

CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS MATERIAIS CERÂMICOS SUBMETIDOS A ALTA PRESSÃO NAS BIGORNAS DE BRIDGMAN¹

Raphael Maciel de Souza²
Manuella Vilar Figueiredo²
Alan Monteiro Ramalho³
Guerold S. Bobrovnitchii⁴

Resumo

Para a síntese e sinterização industrial dos materiais superduros por processos de altas pressões e altas temperaturas estáticas, são empregadas como meio comprimível as cápsulas deformáveis, independentemente do tipo de tecnologia empregada: Belt, Multipistões e Bigorna com Concavidade. As cápsulas deformáveis são feitas de materiais cerâmicos e ficam submetidas a parâmetros de pressão e aquecimento que variam entre 4,5GPa à 8,0GPa e 1200°C à 1300°C. Para suportar a essas severas condições os materiais cerâmicos devem ter características especiais, tais como: elevada resistência térmica, inércia química e determinada resistência ao cisalhamento. Este último item constitui a principal característica na seleção de materiais cerâmicos para uso como cápsula deformável. Neste trabalho é realizada a medição da resistência ao cisalhamento de alguns materiais cerâmicos encontrados na região de Campos dos Goytacazes/RJ. Essa medição foi feita empregando-se as bigornas de Bridgman a qual possibilita determinar a altura crítica, ou máxima espessura comprimível, de cada material testado. Os resultados dos ensaios servem como dados práticos para a melhor seleção de materiais cerâmicos para cápsulas deformáveis.

Palavras-chave: Calcita; Bigornas de Bridgman; Materiais cerâmicos; Alta pressão.

CHARACTERIZATION OF SOME CERAMIC MATERIALS SUBMITTED HIGH PRESSURE IN BRIDGMAN'S ANVILS

Abstract

At the synthesis and sintering of the superhard materials by processes of high pressures and high temperatures almost static, are used gaskets, independent of the type of employed technology: Belt, Multipiston and Anvil with Concavity. The deformable capsules are made of ceramic materials and are submitted the parameters that change between 5,0 GPa the 8,0 GPa and 1200°C to 1300°C. To support to these severe conditions, the ceramic materials must allow characteristics special, such as: high thermal resistance, inertia chemical and determined shear strength. This last factor constitutes the main characteristic in the selection of ceramic materials for use as deformable capsule. In this work is carried on the measurement of the shear strength of some ceramic materials found in the region the Campos of the Goytacazes/RJ. This measurement was carried on using the anvils of Bridgman, it can be to determine the height critical, or maximum thickness compressible, of each tested material. The results of the testing can support data practical for the best selection of ceramic materials to use as gasket.

Key words: Calcite; Bridgman's anvils; Ceramics materials; High pressure.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual Norte Fluminense.

³ Doutor em Engenharia de Ciências dos Materiais no Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual Norte Fluminense.

⁴ Prof. Titular do Setor de Materiais Superduros, do Laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Estadual Norte Fluminense.

1 INTRODUÇÃO

Na síntese e sinterização dos Materiais Superduros (MSD) tais como os diamantes e o nitreto cúbico de boro (cBN), são aplicados processos industriais que envolvem a alta pressão e temperatura (HPHT). Esses processos normalmente utilizam: uma prensa hidráulica especial, um dispositivo de alta pressão (DAP) com meio comprimível sólido. Esse meio comprimível tem a função de transmitir a alta pressão, gerada pelo DAP, de forma multilateral para a amostra.⁽¹⁾ Outras funções do meio comprimível são:⁽²⁾

- Isolar eletricamente as partes metálicas que compõem o DAP, de modo que a corrente elétrica passe pela amostra como parte de um circuito elétrico;
- Isolar termicamente a amostra, com a finalidade de evitar que o calor gerado na mesma dissipe-se para o DAP, o que pode causar danos no mesmo;

