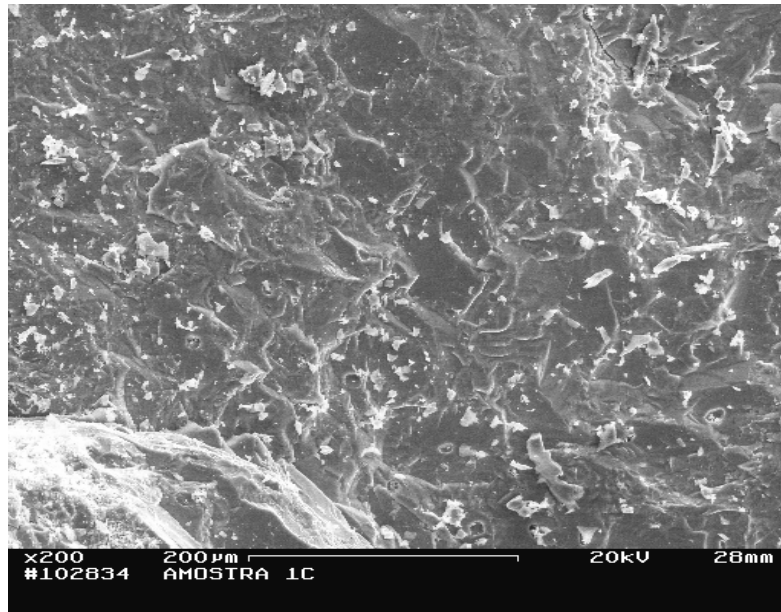


**Figura 27** – Amostra 6Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo b, P = 6,0 GPa, T = 1800°C, t = 20s) amostra não retificada.

É necessário discutir as particularidades da formação do compósito “D-SiC” em condições de sinterização reativa sob alta pressão, dando origem ao mecanismo de formação da estrutura de grão da fase ligante SiC. A formação da estrutura dos policristais durante a sinterização do pó de diamante por conta da formação da ligação “diamante-diamante” está ligada, em primeiro lugar, com o desenvolvimento dos processos de deformação plástica sob ação de altas pressões e altas temperaturas (Britun, 1992).

A partir da camada penetrante do processo de infiltração da carcaça (“esqueleto”) de diamantes pelo Si ocorre a interação no sistema “diamante-Si” e há a formação do SiC dentro dos espaços vazios.

A análise da microestrutura e composição de fases das amostras 1Ca e 3Ca feitas de acordo com o arranjo tipo a (camada de Si puro em contato com o diamante) mostra partículas de diamante com diferentes dimensões junto com o SiC formado, que desempenha papel de ligante. Nas figuras 24 e 28 observam-se inclusões de Si cristalino que não interagiu (não reagiu) com o carbono.

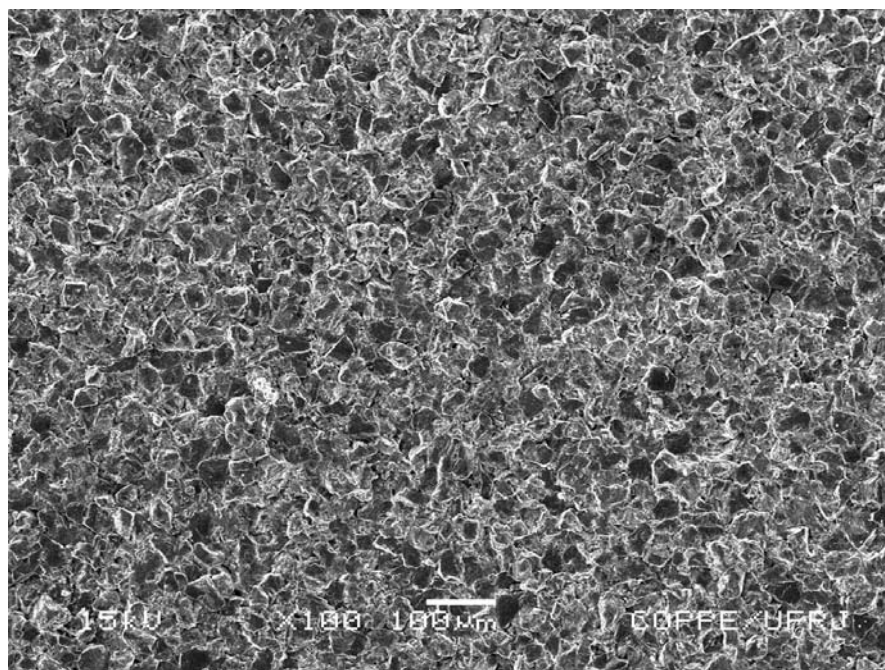


**Figura 28** – Amostra 1Ca (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo a,  $P = 5,0 \text{ GPa}$ ,  $T = 1450^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{s}$ ) amostra não retificada.

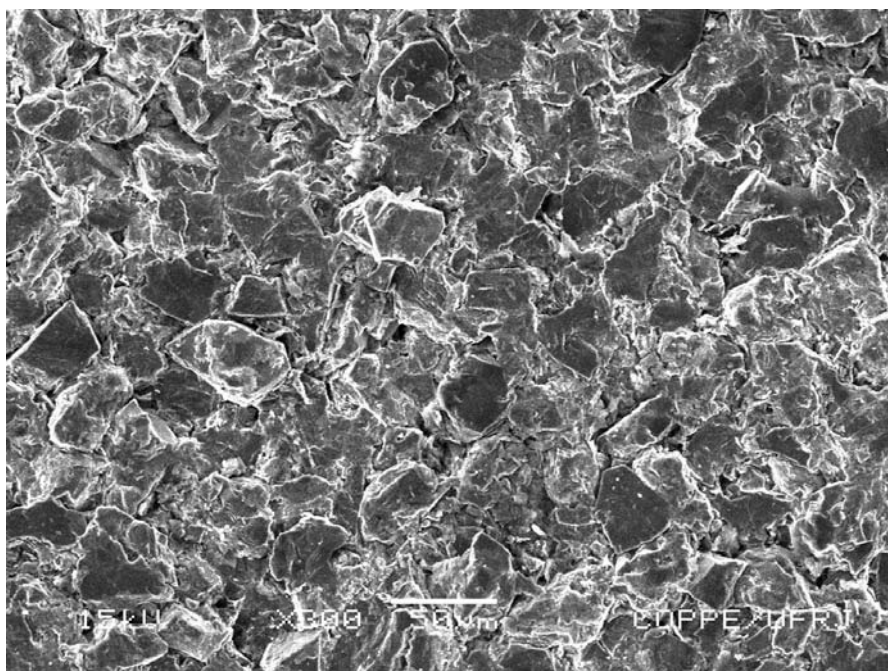
A presença de Si não ligado pode ser explicado pela falta de condições da sua transformação em carbetos ( $\text{SiC}$ ), tanto do ponto de vista de tempo quanto do volume de Si usado nos experimentos.

Como já conhecido, o silício durante a passagem da fase líquida para fase sólida aumenta seu volume em 10%, isto provoca o aparecimento de significantes tensões no material. Por isso, a decisão tomada durante a realização deste trabalho em relação à mistura prévia do Si com grafite e conformação dessa mistura em forma de disco promove a intensificação do processo de formação do  $\text{SiC}$  sob a ação de dois elementos.

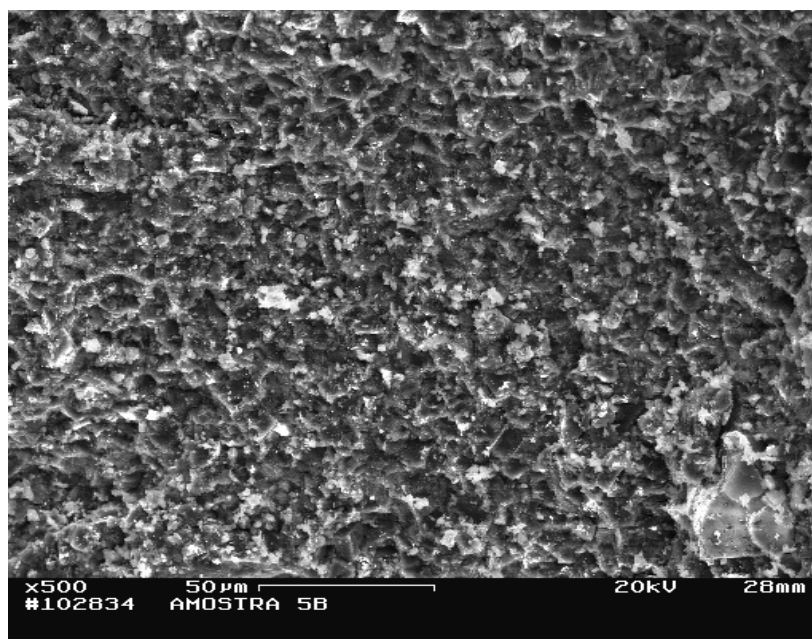
A análise da microestrutura das amostras mostrou distribuição homogênea das partículas e formação da fase  $\text{SiC}$ . As figuras 29, 30, 31 e 32 demonstram a distribuição homogênea da fase  $\text{SiC}$ .



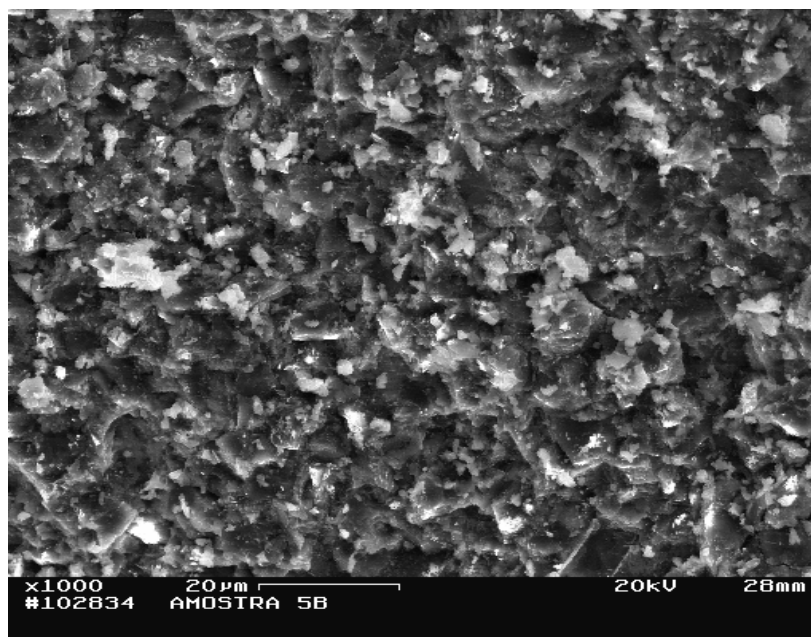
**Figura 29** – Amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 6,0 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra retificada.



**Figura 30** – Amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 6,0 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra retificada.

