

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE COMPÓSITO ABRASIVO DE DIAMANTE-Si OBTIDO POR SINTERIZAÇÃO CÍCLICA APAT*

Getúlio da Silva Abreu¹
Ana Lúcia Diegues Skury²
Guerold Sergeevitch Bobrovitchi³

Resumo

O objetivo geral foi produzir e caracterizar a microestrutura de um compósito abrasivo nanoestruturado no sistema D-Si, via sinterização cíclica de alta pressão e alta temperatura (HPHT). A sinterização cíclica em alta pressão e alta temperatura de compósitos foi feita a partir de uma mistura de 70% diamante e 30% de Si como ligante, o qual foi moído por moagem de alta energia sendo então partícula nanométrica. A sinterização foi realizada por 1 a 4 ciclos de pressão (P) de 7GPa-4GPa e temperatura (T) 1600°C-300°C, para um tempo (t) de 1min. As análises de difrações de raios X mostraram a ocorrência, além do diamante, de SiC, FeSi e grafite. As análises de MEV e EDS mostraram uma distribuição uniforme dos cristais de diamante na matriz de SiC. A análise da região de fratura das amostras mostrou que todos os cristais de diamante foram abrangidos pelo ligante, ou seja, a liga formada a partir da interação de carbono e de silício. Finalmente, conclui-se que esta pesquisa aprimorou a técnica de produção de MCDs para uso futuro em bits de brocas de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: Carbetos de silício; Compósitos diamantados; Sinterização.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION D-SI ABRASIVE COMPOSITES OBTAINED IN SINTERING CYCLIC HPHT

Abstract

The overall objective was to produce and characterize the microstructure of a nanostructured composite abrasive in D-Si system, via high pressure high temperature (HPHT) cyclic sintering. Cyclic sintering at high pressure and high temperature composites is made from a mixture of 70% diamond and 30% Si as a binder, which was ground by high energy milling then being nanometric so particle. Sintering was carried out by 1 to 4 pressure cycles (P) 7GPa-4GPa and temperature (T) 1600 °C-300°C for a time (t) of 1 min. The analysis of X-ray diffraction showed the occurrence, in addition to diamond, SiC, FeSi and graphite. The SEM and EDS analysis showed a uniform distribution of diamond crystals in a SiC matrix. The analysis of the samples fractured region showed that all diamond crystals were covered by the binder, or the alloy formed from the interaction carbon and silicon. Eventually, it is concluded that this study improved the MCDs production technique for use in future bit oil well drilling bits.

Keywords: Silicon carbide; Diamond composites; Silicon; Cyclic sintering.

¹ Engenheiro, Doutorando, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

² Bacharelado e Licenciatura em Física, Doutora, Professora, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

³ Engenheiro, PhD, Professor Emérito, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

Do ponto de vista das características cristalográficas e termodinâmicas o material que mais se aproxima do diamante é o silício. O silício se cristaliza no sistema cúbico (como o diamante) e ao reagir com o carbono forma o carbeto de silício. Este material possui alta resistência à oxidação. Contudo é cada vez maior o interesse científico em pesquisar a influência das condições de sinterização dos compósitos diamantados no sistema “Diamante-Si” (pressão, temperatura e tempo de aquecimento) sobre sua estrutura e propriedades físico-químicas visando a obtenção de materiais com alta dureza, boa tenacidade à fratura e elevada estabilidade térmica. Uma das alternativas viáveis para o melhoramento dos compósitos constitui-se na utilização de matéria prima (diamante e/ou silício) em escala manométrica [1].