Até o presente momento, alguns materiais cerâmicos estão sendo utilizados com sucesso como meio comprimível na forma de cápsulas deformáveis e/ou gaxetas. O grande problema dos materiais cerâmicos é sua enorme variação de propriedades, o que restringe o uso destes materiais para aqueles que apresentam os seguintes requisitos: (a) inércia química; (b) elevado isolamento térmico-elétrico; (c) resistência ao cisalhamento. Este último item, é provavelmente o quesito mais importante na seleção de materiais cerâmicos para uso como cápsulas, pois os materiais que podem atuar nessa função têm que apresentar uma compressibilidade determinada, ou seja, o material deve se deformar até um certo nível, após o qual a deformação, na forma de fluxo do material cerâmico, tem que cessar. A cápsula funciona como meio comprimível para a amostra, além de prover uma gaxeta vedando a câmara de compressão do DAP e fornecendo tensões compressivas de apoio às superfícies das partes do DAP mais severamente solicitadas durante o processo de HPHT.⁽³⁾

Os processos para a síntese e sinterização dos materiais superduros envolvem parâmetros que vão de 4,5 GPa à 8,0 GPa, sob temperaturas de 1473 K à 2073 K por períodos de até 4 horas,⁽¹⁾ dependendo do tipo de DAP. Basicamente a indústria dos MSD trabalha com três tipos de DAP: (a) DAP Tipo "Belt"; (b) DAP Tipo Multipistões; (c) DAP tipo Bigorna com Concavidade. Existem versões aperfeiçoadas ou particularidades dos DAPs usados na indústria, mas quase todos derivam do projeto de um dos DAPs citados acima. Deve-se observar que em alguns DAPs a cápsula deformável serve somente como meio comprimível, enquanto que em outros, serve também para a formação de gaxetas. O importante é notar que em todos os DAPs são empregadas cápsulas/gaxetas feitas de material cerâmico.⁽⁴⁾

A Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), localizada em Campos dos Goytacazes/RJ, possui nas dependências do setor de materiais superduros duas prensas hidráulicas especiais de fabricação Russa, capazes de aplicar carregamentos de 2500 ton e 630 ton. A prensa de maior capacidade utiliza DAP tipo bigorna com concavidades cônicas variáveis feitas de aço rápido, capazes de realizar a síntese dos diamantes sob 4,5 GPa, 1673 K por até 10 min. A prensa de 630 ton utiliza DAP tipo bigorna com concavidade toroidal, feita de metal duro, capaz de realizar sinterizações de pastilhas de diamantes ou de cBN, sob parâmetros de 6,0 GPa à 8,0 GPa e temperaturas da ordem de 2073 K por períodos de até 3min.⁽¹⁾

As tecnologias de síntese /sinterização de MSD podem ser divididas em etapas, conforme a Figura 1. Nesta Figura, pode-se observar a importância da cápsula/gaxeta como item essencial. Além disso, é sempre interessante citar Tracy Hall, o famoso cientista norte americano que participou da primeira síntese de diamantes em 1954 e que vislumbrou o estudo do material da cápsula/gaxeta como um dos meios de elevar a produtividade industrial dos MSD.⁽⁴⁾