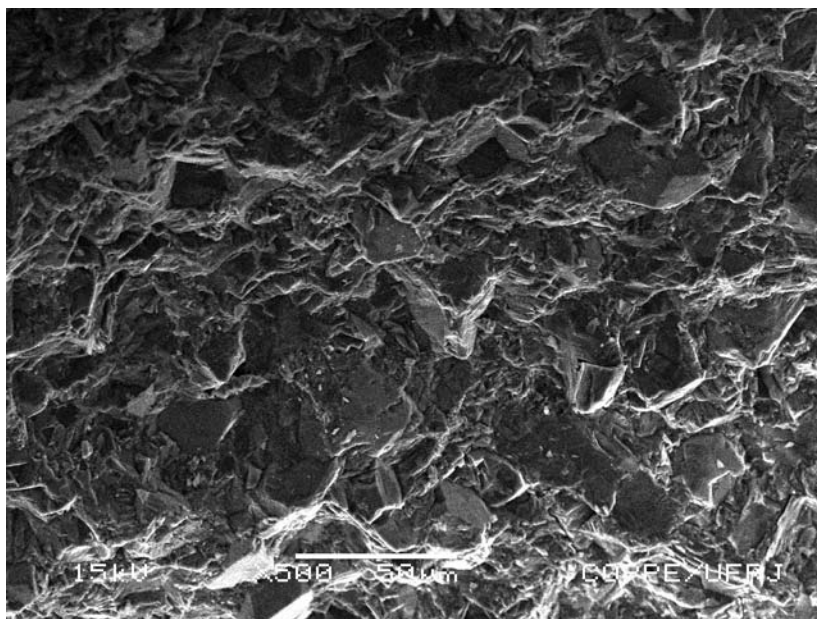


**Figura 31** – Amostra 5Bb (granulometria do diamante = 14/10 μm, arranjo tipo *b*, P = 7,7 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra não retificada.



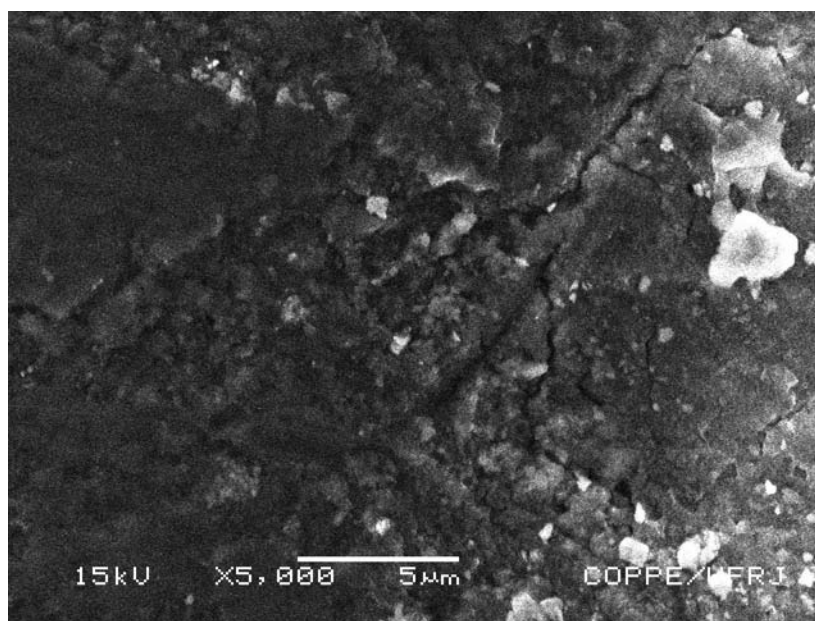
**Figura 32** – Amostra 5Bb (granulometria do diamante = 14/10 μm, arranjo tipo *b*, P = 7,7 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra não retificada.

A análise das fraturas das amostras mais perfeitas (sinterizadas com os maiores valores de pressão e temperatura) mostra que todos os cristais de diamante estão cobertos pelo ligante. Os contatos “D-D” encontram-se somente entre as partículas maiores. Em outras palavras, a infiltração do SiC promove o afastamento de uma partícula da outra com o aumento da pressão. A figura 33 ilustra esse fato.



**Figura 33** – Amostra 15Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.

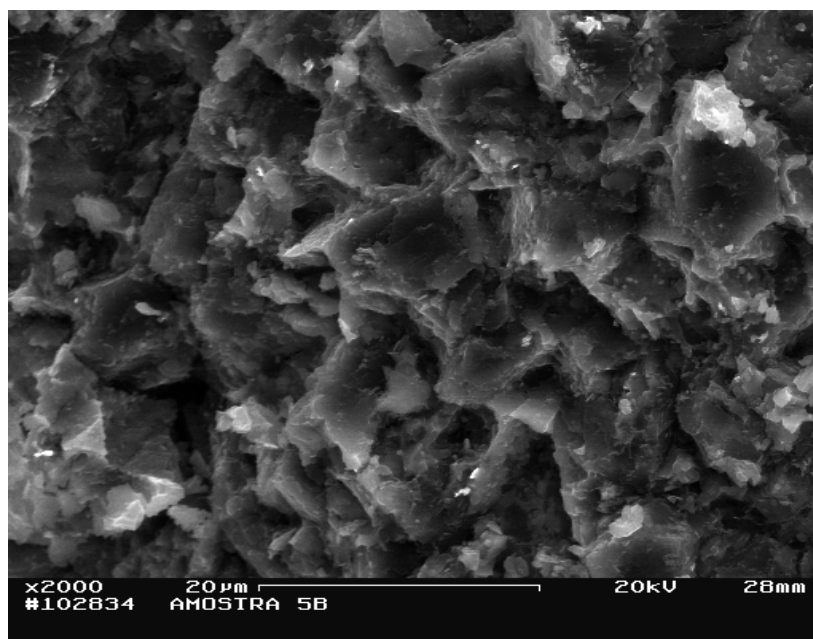
Uma importante particularidade apresentada pelas amostras analisadas é que a distribuição da fase SiC encontra-se, na maioria dos casos, em forma de veios que podem cruzar os grãos de uma fronteira até a outra. A figura 34 ilustra tal particularidade.



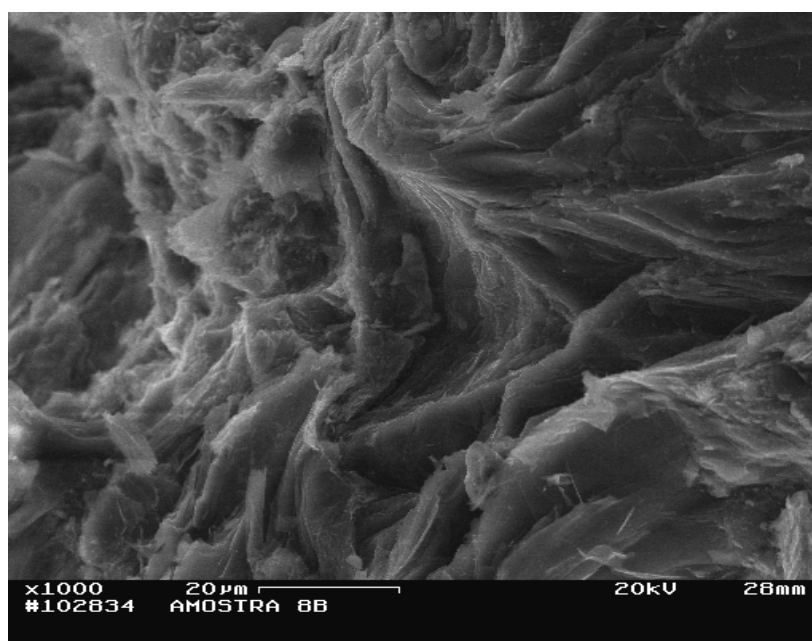
**Figura 34** – Amostra 3Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) amostra retificada.

A estrutura de grãos da fase ligante também pode ser observada nas figuras 35 e 36.





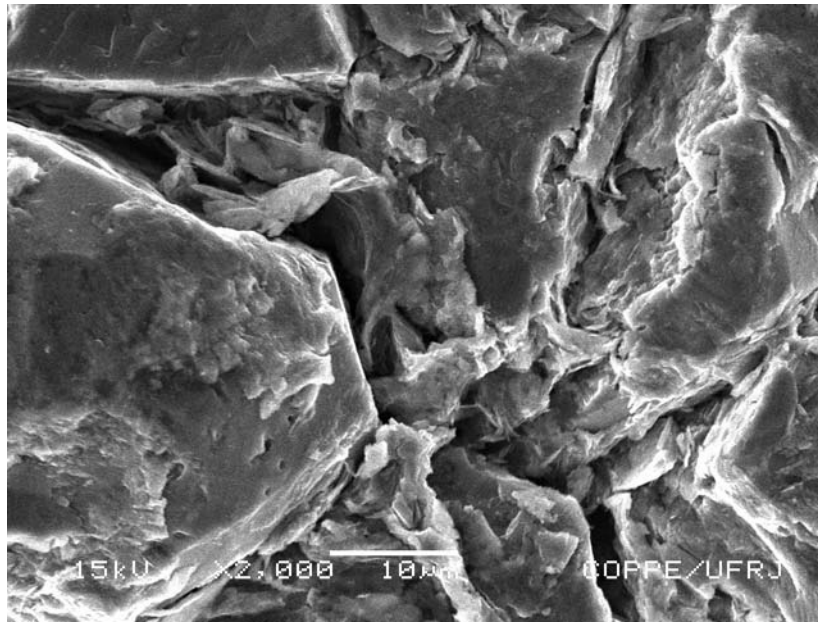
**Figura 35** – Amostra 5Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.



**Figura 36** – Amostra 8Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.

As características destas estruturas para ambos os arranjos diferenciam-se. Nas amostras obtidas através do arranjo tipo *a* o intervalo das dimensões varia de 0,04-0,6  $\mu\text{m}$  e a fase ligante contém inclusões de Si. Já nas amostras obtidas em conformidade com o arranjo tipo *b* o intervalo varia de 0,02-0,04  $\mu\text{m}$ . Este fato pode estar ligado com o tempo e o estado do processo de infiltração. No arranjo tipo *a* é necessário maior tempo para formação de SiC.

A forte adesão entre o SiC e o diamante é comprovada pela figura 42. Esta figura mostra que a destruição da amostra sob temperatura de 20°C realiza-se através da destruição dos grãos de diamante.



**Figura 37** – Amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.

#### IV.A.2.5 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As figuras 38, 39 e 40 apresentam os difratogramas das amostras 2Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ), 3Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) e 5Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ).

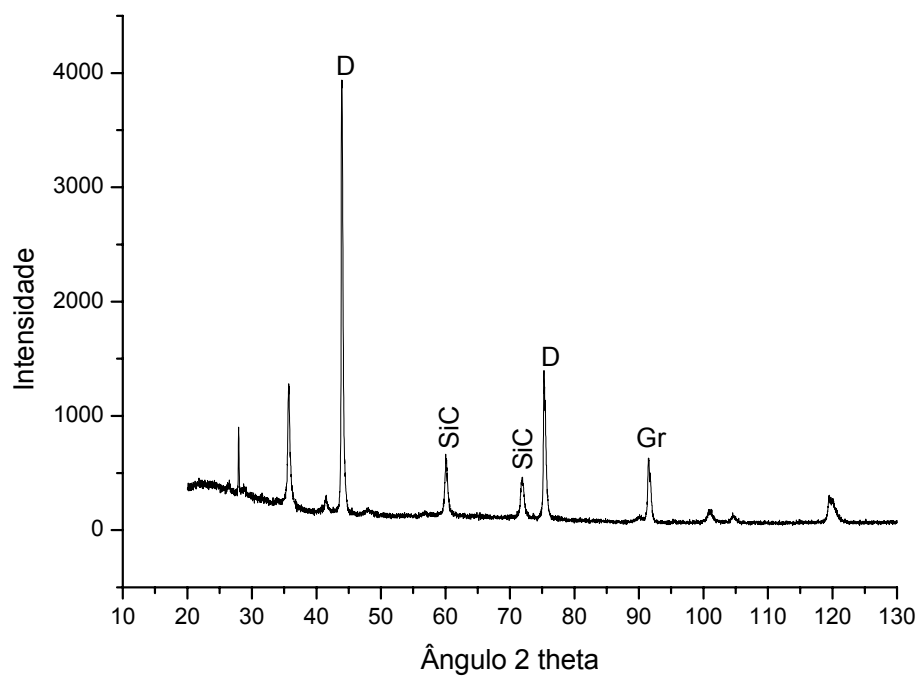


Figura 38 – Difratoograma da amostra 2Ab.