As propriedades físico-químicas do diamante são interessantes. É o sólido de maior dureza, é excelente condutor de calor, é transparente, é ótimo isolante elétrico, tem coeficiente de atrito muito baixo e tem alto índice de refração, o que faz com que a luz, ao passar por ele, seja significativamente desviada de sua trajetória original, fenômeno óptico que confere ao diamante seu brilho peculiar. Na temperatura ambiente (cerca de 20°C) resiste ao ataque de qualquer produto químico e, em atmosferas sem oxigênio em geral, pode ser aquecido até 3547°C, permanecendo inalterado, pois é um tipo de material que possui a maior temperatura de fusão [2]

A sinterização com parâmetro cíclico refere-se à prática de sinterização, porém com uso de ciclos alternados, por exemplo, de pressão e temperatura. É possível manter os parâmetros fixos durante certo tempo de ciclo, em geral, da ordem de alguns minutos. Podem ser considerados como parâmetros: pressão(P), corrente elétrica (I), voltagem(V), potência(P) e resistência (Ω) [3].

O objetivo geral deste trabalho foi obter compósitos nanoestruturados de diamante e silício através de sinterização cíclica de altas pressões e altas temperaturas (HPHT). E posteriormente fazer uma caracterização microestrutural dos materiais obtidos através das seguintes técnicas: a) difração de raios-X (DRX), b) microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS); c) microscopia confocal.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação dos compósitos foram: a) diamante com granulometria 15/106 μm , produzido no setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados da UENF (SMSD/LAMAV/UENF); b) Silício Aldrich 100 μm . Para preparar a mistura reativa, feita a pesagem dos pós de diamante e silício na proporção de 70% de diamante e 30% de silício. Em seguida, a mistura foi submetida ao processo de Moagem de Alta Energia (MAE). Esta composição foi determinada a partir de estudos anteriores [4]. É importante saber que o diamante e o silício utilizados na preparação da mistura foram moídos ao mesmo tempo, a fim de minimizar esta contaminação.

2.1 Execução da Sinterização

A sinterização foi realizada numa prensa especial de 630 t de força, modelo 138 B, equipada com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade toroidal. O processo de sinterização se baseia na aplicação de ciclos, no que diz respeito aos parâmetros de pressão e temperatura. O objetivo de ser utilizar a sinterização cíclica foi avaliar se os ciclos e o tempo de processamento influenciam consideravelmente na qualidade dos compósitos sinterizados, para desta forma, investigar os MCDs.

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

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

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

2.2 Difração de Raios-X (DRX)

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

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

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

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

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2+k^2+l^2)} \quad (1)$$

A técnica de difração de raios X foi usada para investigar a formação dos compostos, tais como, diamante, SiC, FeSi, SiO₂ e grafite durante o processo de sinterização. A difração de raios X das amostras foram feitas por meio do difratômetro modelo Shimadzu e os gráficos foram obtidos através do *software* computacional OriginPro8®. Os difratogramas foram interpretados comparando-se os valores observados com os padrões (fichas) do sistema JCPDS (*Join Coomitee of Power Diffraction Standards*), que congrega praticamente todas as estruturas cristalinas orgânicas e inorgânicas conhecidas, podendo ser encontrado na forma de CD-ROM, ou nos antigos sistemas de microfilmes. A varredura da amostra foi feita com 2θ variando entre 20° e 120°, com passo de varredura de 0,05° por 2s de tempo de acumulação. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

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

2.4 Microscopia Confocal

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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Descrição dos Compósitos Obtidos

Os compósitos obtidos foram de formatos cilíndricos com superfícies laterais ligeiramente côncavas. A altura ficou entre 4 e 5 mm e o diâmetro médio ficou 4 mm. As amostras apresentaram valores de massa em média de 0,21g, a redução na massa se deve a perdas ocorridas durante o processo de pré-compactação, na montagem da cápsula e também a contrações ocorridas durante o processo de sinterização (Tabela 1).

A sinterização dos compósitos foi realizada pela aplicação repetida de 1 a 4 ciclos de pressão (P) e temperatura (T) para um tempo (t) de 1 minuto, por exemplo, o gráfico com 4 ciclos (Figura 1). A variação cíclica da pressão e da temperatura com o tempo de processamento foi realizado por níveis alternados de 7GPa a 1600°C e 4GPa a 300°C.