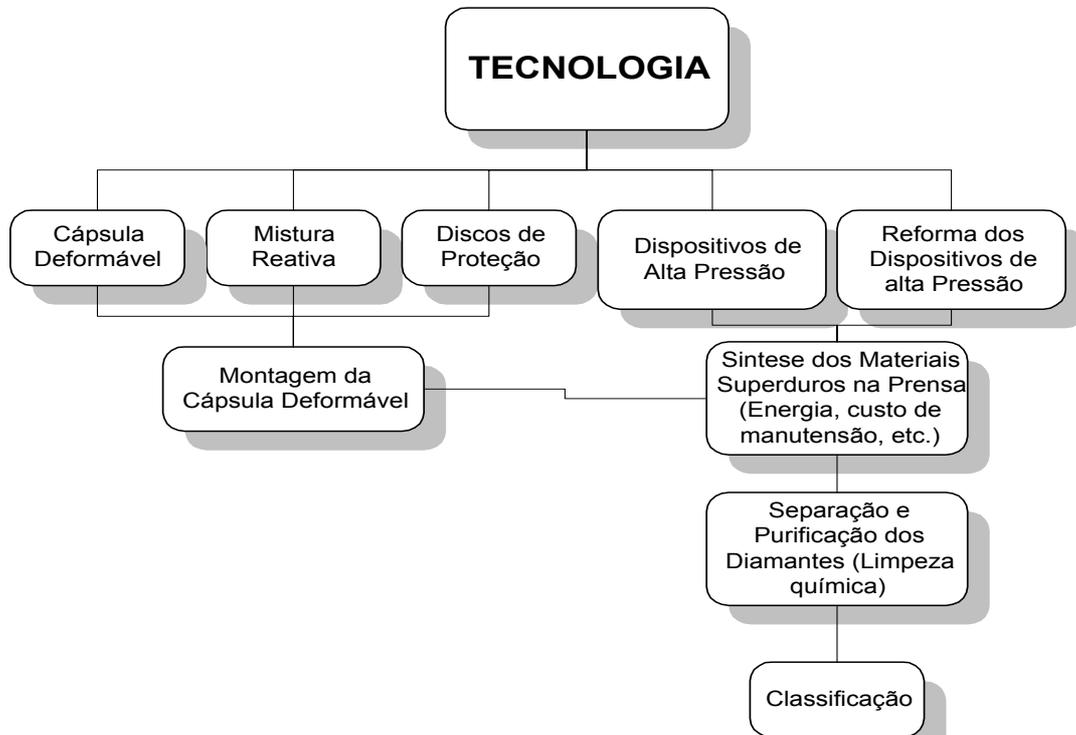


Figura 1. Etapas da tecnologia de síntese/sinterização dos MSD utilizadas pela UENF. ⁽¹⁾

2 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

Para estudo da compressibilidade dos materiais cerâmicos sob alta pressão, pode ser utilizada a metodologia de compressão simples dos materiais entre superfícies planas de trabalho do DAP tipo bigorna de Bridgman, Figura 2. Essa metodologia consiste basicamente em comprimir nas bigornas de Bridgman amostras em forma de discos e de espessuras diferentes com valor determinado da força. A amostra que foi comprimida é retirada das bigornas de Bridgman e a espessura final medida. O experimento consiste em determinar a espessura final, que é constante, independente da pressão final aplicada ou da espessura inicial. Esse valor de espessura final é denominado de *Altura Crítica* (h_c) do material. Já se sabe⁽³⁾ que a espessura da amostra (h) é relacionada com a resistência ao cisalhamento (τ) da mesma nas Bigornas de Bridgman através da seguinte fórmula:

$$\frac{dp}{dr} + \frac{2 \cdot a}{h} \tau(p) = 0 \quad (1)$$

Onde: a - raio externo da face de trabalho bigorna de Bridgman;

r - variável do raio;

h - espessura da gaxeta, ou variável da altura da amostra;

p - pressão aplicada sobre a amostra e

τ - resistência ao cisalhamento do material da amostra.

O ensaio nas Bigornas de Bridgman torna-se um meio simples e barato para caracterizar a resistência ao cisalhamento do material cerâmico por meio da determinação da altura crítica, ou seja, materiais cerâmicos que apresentam altura crítica próxima daqueles que já são usados com sucesso nos processos de HPHT podem, provavelmente, serem usados como materiais para cápsulas/gaxetas.⁽¹⁾

No presente trabalho, o material cerâmico padrão (que já é usado com sucesso no processo de HPHT) é a calcita de origem Russa, ou simplesmente calcita Russa. Todos os demais materiais serão testados com a finalidade de comparar com a altura crítica da calcita Russa.

Deve-se notar, antes de tudo, que materiais com h_c distantes do ideal (tanto para mais quanto para menos) podem comprometer o processo e/ou danificar o DAP causando explosões, seja na etapa da elevação da pressão ou durante o processo de HPHT.