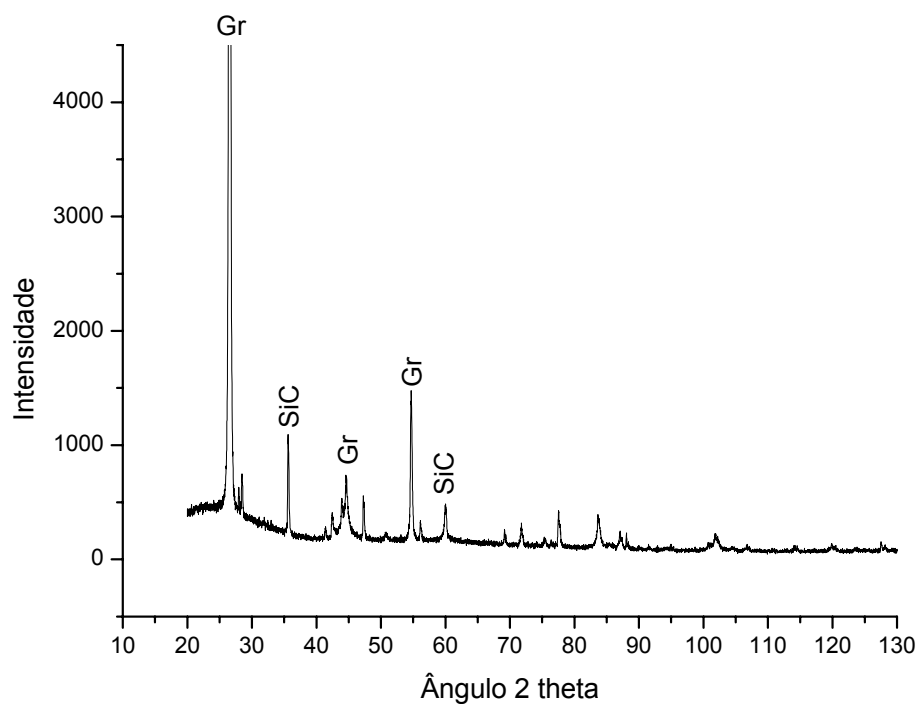
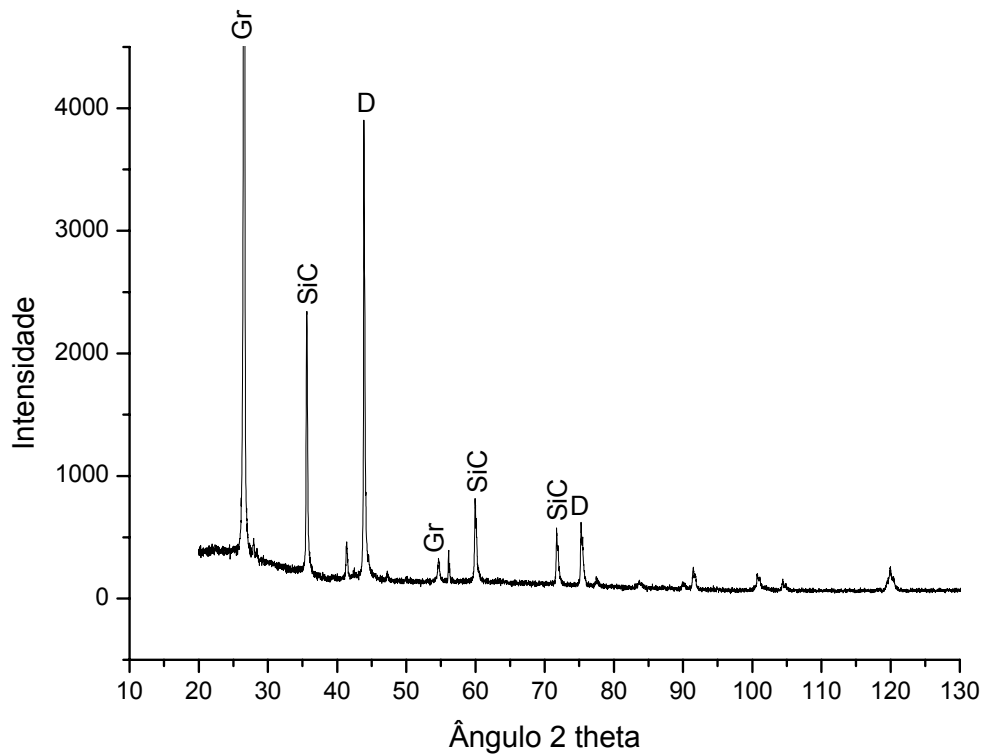


Figura 39 - Difratoograma da amostra 3Bb.



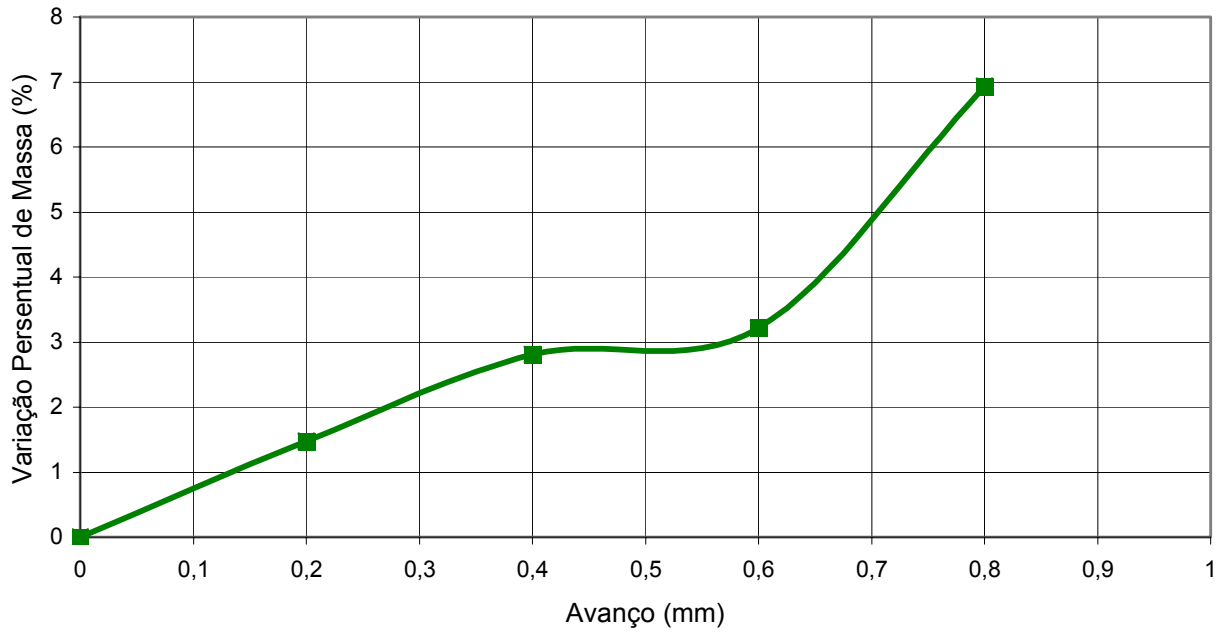
**Figura 40** – Difratoograma da amostra 5Bb

De acordo com os difratogramas apresentados houve a reação entre o Si (não há a presença de Si livre) e o carbono e formação do SiC, assim como também há a presença de grafite residual. O comportamento apresentado pelo difratograma da amostra 3Bb permite concluir que nessa amostra o pó de diamante (menor granulometria) sofreu processo de grafitização, visto que não há a presença de pico característico para o diamante.

#### **IV.A.2.6 – TESTE DE DESGASTE**

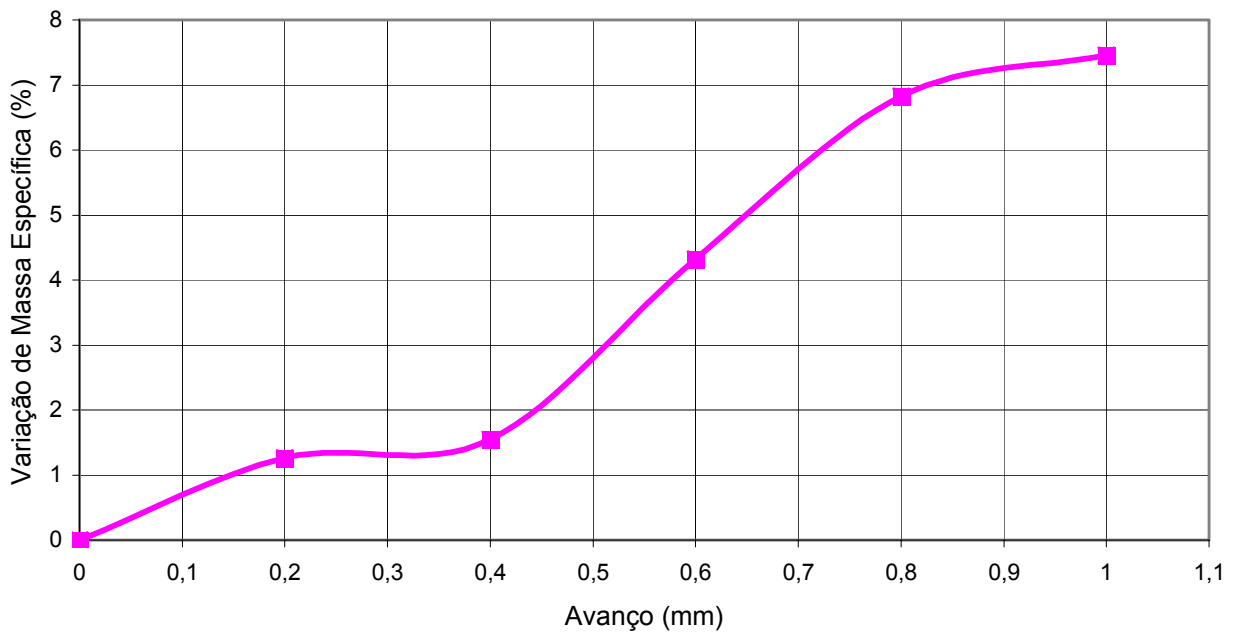
Para a realização do teste de desgaste foram utilizadas duas amostras retificadas: 3Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0 \text{ GPa}$ ,  $T = 1400^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) e 10Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7\text{GPa}$ ,  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) e uma amostra de Syndax-3 (marca encontrada no mercado). As amostras foram pesadas antes do início do teste de desgaste e a cada 0,2 mm de avanço da máquina. As figuras 41 e 42 demonstram os gráficos da variação percentual de massa de cada amostra em função do avanço.

**Ensaio de Desgaste - Amostra 3Ab**



**Figura 41** – Teste de Desgaste da Amostra 3Ab.

**Ensaio de Desgaste - Amostra 10Ab**



**Figura 42** – Teste de desgaste da amostra 10Ab.

Os resultados dos testes de desgaste realizados foram comparados com o resultado do ensaio de desgaste realizado em uma amostra de material compósito com propriedades semelhantes ao material produzido disponível no mercado (Syndax-3).