Tabela 1. Descrição de compósitos sinterizados

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

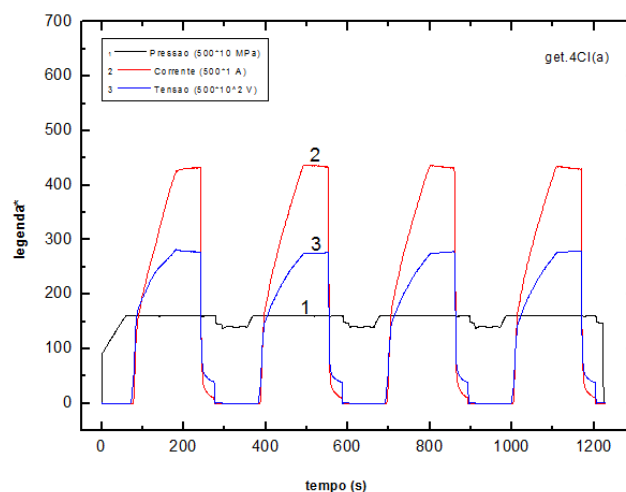


Figura 1. Parâmetros de sinterização da amostra get.4Cl(a) em 4 ciclos e temperatura de 1600°C.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização estrutural foi feita através da análise por difração de raios X a fim de se identificar a formação, principalmente, da matriz de carbeto de silício durante o processo de sinterização em altas pressões e altas temperaturas. Nas análises dos difratogramas (Figura 2) os picos de SiC aparecem demonstrando a formação desse composto. O não aparecimento de Si puro no difratograma também confirma a total reação do mesmo com o carbono formando então o SiC. Há também presença de picos de grafite residual; provavelmente do processo de grafitação do diamante.

Os padrões de difração de raios X de amostras de diamante-Si em escala manométrica, sinterizados a 1820°C e 2320°C, foram analisados por alguns autores. Pelos difratogramas, concluíram que apenas picos de diamante e carboneto de silício estavam presentes. E apenas a forma cúbica carboneto de silício, β -SiC, foi detectado. Também identificaram que a ausência de picos devido ao silício indicava que a reação estava completa. O não aparecimento de grafite confirmava que a sinterização foi realizada na região em que o diamante estava na forma estável do carbono [5].

Outros autores descobriram que a maioria grafitação em tamanho micrométrico diamante ocorre nos primeiros 30 min. Para diamantes de tamanho nanométrico esta processo é mais rápido e uma quantidade semelhante de grafite é produzida

em menos de 60 s. A grafitação de nanodiamantes comprimidos é inevitável por causa do grande volume de espaço aberto entre os grãos. A pressão suprime a grafitação, mas as superfícies expostas de cristais de diamante não são pressurizadas e as temperaturas elevadas permitem a grafitação destes [6].