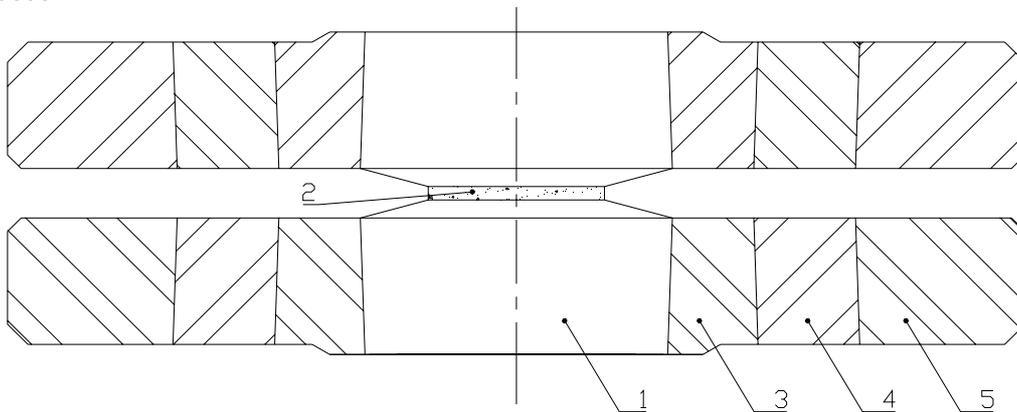


Figura 2. Dispositivo de alta pressão tipo bigornas de Bridgman, onde: 1 – Bigorna; 2 – Disco/amostra; 3, 4 e 5 – Anéis de cintamento.⁽¹⁾

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram testados os seguintes materiais cerâmicos:

- a. Calcita Russa;
- b. Clarofilito de Taparuba/MG;
- c. Caulinita de Campos dos Goytacazes/RJ;
- d. Argila de Campos dos Goytacazes/RJ;
- e. Argila + 5% de resíduos em pó do corte de granito;
- f. Argila + 10% de resíduos em pó do corte de granito;
- g. Calcita de Itapemirim;
- h. Calcita de Itapemirim + 5% de resíduos em pó do corte de granito;
- i. Calcita Russa reciclada;
- j. Calcita de Itapemirim + 0,5% de óxidos de ferro;
- k. Calcita de Itapemirim + 1,0% de óxidos de ferro;
- l. Calcita de Itapemirim + 2,0% de óxidos de ferro;
- m. Calcita de Itapemirim + 3,0% de óxidos de ferro e
- n. Calcita de Itapemirim + 6,0% de óxidos de ferro;

O conjunto de ações necessárias para realizar os testes de compressibilidade nas bigornas de Bridgman podem ser descritas a seguir:

- (a) Peneiramento do pó cerâmico para obter uma granulometria inferior a $125\mu\text{m}$;⁽¹⁾
- (b) Pesagem de quantidades de pós-cerâmicos peneirados com o objetivo de fabricar amostras em forma de discos de diferentes espessuras. As amostras utilizadas foram de: 0,619; 1,239; 1,858; 2,477; 3,097; 3,176; 4,336; 4,955; 5,575 e 6,194 gramas, sendo preparadas 5 amostras para cada valor;
- (c) Compactação (sob pressão de 280 MPa) do pó cerâmico peneirado e pesado numa determinada matriz de aço para a obtenção de amostras em forma de discos com diâmetro constante de 26mm e espessuras diferentes (de acordo com suas massas);
- (d) Medição da espessura inicial de cada amostra em forma de disco por meio de um micrômetro;
- (e) Posicionamento das amostras medidas entre as superfícies de trabalho das bigornas de Bridgman feitas de metal duro;
- (f) Acionamento do circuito hidráulico da prensa e regulação da velocidade de compressão;
- (g) Compressão de cada amostra até um o valor de pressão de 3,2 MPa no cilindro principal;
- (h) Desligamento do circuito hidráulico e alívio da pressão até zero;
- (i) Medição e registro da espessura final de cada amostra comprimida, por meio de um micrômetro e
- (j) Elaboração do gráfico (espessura inicial x espessura final) e determinação do patamar de estabilização da espessura final (ou altura crítica – h_c).

Para a realização dos experimentos em alguns materiais reciclados foi necessária a queima a 250°C durante 1 hora após a cominuição, a fim de eliminar os efeitos nocivos da resina polimérica empregada como ligante na preparação das cápsulas. Deve-se ressaltar que alguns materiais reciclados foram testados sem qualquer preparação prévia, sendo apenas moído. Em todos os materiais reciclados, seja ele queimado ou não, foi realizada a decantação (imersão em água por um período de 48 horas) visando também a eliminação da influencia das resinas no ensaio das bigornas de Bridgman. Além disso, foi efetuada a separação nas cápsulas recicladas da parte superior (Topo) da parte inferior (Fundo) para a realização do estudo das mesmas.

É importante notar as diversas fases da calcita em função dos parâmetros termodinâmicos de pressão e temperatura, como mostrado na Figura 3. Nessa Figura pode-se notar que sob alta pressão e alta temperatura a fase estável do CaCO_3 é a aragonita.⁽⁵⁾ A calcita, em relação a aragonita, tem menor densidade relativa, em torno de 2,72, sendo a da aragonita de 2,85.⁽⁶⁾ Isso influencia no resultado final dos ensaios de Bridgman, principalmente para materiais reciclados.