A amostra do Syndax-3 possuía diâmetro maior que as amostras do MCD produzido, de acordo com os valores apresentados abaixo:

Diâmetro da amostra 3A = 4,0 mm;

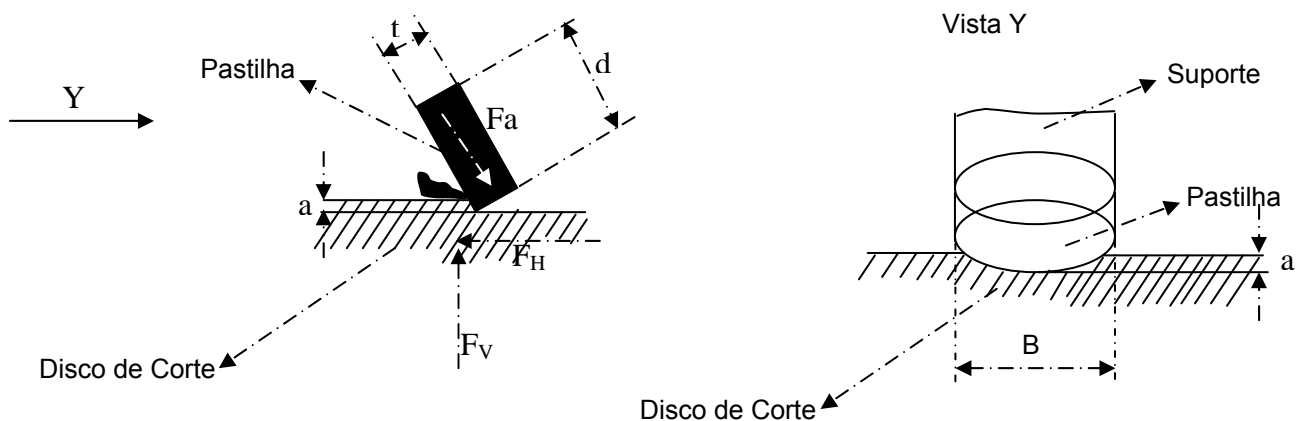
Diâmetro da amostra 10A = 3,92 mm;

Diâmetro da pastilha de Syndax-3 = 6,44 mm.

Por causa dessa diferença entre os diâmetros das amostras para que os resultados dos testes de desgaste pudessem ser comparados foi calculado um fator compensador (K) em função das áreas das amostras analisadas.

A dependência entre a variação percentual de massa e o avanço durante o ensaio com o disco de carborundum não pode ser levada em consideração devido a área da amostra de Syndax-3 ser 2,56 vezes maior do que a área das amostras obtidas nesse trabalho. Além disso, o desgaste da pastilha também é influenciado pela menor pressão de contato entre a pastilha de Syndax-3 e o disco de carborundum.

Na figura 43 é apresentada uma visão em corte das forças que atuam na pastilha de Syndax-3 durante o teste de desgaste.



**Figura 43** – Visão em corte da pastilha de Syndax-3 durante o teste de desgaste. ( $F_H$  – Força Horizontal de Avanço;  $F_V$  – Força Vertical de Profundidade de Corte;  $F_a$  – Força de Atrito;  $B$  – Largura de corte;  $a$  – camada de corte;  $t$  – Espessura da pastilha;  $d$  – Diâmetro da pastilha).

Para que essa comparação pudesse ser realizada foi construído o gráfico da figura 24 que utiliza os valores de perda percentual de massa da pastilha de Syndax-

3 calculados, levando em consideração fatores como: a diferença da área entre as pastilhas, pressão de contato, área lateral de contato, etc. Este gráfico apresenta a variação percentual de massa da amostra de Syndax-3 em função do avanço e essa mesma curva multiplicada pelo fator compensador:  $K \rightarrow 2,56. 1,38. 1,2. 2,2 = 9,33$ ;

Onde:

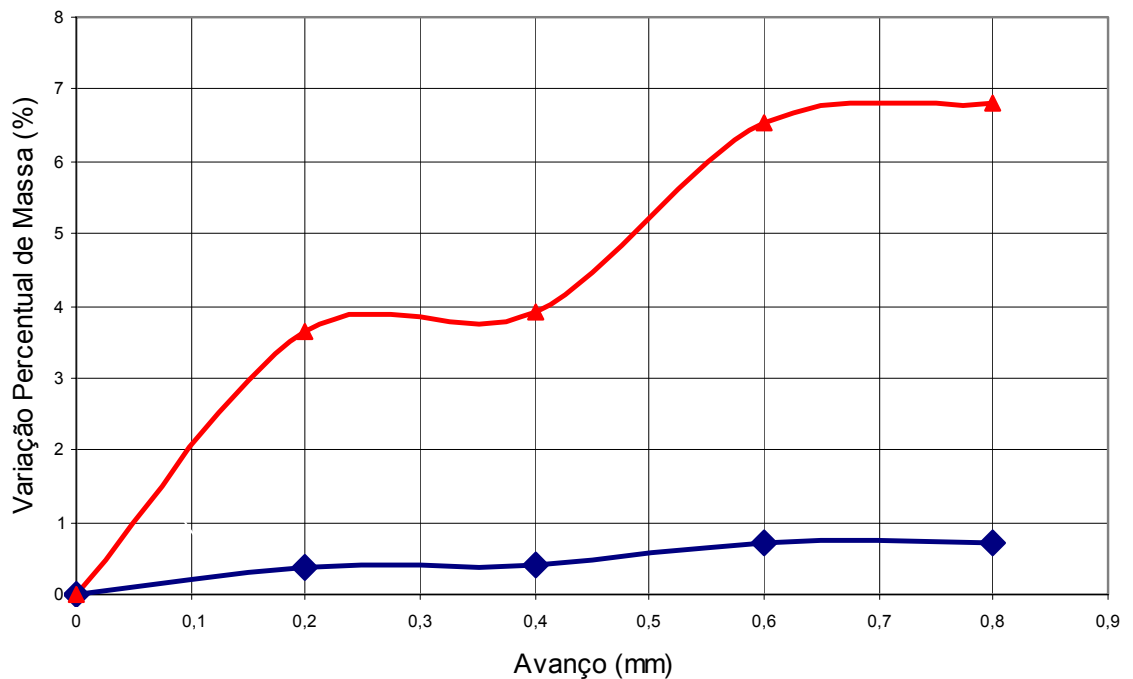
2,56 – Coeficiente ligado à diferença entre as áreas das amostras;

1,38 – Coeficiente ligado à influência da variação da pressão de contato entre a pastilha e o disco de carborundum;

1,2 – Coeficiente da influência da área de contato lateral ( $a \times t$ );

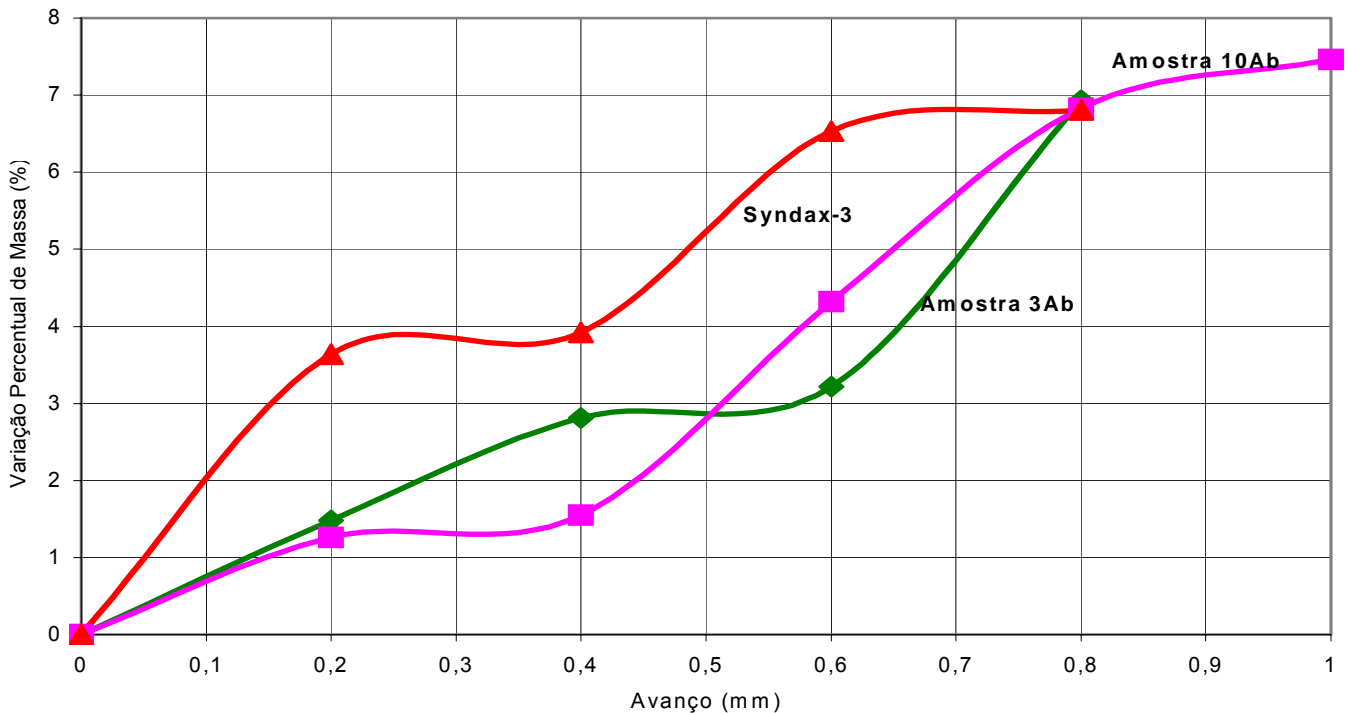
2,2 – Coeficiente da diferença entre as forças de atrito,  $F_a$  [VNIASH, 1980].

#### Ensaio de Desgaste - Syndax-3



**Figura 44** – Ensaio de Desgaste Syndax-3 (Vermelha – Curva multiplicada pelo fator compensador; Azul – Resultados obtidos no ensaio).

O gráfico da figura 45 ilustra a variação percentual de massa das amostras sinterizadas analisadas e o valor calculado da variação percentual de massa da amostra do Syndax-3.



**Figura 45** – Comparação entre a variação percentual de massa das amostras analisadas e o valor calculado do Syndax-3.

Como pode ser visto o valor calculado do desgaste da amostra de Syndax-3 é um pouco menor do que o desgaste das amostras obtidas. A diferença entre os diâmetros das amostras não permite a determinação exata do valor do desgaste sofrido pela amostra de Syndax-3 nestas condições.

## IV.B – DISCUSSÃO

### IV.B.1 – ANÁLISE DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS DO MATERIAL POLICRISTALINO DESENVOLVIDO

É conhecido que o conjunto das complexas propriedades físico-mecânicas: dureza, resistência, condutividade térmica e termoresistência, determinam a utilização efetiva dos compósitos a base de diamante nas ferramentas de perfuração e usinagem [Shulzhenko, 1989].

Entre os MCD's destaca-se o material compósito à base de "Diamante-SiC" formado durante a sinterização do pó de diamante com silício em condições de altas pressões e temperaturas (Brookes, 1997).

A microestrutura destes materiais apresenta, como regra, a carcaça (esqueleto) de partículas diamantadas (80-90% do volume total) entre os quais se encontra o SiC e o Si cristalino que não reagiu durante o processo de sinterização.