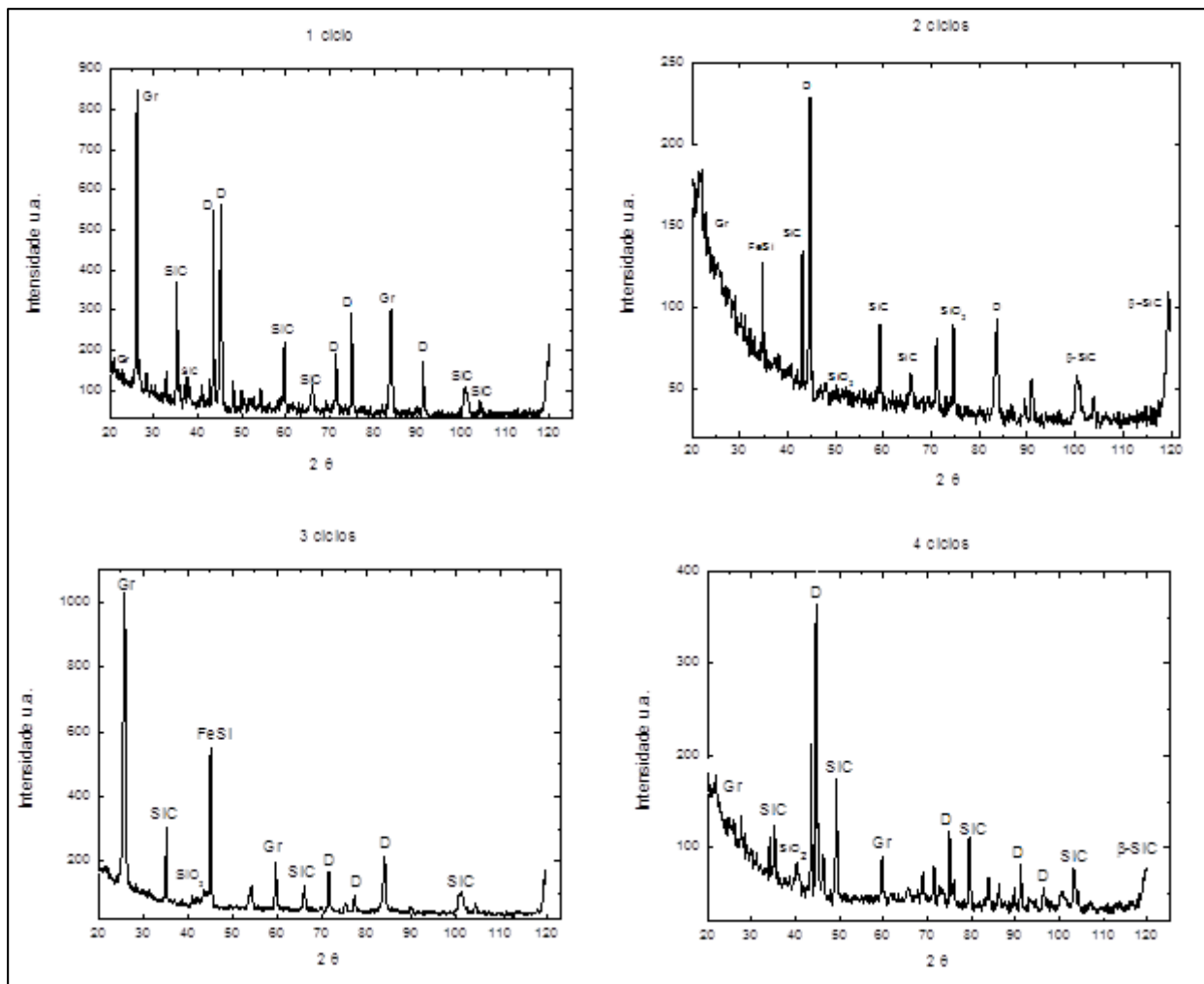


Figura 2. Difratomogramas das amostras sinterizadas em 4 ciclos diferentes.

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

Autores confirmam também a existência de SiO_2 . O silício age como removedor de oxigênio, reduzindo a concentração de oxigênio adsorvido da superfície e de oxigênio livres no interior dos poros, o que diminui significativamente o efeito catalisador do oxigênio na grafitação do diamante [7].

3.3 Análises de MEV e EDS

A análise microestrutural através de MEV e EDS das amostras sinterizadas, avaliou a eficiência e a homogeneidade estrutural da sinterização realizada. Para a análise por MEV as amostras foram diametralmente fraturadas através do ensaio de

compressão, a fim de se avaliar as regiões de fratura das amostras. O aspecto geral da superfície de fratura das amostras (Figura 3).

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

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

Na Figura 3, deve-se também notar que a fratura ocorreu através da propagação da trinca através da matriz sem a remoção do diamante, ou seja, o diamante não foi perdido a partir do ligante, exceto para as amostras obtidas com 2 ciclos como será demonstrado adiante.