Os valores dos pesos dos pós-cerâmicos referem-se a espessura inicial obtido para o material definido como padrão neste trabalho (calcita Russa).

Os valores do diâmetro interno da matriz e de pressão estão de acordo aos adotados em outros trabalhos sobre este ensaio.⁽¹⁻³⁾ Depois da compactação as amostras, na forma de disco, estavam prontas para serem posicionadas entre as superfícies de trabalho das bigornas de Bridgman e submetidas a alta pressão. A velocidade de compressão das amostras em forma de disco foi de 0,01 mm/s.

O valor da pressão hidráulica na compactação das amostras entre as bigornas de Bridgman esta em função da pressão de transformação de fase do Bismuto (Bi I→II, aproximadamente 2,55 GPa). Neste trabalho a pressão hidráulica necessária, para fazer a mudança de fase do Bismuto inserido no interior de uma amostra em forma de disco (composta por Calcita Russa), foi de 3,2 MPa. O procedimento detalhado para a obtenção deste valor é encontrado na da tese de Ramalho.⁽¹⁾

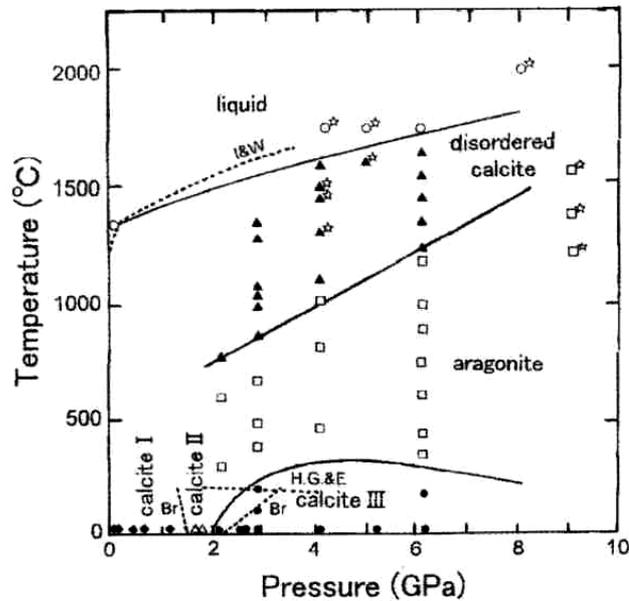


Figura 3. Diagrama de fase do CaCO₃ ⁽⁵⁾

4 RESULTADOS

Os resultados apresentados na Figura 4 revelaram que a adição de resíduos de granito à calcita de Itapemirim (ou calcita nacional) e à argila proveniente de Campos dos Goytacazes/RJ causou uma diminuição da espessura crítica desses materiais em relação ao material padrão. A calcita de Itapemirim pura foi o material que apresentou a maior estabilidade na altura crítica, embora esta estagnação tenha sido inferior à da calcita russa. Pode-se observar também que caulinita, a argila sem adição de resíduos e o clarofilito não apresentaram resultados satisfatórios, devendo ser descartados.

Os resultados dos ensaios para os materiais reciclados nas bigornas de Bridgman são apresentados a seguir nas Figuras 5. Estes materiais além de serem prejudiciais ao meio ambiente, não apresentaram nenhuma estabilidade em sua altura crítica e também devem ser excluídos.

Em contrapartida, a adição de óxido de ferro à calcita de Itapemirim acarretou no aumento da altura crítica, o que pode ser verificado na Figura 6. Em todos os casos, o resultado final foi superior ao da calcita pura e apresentaram uma boa estabilidade. O melhor resultado obtido foi a adição de 2% de óxido de ferro à calcita pura (Itapemirim).