Estes materiais apresentam como desvantagens o aumento de sua fragilidade e a baixa produtividade de compósitos de qualidade. Considerando-se o método de obtenção desses materiais e as particularidades de sua estrutura é possível propor que essa fragilidade está associada com a não uniformidade da estrutura de grão na região do ligante SiC com a presença de Si dissolvido na matriz. O Si, como é conhecido, durante a passagem da fase líquida para fase sólida aumenta seu volume em 10%. Este aumento no volume provoca o aparecimento de tensões no material. Estes fatores possibilitam o desenvolvimento de trincas após a sinterização, na etapa de refrigeração das amostras e redução da pressão externa e podem influenciar na baixa quantidade de amostras sem defeitos.

Por meio da metodologia apresentada foi determinado o conjunto das características do material obtido cujas amostras foram produzidas sob condições mais ou menos otimizadas de pressão ( $P = 7,7$  GPa), temperatura ( $1800^{\circ}\text{C}$ ) e tempo ( $t = 20/30\text{s}$ ). A granulometria do pó de diamante que apresentou os melhores resultados foi  $40/28\ \mu\text{m}$ , assim como o arranjo grafite-silício foi o que apresentou os melhores resultados.

O alto valor da microdureza ( $52$  GPa) do MCD D-SiC (arranjo tipo *b*), uma característica básica do compósito, corrobora com a alta resistência das ligações entre os grãos “diamante-diamante” e “diamante-SiC” em estruturas de carcaças (esqueletos) de penetração mútua. Comparando a microdureza obtida pelo método Knoop ( $4,9\text{N}$ ) nas amostras *9Ab*, *13Ab* e *12Ab*, pode ser dito que o intervalo dos valores  $48\text{-}58$  GPa medidos nas amostras corresponde aos valores  $45\text{-}65$  GPa apresentados nos outros compósitos e policristais [Shulzhenko, 1989].

A densidade máxima do MCD é igual a  $3,49\ \text{g/cm}^3$  e mostra que o material de duas fases sinterizado com composição de  $81\text{-}83\%$  de diamante e  $17\text{-}19\%$  de SiC de modificação cúbica apresenta  $0,5\text{-}0,8\%$  de porosidade. Este valor é quase igual ao valor dos materiais obtidos por sinterização de fase líquida [Thummer, 1980].

No processo da determinação dos valores da resistência durante a compressão diametral das amostras do MCD desenvolvido foi estabelecido que o caráter da ruptura das amostras corresponde ao tipo de destruição frágil dos materiais com ligação covalente que não apresentam plasticidade macroscópica [Lisovsky, 1995]. A morfologia da ruptura do MCD (figura 46) comprova a alta resistência da ligação dos esqueletos. A destruição tem, na maioria dos casos, caráter transcristalino.

#### IV.B.2 – PARTICULARIDADES DA FORMAÇÃO DO MCD “D-SiC” E O MECANISMO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DOS GRÃOS DA FASE LIGANTE SiC

De acordo com a base de dados obtidos torna-se importante discutir as particularidades da formação MCD “D-SiC” em condições de altas pressões e altas temperaturas junto com o mecanismo de formação da estrutura dos grãos da fase ligante SiC. Para atingir esse objetivo é necessário notar os dados básicos sobre os processos e o mecanismo de transformação estruturais que ocorrem no sistema “C(diamante-grafite) – SiC – Si<sub>liq</sub> (líquido)” sob pressões normais e altas.

De acordo com a literatura (Tonkov, 1979) sob a pressão de 8,0 GPa a temperatura de fusão do Si é 935°C.

A molhabilidade do diamante e do grafite pelo Si em vácuo sob a temperatura de fusão do Si é ideal: o ângulo de molhamento é zero (Naiditch, 1972). Isto é condicionado pelo chamado “molhamento químico”. No momento do contato do Si-líquido com a fase carbono forma-se a camada de SiC. É conhecido que o carbono se dissolve em Si-líquido sob a temperatura de fusão formando uma solução substitucional (O’Konnor, 1968). Isto significa que depois da reação de formação de carbetos na superfície de contato Si-SiC ocorre a formação da solução de carbono em Si. Sob pressão atmosférica a solubilidade do carbono em Si aumenta com o aumento da temperatura (O’Konnor, 1968).

Infelizmente, os dados sobre solubilidade do carbono em Si sob altas pressões e altas temperaturas não são encontrados na literatura técnico-científica mundial. Entretanto, como o processo de formação da solução de substituição ocorre com diminuição do volume (o raio covalente do átomo de carbono é menor que o do átomo de Si: 0,77 e 1,11 Å respectivamente) é possível propor que a grandeza da solubilidade nessas condições será mais alta do que sob pressões normais. Isto é condicionado pela vantagem do desenvolvimento em altas pressões dos processos que são acompanhados pela diminuição do volume.

A reação de formação do SiC com interação entre o Si e o carbono também ocorre com diminuição do volume. Isto pode ser comprovado através da comparação entre o volume da molécula de Si, SiC e carbono mostrado na tabela 12.

**Tabela 12** – Volumes, em mol, dos elementos formadores do SiC.

Elemento	Massa de 1 mol, g	Densidade, g/cm <sup>3</sup>	Volume de 1 mol, cm <sup>3</sup>
Si	28	2,52*	11,1
C (diamante)	12	3,51	34,2
β-SiC	40	3,17	12,6

\*Densidade do Si sob temperatura de fusão

A diminuição do volume durante a fusão do Si e a formação do SiC em altas pressões e em condições não hidrostáticas leva, como regra, ao aparecimento de trincas nos cristais de diamante. Durante o contato destes com o Si ocorre o preenchimento dessas trincas pelo Si e também a formação do SiC (Shul'piakov, 1974).

Uma particularidade característica da interação entre o Si líquido e o carbono é que a camada do SiC na superfície do material carbonáceo aumenta até uma determinada espessura. Depois disso o processo da formação do carbeto praticamente termina. Este efeito foi notado tanto sob pressões normais quanto sob altas pressões (Bokiy, 1968).

De acordo com Voronin (Voronin, 1995) o coeficiente teórico de infiltração  $K$  do pó de diamante pelo Si durante a formação do MCD pelo método de fusão do Si a partir do disco puro (arranjo tipo *a*) sob 8,0 GPa e temperatura entre 960°-1260°C é 14,4-18,8 mm<sup>2</sup>/s. Por isso a duração do processo de infiltração “*t*” dos compactos obtidos neste trabalho com altura entre 2,5 - 3 mm é  $t = h^2/K = 0,43 - 0,48$  s. Em conformidade com os experimentos reportados na literatura (Bokiy, 1968) esta etapa da interação do diamante com o Si que leva a formação do SiC na sua superfície, é acompanhada pelo aparecimento de trincas nos diamantes. Estudos estruturais do presente trabalho permitem concluir que este processo ocorreu também nos experimentos realizados principalmente no arranjo tipo *a*.

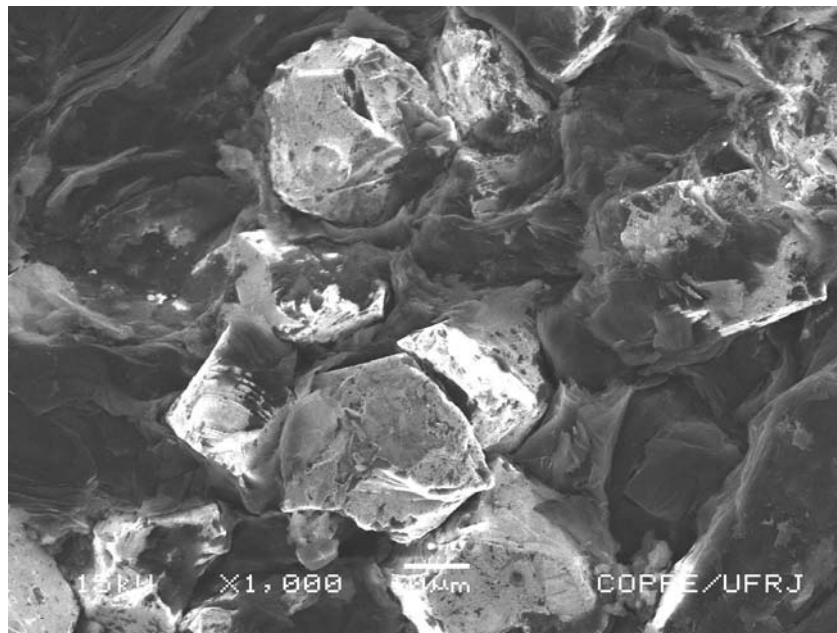
A partir dos dados é possível descrever os processos que ocorrem durante a sinterização do MCD “D-Si” nos dois arranjos:

1) Depois da infiltração que se realiza durante o aumento da temperatura até 1000°C, ocorre a transformação estrutural na fase tripla “D-SiC-Si líquido”. Estas transformações determinam a formação do estado estrutural do MCD. Os processos básicos são: a deformação plástica dos grãos de diamante e a formação da estrutura de grãos da fase ligante de SiC. Durante a formação da fase líquida podem ser reveladas duas etapas mútuas:

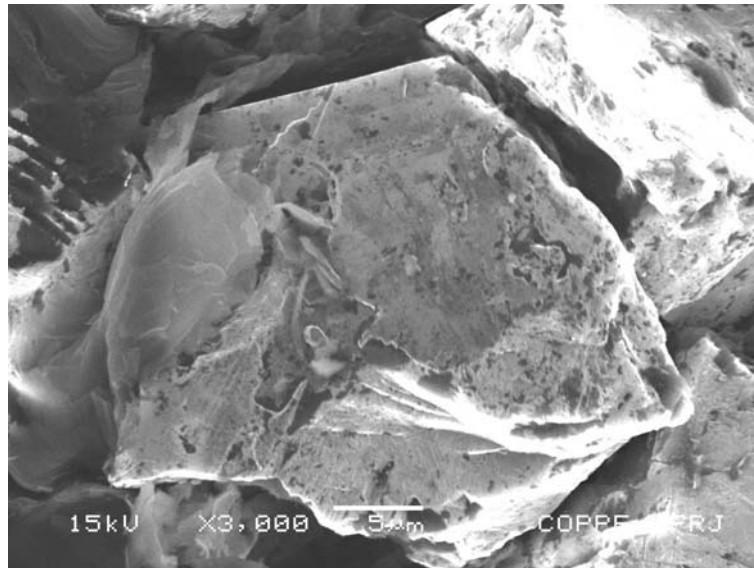
- A reação química de interação entre o diamante e o Si durante a infiltração;
- A formação da microestrutura das camadas de SiC e a geometria da distribuição da fase ligante entre os grãos de diamante em geral.

A partir da comparação entre os dados apresentados na tabela 12 sobre os volumes das moléculas de SiC e do átomo de carbono, é visto que a reação de formação de carbetos é acompanhada pelo aumento do volume de fase condensada e pela diminuição do volume de fase líquida. Isto ajuda a aproximação das partículas de diamante e a diminuição do teor de Si não ligado no policristal.

A fase líquida do Si começa infiltrando a partir do topo do conjunto de partículas de diamante. A infiltração é acompanhada pelo processo de transformação do Si em Si líquido através da solução da camada de carbono na superfície da partícula de diamante. Isto pode ser visto com clareza nas figuras 46 e 47. Este processo acaba “freando” a infiltração do Si para novas superfícies do diamante (carbono).