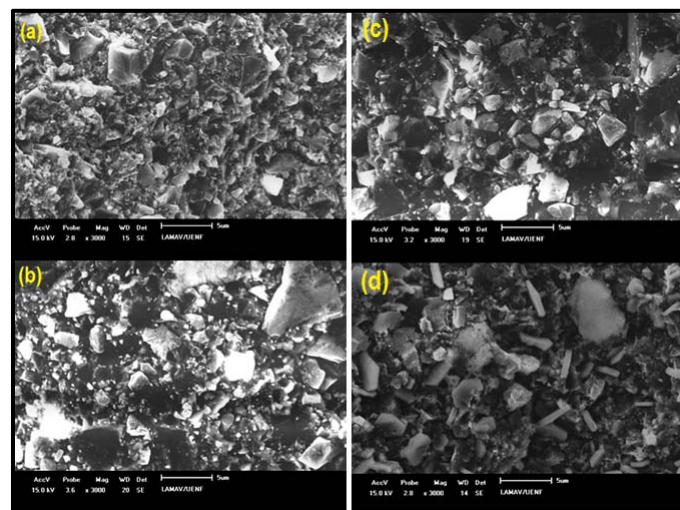


Figura 3. Aspecto Geral da região de fratura das amostras sinterizadas: (a)1 ciclo, (b)2 ciclos, (c)3ciclos e (d)4 ciclos.

É possível observar que os grãos de diamantes sofreram forte deformação plástica durante o processo de sinterização, este fato ocorre durante o aumento da temperatura (Figura 4). 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 [8].

Na amostra de 4 ciclos foi realizada uma análise pontual por EDS (Figura 5) para identificar e avaliar a distribuição dos elementos formados durante o processo de sinterização, o que revelou a formação do SiC, como antes indicado pela análise de raios X e também revelou a presença de Fe, que é explicada pela contaminação dos meios de moagem utilizados no trabalho como antes mencionado. Estes resultados são observados na Figura 6.

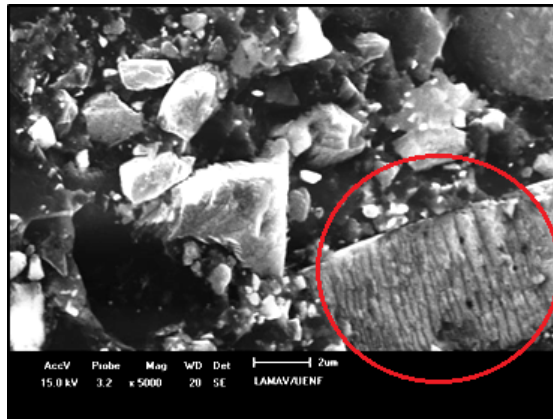


Figura 4. Micrografia com detalhe da deformação plástica do grão de diamante.

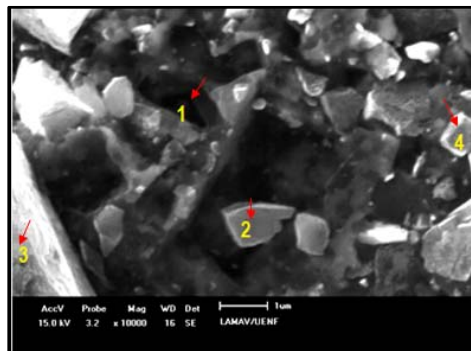


Figura 5. Micrografia com detalhe da deformação plástica do grão de diamante.