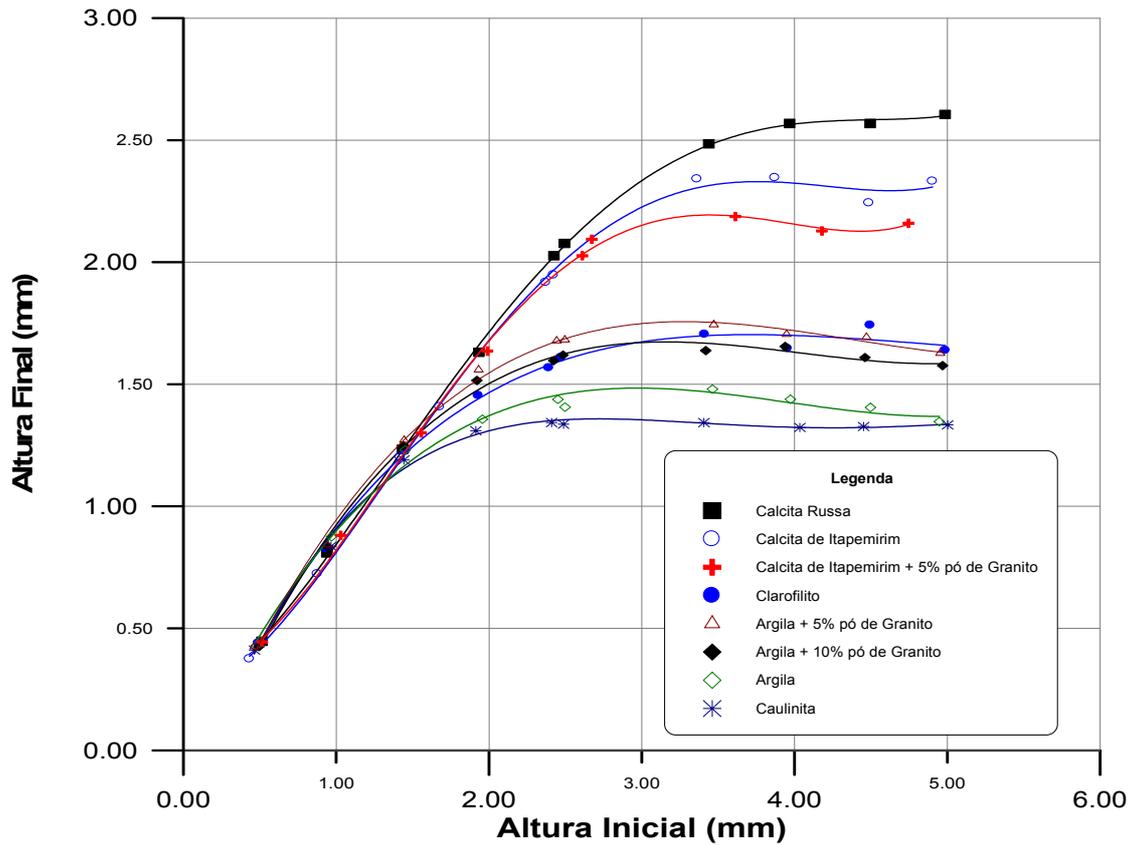


Figura 4. Relação entre a altura inicial e a altura final, para diversos materiais.