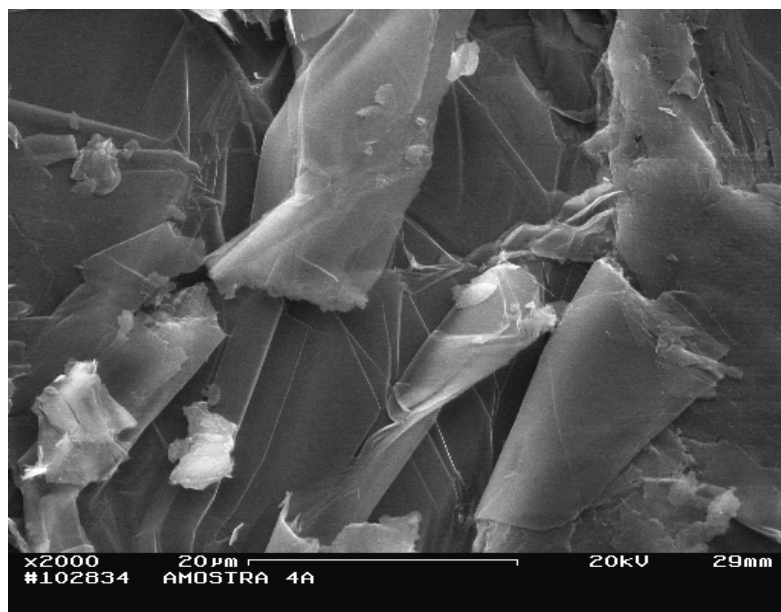


**Figura 46** – Amostra 11Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) amostra não retificada.



**Figura 47** – Amostra 11Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 7,7 GPa, T = 1600°C, t = 20s) amostra não retificada.

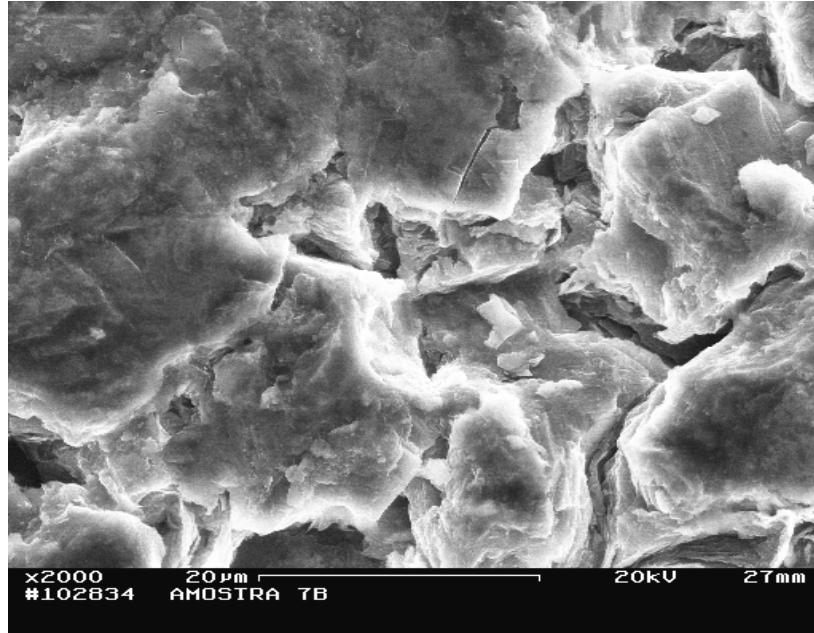
A formação posterior do SiC por conta da interação química do Si e do carbono (como segue os dados de Bokiy (Bokiy, 1968)) não ocorre e por isso a formação estrutural é realizada por conta das transformações nas camadas policristais (SiC) ou pela redistribuição do SiC presente no sistema de partículas de diamante. A presença de fronteiras bem formadas entre os grãos em camadas de SiC torna possível a ocorrência da recristalização reunida. O seu desenvolvimento nas amostras obtidas é justificada pela presença entre os grãos de SiC das fronteiras morfológicamente lineares. A figura 48 ilustra a presença dessa linearidade entre as fronteiras dos grãos.



**Figura 48** – Amostra 4Ab (granulometria do diamante = 40/28 µm, arranjo tipo *b*, P = 6.0 GPa, T = 1800°C, t = 20s) amostra não retificada.

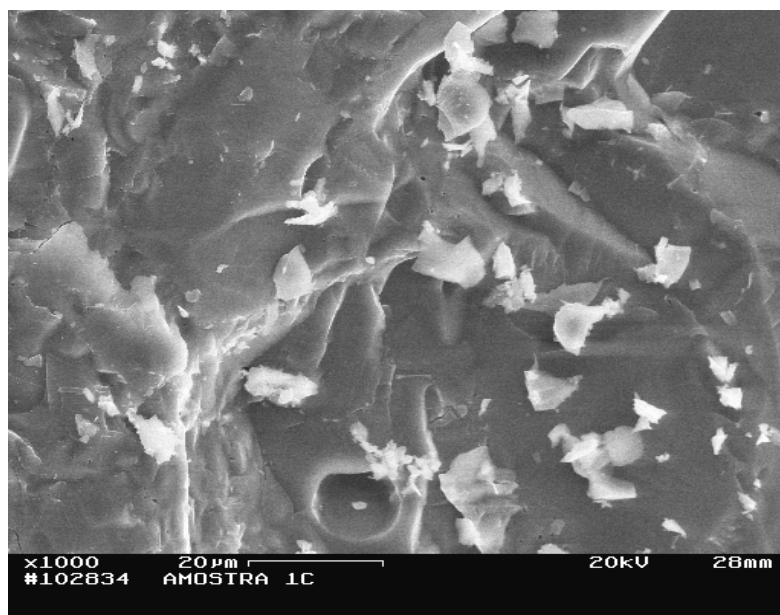
A recristalização da massa de SiC entre as partículas de diamante pode se realizar por dois mecanismos:

- Na ausência do Si livre, como resultado da mudança de forma no sistema de grãos de dimensões variáveis por conta da deformação sob ação da carga externa (figura 49);



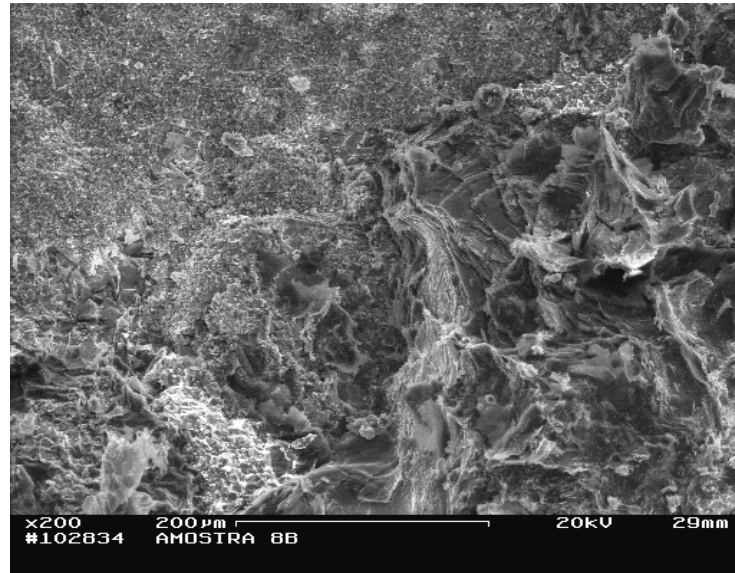
**Figura 49** – Amostra 7Bb (granulometria do diamante = 14/10 μm, arranjo tipo *b*, P = 6,0 GPa, T = 1800°C, t = 30s) amostra não retificada.

- Na presença de Si livre por conta da passagem dos processos de “solução-precipitação” no sistema SiC-Si líquido (figura 50).



**Figura 50** – Amostra 1Ca (granulometria do diamante = 40/28 μm, arranjo tipo *a*, P = 5,0 GPa, T = 1450°C, t = 10s) amostra não retificada.

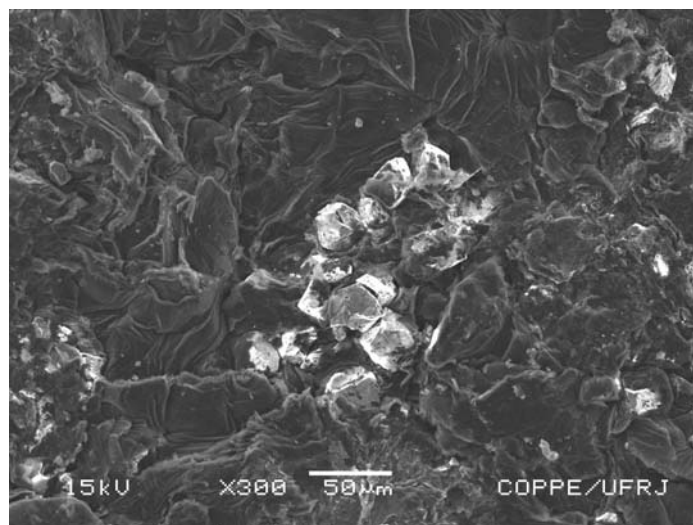
A realização desses processos é condicionado pela curvatura da fronteira da conexão “camada policristalina do SiC-Si líquido” que determina o gradiente da concentração do carbono em Si. Como pode ser observado na figura 51 a curvatura desta fronteira é provocada tanto pelas particularidades da distribuição do Si não ligado (puro) quanto pela geometria dos cristais de SiC.



**Figura 51** – Amostra 8Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0 \text{ GPa}$ ,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.

Levando em conta a presença no volume de reação, dos gradientes de pressão e temperatura, pela discussão citada acima é possível determinar porque usando o arranjo tipo *a* é impossível obter na maioria dos casos amostras inteiriças.

Durante a utilização dos discos de grafite com maior altura (1,5 mm) ocorre infiltração do Si na periferia da amostra, como pode ser visto na figura 52.



**Figura 52** – Amostra 11Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7 \text{ GPa}$ ,  $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $t = 20\text{s}$ ) amostra não retificada.

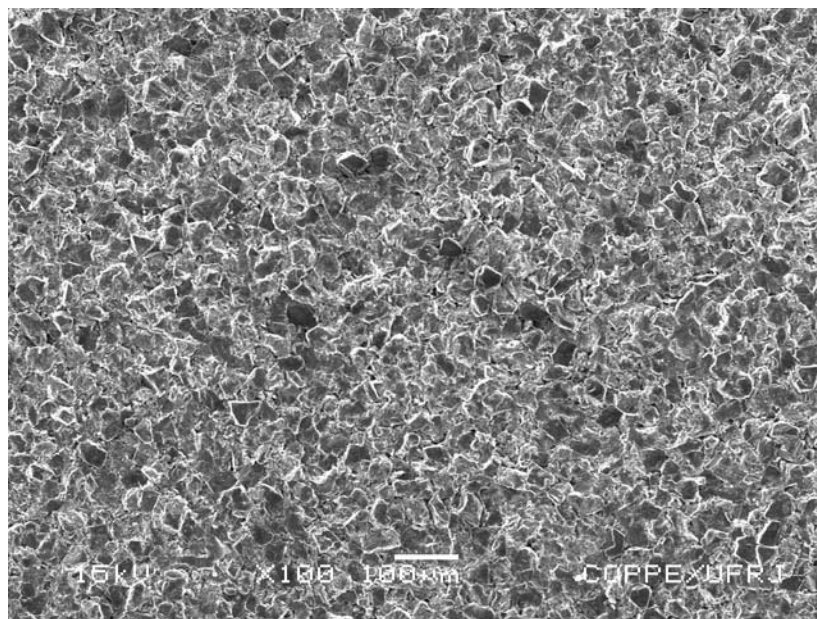
Este fato pode ser explicado devido as mais altas temperaturas e o aumento da porosidade na periferia da amostra.

No caso da utilização de discos de grafite com menor espessura ocorre uma outra situação (figura 22) por causa do aumento da temperatura e redistribuição dos gradientes de pressão no centro da amostra.

Somente em algumas amostras foi constatada uma infiltração quase homogênea no sentido da altura (figuras 53 e 54).



**Figura 53** – Amostra 15Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.



**Figura 54** – Amostra 13Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.



Por causa dos processos citados, o tempo do processo de infiltração completo é maior do que o tempo teórico (0,2 - 0,4s) e atinge o valor de 8 - 10,5s. Por causa da não estabilidade dos parâmetros de aquecimento, a duração mínima escolhida para o processo foi de 20s.

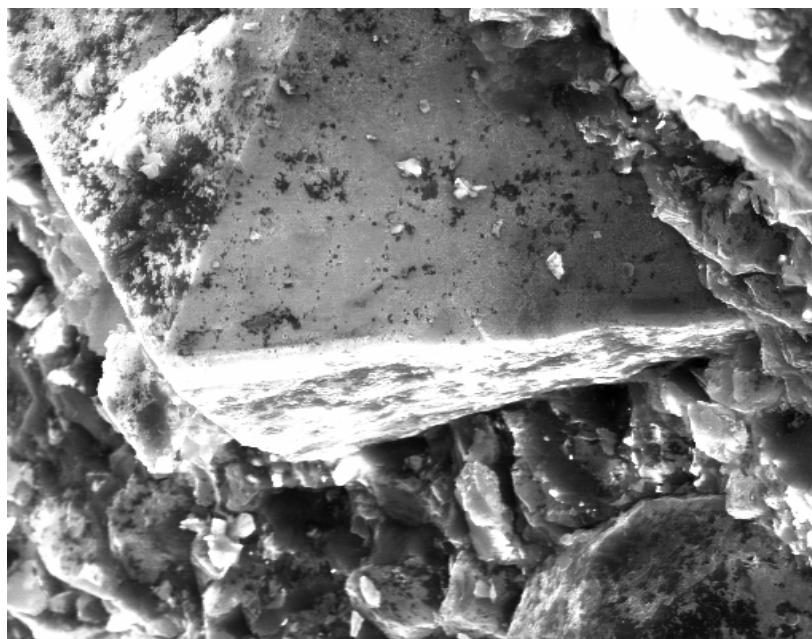
Tendo em vista todas as particularidades da sinterização do MCD aplicando o arranjo tipo *a*, foram realizados aperfeiçoamentos na fabricação dos componentes e melhoramento na montagem da cápsula de reação para a aplicação do arranjo tipo *b*.

2) A partir do esquema apresentado da formação estrutural é possível esclarecer a formação da fase ligante no policristal obtido através do disco de Si com grafite (arranjo tipo *b*).

Realmente, na presença do componente de carbono na camada infiltrante a interação química entre o Si e o carbono com formação do SiC e dissolução deste último em Si líquido antecede à infiltração do diamante. Em outras palavras, antes da infiltração a solução Si + Si líquido já está formada. Por isso a infiltração do compacto realiza-se praticamente não pelo Si e sim pela solução do carbono em Si. Na presença de grafite no disco inicial, devido a alta dispersão do SiC formado são criadas as condições para alcançar altos graus de supersaturação da solução do carbono em Si. Além disso, a passagem (movimento) da solução dentro do compacto diamantado pode carregar as partículas dispersas do SiC formado. Tais partículas podem ser as fontes dos centros de cristalização durante o desprendimento da fase sólida de solução em fusão nas condições de altas pressões e altas temperaturas. Como é conhecido (Skury, 2001) o aumento dos centros de cristalização nestas condições leva à diminuição das dimensões dos cristais formados e o aumento da quantidade deles.

Estes fatores devem possibilitar uma melhora nos processos de recristalização do SiC através do Si. Neste caso, durante a sinterização o processo de formação dos carbetos vai ocorrer de forma mais intensa do que para o arranjo tipo *a*. Isto possibilita a diminuição da presença de Si puro no MCD "D-SiC".

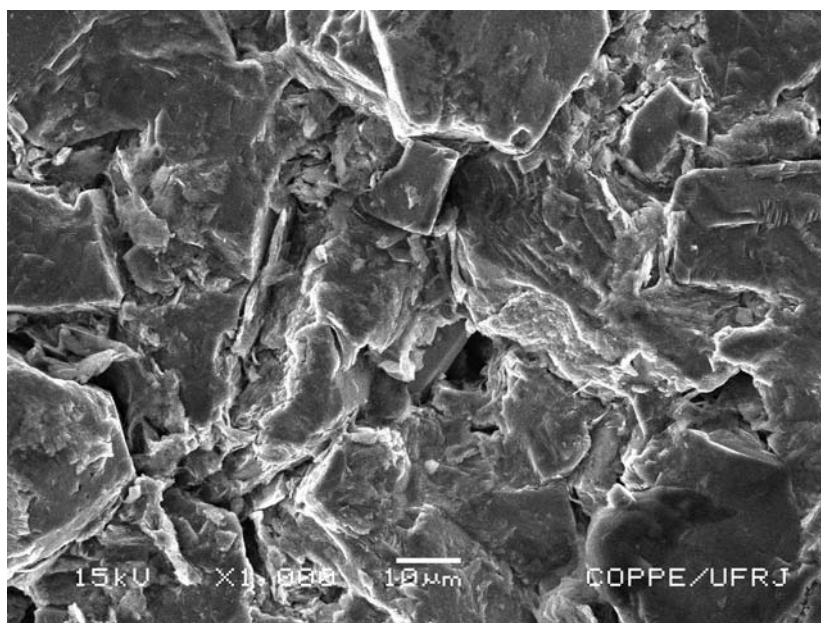
O processo de infiltração pode ocorrer de forma mais intensa por causa da passagem da solução SiC + Si líquido entre os grãos de diamante, sem atrito e sem processo de consumo de carbono a partir da superfície do diamante (figura 55).



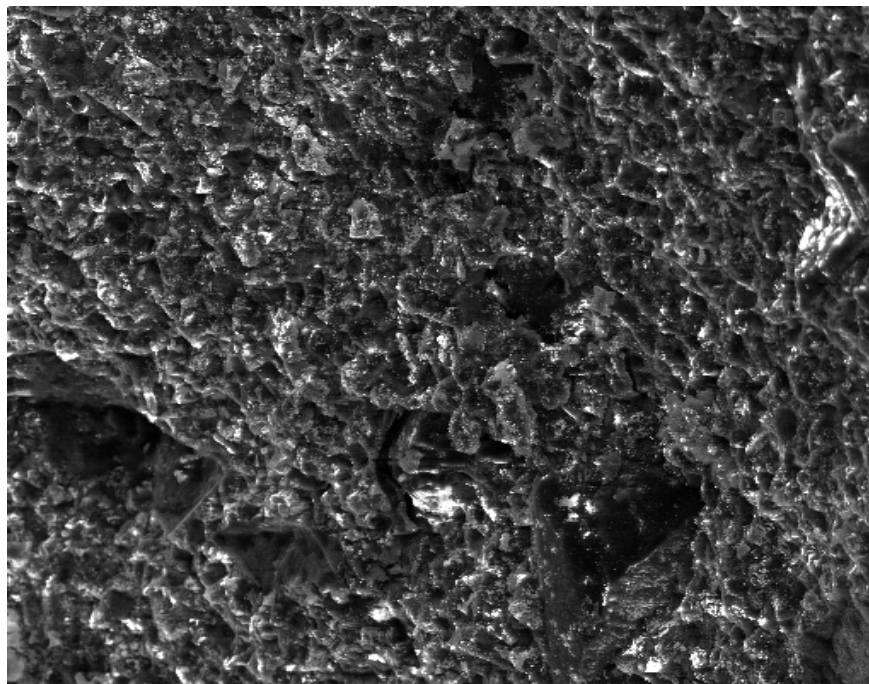
**Figura 55** – Amostra 13Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 7,7$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.

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).

As novas condições de infiltração não permitem a obtenção de policristais sem defeitos. Algumas vezes os defeitos aparecem na extremidade oposta do início do processo de infiltração, dando origem a porosidade (figura 56) ou as inclusões (figura 57).

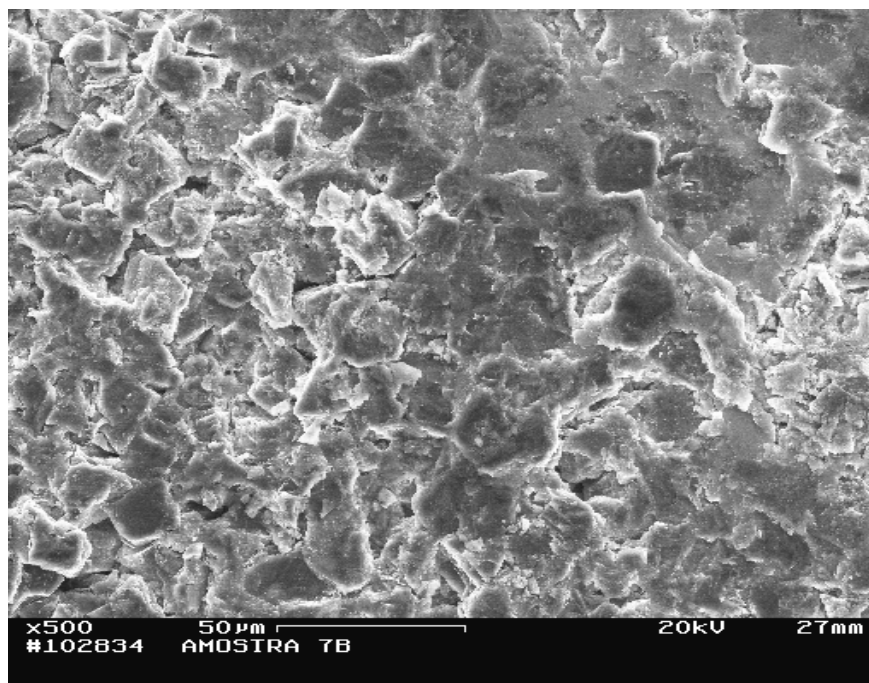


**Figura 56** – Amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.



**Figura 57** – Amostra 9Ab (granulometria do diamante = 40/28  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra retificada.

Na maioria dos casos os experimentos realizados de acordo com o arranjo tipo *b* apresentam estrutura homogênea em toda a altura da amostra como nas figuras 31, 32, 52 e 58.



**Figura 58** – Amostra 7Bb (granulometria do diamante = 14/10  $\mu\text{m}$ , arranjo tipo *b*,  $P = 6,0$  GPa,  $T = 1800^\circ\text{C}$ ,  $t = 30\text{s}$ ) amostra não retificada.