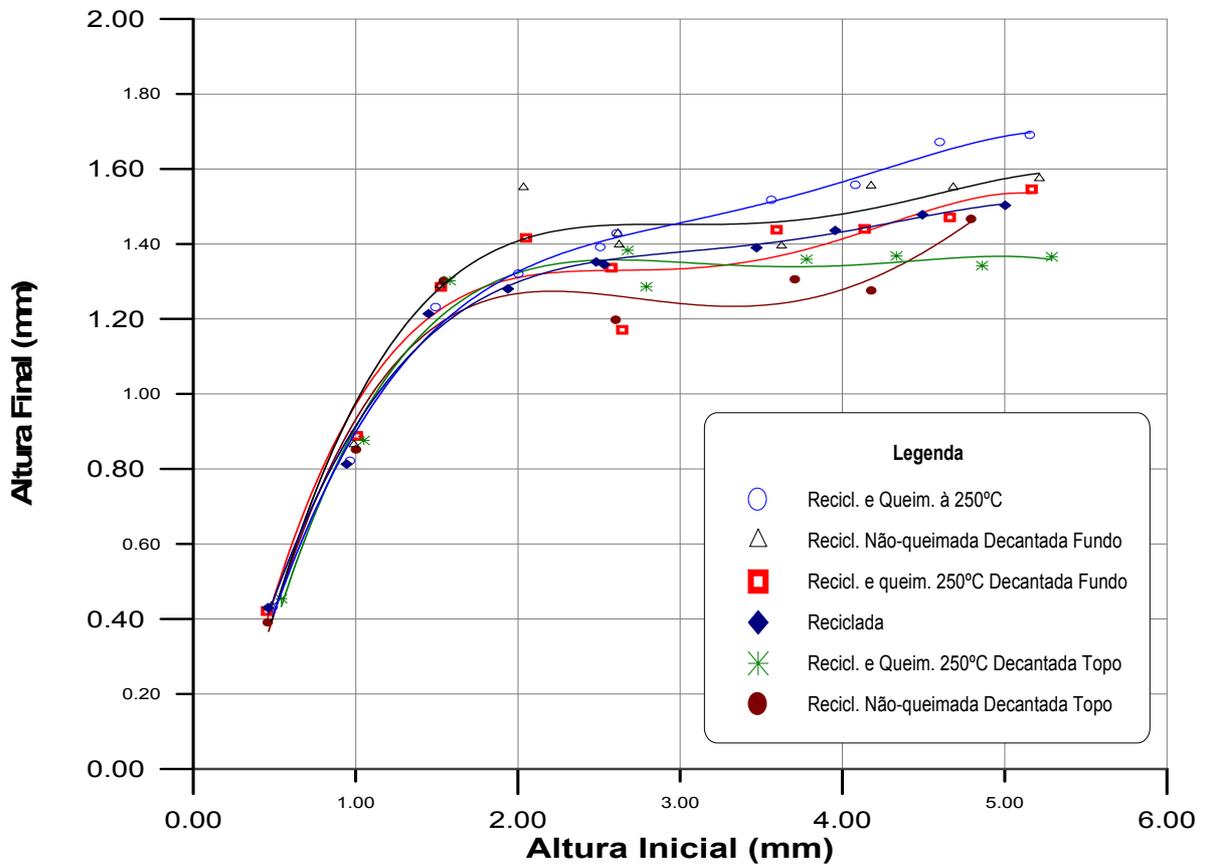


Figura 5. Relação entre a altura inicial e a altura final, para as diversas camadas de material reciclado decantado, queimado ou apenas moídos.

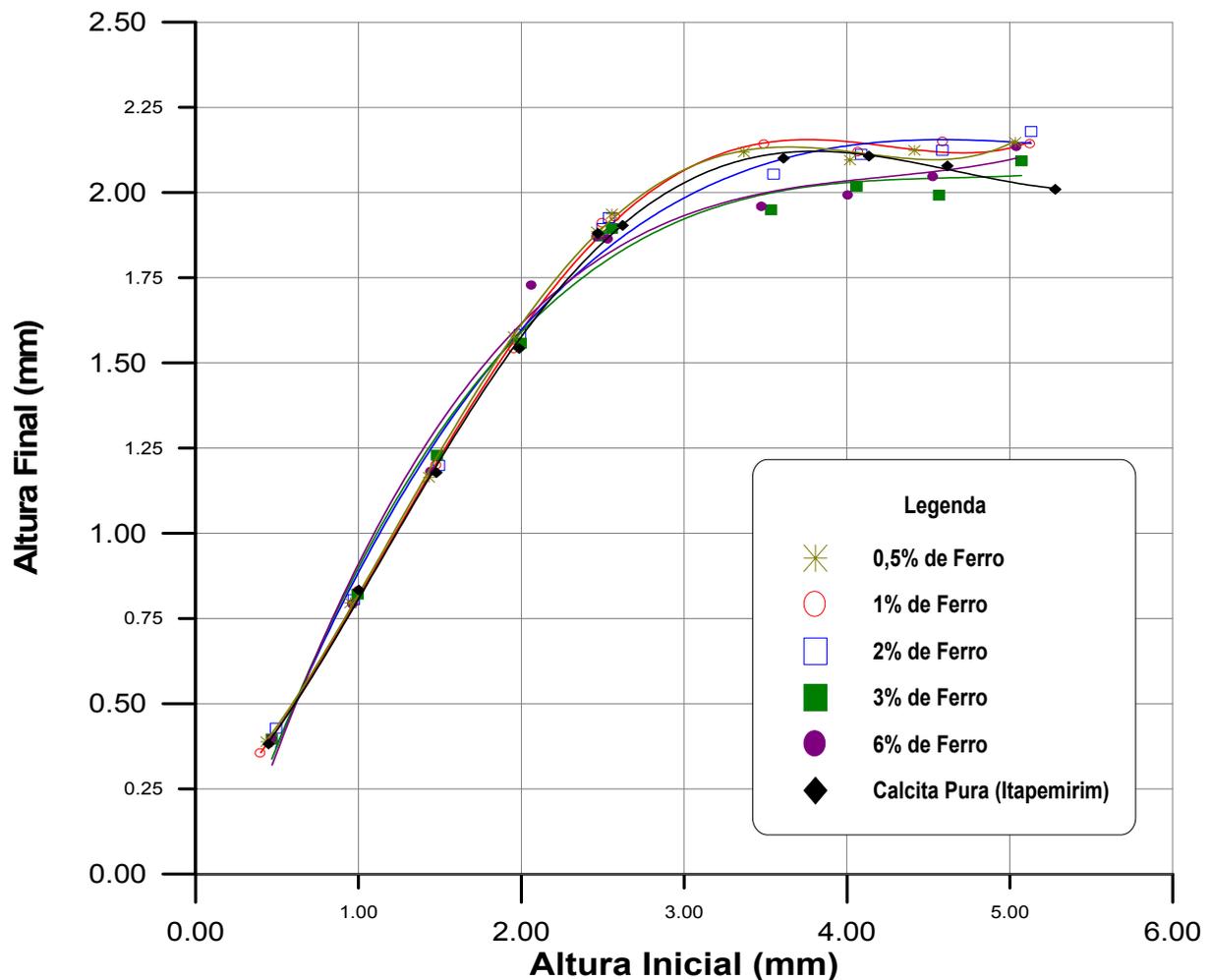


Figura 6. Determinação da altura crítica (altura final máxima) nas amostras de calcita de Cachoeiro de Itapemirim/ES, contendo óxido de ferro.

4 CONCLUSÕES

Da análise dos gráficos pode-se concluir que:

- A adição de resíduos de granito não revelou ser vantajoso em termos de altura crítica dos materiais analisados;
- Por experiência prática, materiais que apresentam uma variação fora de $\pm 16\%$ em relação à h_c da calcita Russa são considerados inadequados para uso como cápsulas deformáveis;⁽¹⁾
- O uso de pequenas porcentagens de óxidos de ferro tende a melhorar a altura crítica e a estabilidade em relação à altura inicial, merecendo melhores estudos, já que apresenta um pequeno aumento em relação à altura crítica da calcita de Cachoeiro de Itapemirim/ES;
- O material reciclado além de ser desvantajoso em termos de altura crítica também é prejudicial ao meio ambiente devido à resina fenólica, devendo ser descartado até mesmo para a reciclagem parcial do mesmo e
- A altura crítica inferior do material reciclado em relação ao material padrão pode ser explicado não só devido à presença da resina, mas principalmente a provável mudança de fase da calcita para a aragonita, pois este o material reciclado já havia sido submetido aos processos de HPHT.

REFERENCIAS

- 1 Ramalho A M. (2003), “Metodologia de Seleção de Materiais e Tecnologia de Fabricação das Cápsulas Deformáveis Utilizadas nos Processos de Síntese / Sinterização dos Materiais Superduros”, Tese de Doutorado da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 242p.
- 2 Gerasimovich A. V., Borimskii A. I., Grigoriev N. M., (1998). “Compressibility of Materials Used for Deformable Containers and Containers in Solid-Phase High-Pressure Apparatus” *Journal Superhard Materials*, Vol. 20, N° 1, pp. 50 – 58.
- 3 Wakatsuki M., Ichinose K., Aoki T. (1972), “Notes on compressible container and Bridgman-Anvil type high pressure apparatus”, *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 11, pp. 578 – 590.
- 4 Hall H. T. (1976), High Pressure Techniques. In: Hall H. T., *High Pressure Technology*, USA, Chapter II, pp. 1 – 33.
- 5 Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakurai N., Kobayashi, Onodera A., Shimomura O., Kikegawa T. (2001), “Phase Relations of CaCO₃ at High Pressure and High Temperature” *American Mineralogist*, Volume 86, pp. 997—1002.
- 6 Danna J. D. (1978), *Manual de Mineralogia*, Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro/RJ, vol.2.