---

---

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÃO

As conclusões dos estudos experimentais e da análise dos processos de transformações estruturais na sinterização do material compósito diamantado (MCD) “D-SiC” são listadas a seguir:

- A formação do disco inicial para o processo de infiltração no compacto de diamante a partir da mistura de pós de Si e grafite favorece a formação da fase SiC ligante dispersa e determina um baixo teor de Si puro no compósito produzido;
- Foi estabelecida que a característica particular da formação do MCD com estrutura de esqueletos (carcaças) interpenetrados de diamante e SiC sob altas pressões (7-8 GPa) é a distribuição homogênea da fase SiC na quantidade de 16-17% em massa;
- A densidade do MCD produzido é igual a 3,45-3,49 g/cm<sup>3</sup> demonstrando que o material sinterizado com teor de 84% em massa de diamante e 16% em massa de Si apresenta porosidade inferior a 0,8%;
- A pressão mais alta (acima de 7 GPa) aumenta o processo de infiltração dos micropós de diamante pelo SiC e a reação de formação do SiC em comparação com outros métodos;
- A diminuição da pressão de sinterização leva ao aumento da porosidade da parte diamantada e como resultado o aumento do teor de SiC no compósito;
- Com a diminuição da granulometria dos pós de diamante utilizados na formação do MCD “D-SiC” diminuíram também os valores da resistência mecânica e da resistência ao desgaste do compósito;
- Foi observado que para manter as elevadas propriedades é necessário manter a quantidade de inclusões metálicas no pó de diamante numa quantidade menor que 0,5% em massa;
- Os resultados dos testes de desgaste mostram que os MCD's obtidos por infiltração do SiC têm a resistência à desgaste compatível com as marcas comerciais do compósito;

- O caráter da ruptura das amostras sob carregamento corresponde a destruição frágil dos materiais com ligação do tipo covalente que não apresenta plasticidade macroscópica. A morfologia do relevo da ruptura do compósito comprova a alta resistência da ligação no sistema de esqueletos (carcaças) interpenetrados de diamante e SiC;
- As propriedades mecânicas das amostras do MCD obtido mostram que este pode ser utilizado com sucesso em insertos de ferramentas variáveis.

## **CAPÍTULO VI**

### **SUGESTÕES PRA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em vista a inovação apresentada na presente dissertação muitas são as perguntas a serem respondidas e os pontos relevantes a serem investigados. Por isso são propostas sugestões para novas oportunidades de pesquisa, tais como:

- Otimização do processo de sinterização;
- Otimização das granulometrias do Di e do Si a serem utilizadas;
- Análise da estabilidade térmica dos MCD's produzidos via altas pressões e altas temperaturas;
- Tentativa de produção de dois compósitos na mesma célula reativa.

---

---

## CAPÍTULO VII

### 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, pp. 320-327.
- Akaishi, M., Yamaoka, S., (1996). "Physical and Chemical Proprieties of the Heat Resistent Diamond Compacts from Diamond Magnesium Carbonate System". Science and Fug, A 209, pp. 54-59.
- American Inst. Physic, (1957). Handbook. Mcgraw-Hill Books, n 5, pp. 3-81.
- Bobrovnitshii, G.S., Osipov, O.S., Filgueira, M., (2003). " Some peculiarities of the diamond micro-powder sintering". International Journal Refractory Metals & Hard Materials, v 21, pp. 251-258.
- Bokiý, G.B., Volkov, A.I., Zubkov, V. M., (1968). "Interação entre o Diamante e Silício sob Altas Pressões e Temperaturas". Relatórios da AN USSR, 181, n 5, pp. 1100-1102.
- Bridgman, P.W., (1952). "Large Plastic Flow and Fracture". Mcgraw-Hill Books, New York, pp. 142.
- Britun, V.F., Oleynik, G.S, Semenenko, N.P., (1992). "Deformation Process During High-Pressure Sintering of Diamond Powders Produced by Catalyc Synthesis". J. Materials Science, 27, n16, pp. 4472-4476.
- Chiaverine, V. "Metalurgia do Pó – Técnica e produtos". 3º edição. São Paulo. Cap. 5, pp. 109-123.
- Cho, H.S., (1990). "Silicon Infiltrated porous Polycrystalline Diamond Compacts and their fabrications". EP 0 374 424 A1
- Cutting Tool Engineering, (1990). N 2, p.62.
- De Vries, R.C., (1975). "Plastic Deformation and Work – Hardening of Diamond". Mat. Res. Bull., n 11, pp. 1193-1200.
- Dyer, B.H.,Phaal, C., Brunand, R.P., (1988). "Thermally Stable Diamond Abrasive Compact Body". US Patent 4.789.385.

- Epifanov, V.I., Pesina, A. Ya., Zykov, L.V., (1971). “Tecnologia do Tratamento dos Diamantes”. Ed. Nauka, Moscou, p. 80.
- Evans T., Phaal C., (1962). “Dislocation loops in Diamond”. *Ibid*, 7, n 77, pp. 843-846.
- Fedoseev, D.V., Deriagin, B.V., (1978). “Sobre a sinterização de diamantes sintéticos”. *Sinteticheskie Almazy*, n 4, pp. 5-9. (em russo).
- Field, J.E., (1979). “Properties of Diamond”. Akad. Press. Londres, pp. 674.
- Hall, E.H., Malby, G.T., (1966). “The Strength of Diamond”. *Trans. HSME*, n 11, pp. 373-376.
- Horton, M.D., Pope, B.J., Hall, H.T., (1974). “Sintered Diamond”. *Diamondpartner in Productivity Conference*. Washington, 11-12 November, pp. 251-258.
- Kanda, H., Sate, Y., Akaishi, M., (1982). “Sintering Behaviour of the Diamond – Cobalt System at High Temperature and Pressure”. *J. Materials Science*, 17, n 3, pp. 193-198.
- Khirt, J., Lote, I., (1971). “Dislocation Theory”. Ed. Pres.Pub, TNY, pp. 600.
- Kindlein, W.Jr. (1999). “Obtenção e Caracterização de Pó de Diamante Sintético por Altas Pressões”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais PPGEM. pp. 9-18.
- Kolomeyskaia, M.F., (1967). “Os Diamantes Naturais e Sintéticos na Indústria”. Moscou, pp. 275. (em russo).
- Larsson, P., Axén, N., Ekström, T., Gordeev, Sergei, Hogmark, S, (1999). “Wear of a new tipe of diamond composite”. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 17, 453-460.
- Lisovsky, A.F., Graclieva, T.E., Kulakovsky, V.N., (1995). “Composites and Properties of (Ti,W)-WC-Co Sintered Carbides Alloyed by MMI Process”. *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, v.13, pp. 375-383. (em russo).
- Malanhin, N.I., Malanhina, R.V., (1969). “O Estudo da Fratura Estática do Diamante”. *Journal Almazy*, n 5, pp. 15-17. (traduzido pelo professor G.S. Bobrovnitchii).
- Naiditch, Yu. V., (1972). “Os Efeitos de Contato em Fusões Metálicas”. Ed. Naukova Dumka, Kiev, pp. 196. (em russo).



- 
- Nesmelov, A.F., (1964). “As Ferramentas Diamantadas na Indústria”. Moscou, pp. 260.
  - O’Konnor, J.R., (1968). “Carbeto de Silício In: Teoria e Prática do Crescimento dos Cristais”. Ed. Metalurgia, Moscou, pp. 125-160. (em russo).
  - Petrosian, (1962). “Ferramentas Diamantadas”. Moscou, pp. 260. (em russo).
  - Pope, B. J., Norton, M. D., Hall, H. T, (1972). “Megadiamond, A New Superhard Materials”. Congress American Ass. Tec. of Diamond Scotdail. Arizona, v. 1, pp. 390-401.
  - Ramalho, A M. (2003). “Metodologia para Seleção de Materiais e Tecnologia de Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas no Processo de Síntese/Sinterização dos Materiais Superduros”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros.
  - Ringwood, A.E., (1991). “Production of Diamond Compacts Consisting Essentially of Diamond Crystals Bonded by Silicon Carbide”. US Patent 5.010.043.
  - Rowcliffe, D.J., Jayaram, V., Hibbs, M.K., Sinclair, R., (1988). “Compressive Deformation and Fracture in WC Materials”. A 105/106, pp. 299-303.
  - Scheingger, A.E., (1960). “Física do Fluxo dos Líquidos Através de Meios Porosos”. Gostoptekhizdat, Moscou, pp.252. (em russo).
  - Schvarskopf, P., Kieffers, R., (1961). “Cemented Carbides”. Machillon Books Company, n 5, pp. 236.
  - Shaffer, P.T.B., (1998). “Engineering Properties of Carbides”. Engineered Materials Handbook, v 4, Ceramic and Glasses, pp. 806-807.
  - Shul’piakov, Yu. F., Genshaft, Yu. S., (1974). “Interação do Diamante com Elementos Variáveis em Condições de Altas Pressões e Temperaturas”. In: Propriedades Físico-químicas dos Diamantes, Coletânea de trabalhos do VNIIALMAZ, Moscou, n 3, pp. 50-58. (em russo).
  - Shulzhenko, A.A., et al, (1971). “Algumas propriedades dos cristais de diamante de hábitos variáveis”. Sinteticheskie Almazы, v. 2, pp. 9-13. (em russo).
  - Skury, A L. D. (2001). “Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental para sua Produção a Partir de Grafite Nacionais no Sistema Mn-Ni-C”. Tese de Doutorado.

- Universidade Estadual do Norte Fluminense. Laboratório de Materiais Avançados. Setor de Materiais Superduros. pp. 226.
- Slack, G.A., Bartram, S.F., (1975). "Thermal Expansion of Some Diamond-Like Crystal". J. Appl. Phy., 46, v. 1, n 1, pp. 89-98.
  - Thummer, F., (1980). "Sintering and High Temperature Proprieties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC". Sintering and Related Processes, NY, pp. 247-277.
  - Tonkov, E. Yu., (1979). "Os Diagramas de Fase dos elementos sob Alta Pressão". Ed. Nauka, Moscou, pp.192. (em russo).
  - Tonkov, E.Jr., (1998), "Transformações Fásicas de Compostos Químicos Sobre Alta Pressão". Metalurgia.
  - Tomlinson, P.N., Pirkin, N.I., Burnapol, K.P., Laminer, A., (1985). "High Performance Drilling – Syndax-3 shows versatility". IDR, n 6, pp. 293-304.
  - Verestshagin, V.A., Juravlev, V.V., (1991). "Materiais e Revestimentos Compósitos com os diamantes". Minsk. Ed. Nauka e Technika, pp. 201.
  - Vishnevsky, V.C., (1971). "Inclusões em Diamantes Sintéticos e sua Influência na Estrutura e Propriedades dos Cristais". J. Diamante Sintético, Kiev, n 10, pp. 35-39. (em russo).
  - Voronin, G.A., Osipov, A.S., Stcherbakov, A.V., (1988). "A Resistência e as Propriedades Elásticas dos Materiais Compósitos a base de Diamante". Materiais Superduros na Indústria, Kiev, Ed. ISM AN da Ucrânia, pp. 65-68.
  - Voronin, G.A., Osipov, O.S., Shul'zhenko, A.A., (1995). "Compósito à base de Diamante e Carboneto de Silício Destinado para Aplicação em Brocas de Perfuração das Rochas". Mineralogitcheskii Journal, Kiev, pp. 90-95, (em ucraniano).
  - Voronin, G.A., Zerda, T.W., Qian, J., Zhao, Y., He, D., Dub, S. N, (2003). "Diamond-SiC nanocomposites sintered from a mixture of diamond and silicon nanopowders", Diamond and Related Materials, n 12, pp. 1477-1481.
  - Yang, J., Hegbusi, O.J., (2000). "Kinectis of silicon-metal alloy infiltration into porous carbon". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, n 31, pp. 617-625.
  - Yu, Hongchang, Li, Shangiie, 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 Hidrostaticamente”. Ed. Naukova Dumka, Kiev, pp. 186. (em russo).
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sil%C3%ADcio> acessado em 09/01/2006.