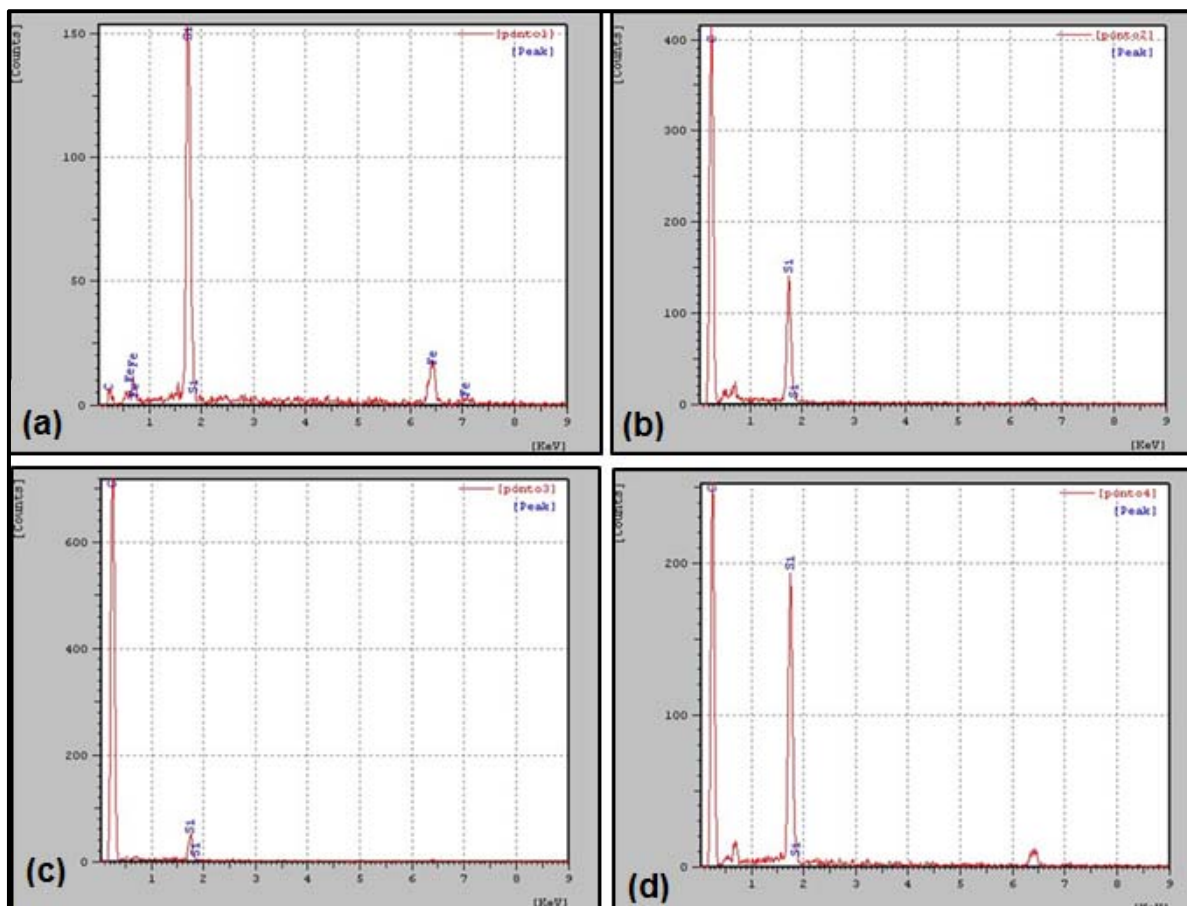


Figura 6. Resultado da análise qualitativa por EDS: (a) ponto1, (b) ponto2, (c) ponto3 e (d) ponto4.

3.4 Microscopia Confocal das Amostras

Para fazer as análises com o microscópio a laser, primeiramente as amostras foram esfareladas (quebradas). Utilizaram-se aumentos típicos de 108 vezes (Figura 7) e 1075 vezes (Figura 8), em cores e preto e branco. Na Figura 7 estão representadas as amostras de 1 ciclo, 2 ciclos, 3 ciclos e 4 ciclos, todas com aumento de 108 vezes. É possível perceber que a amostra de 4 ciclos está mais bem compactada.

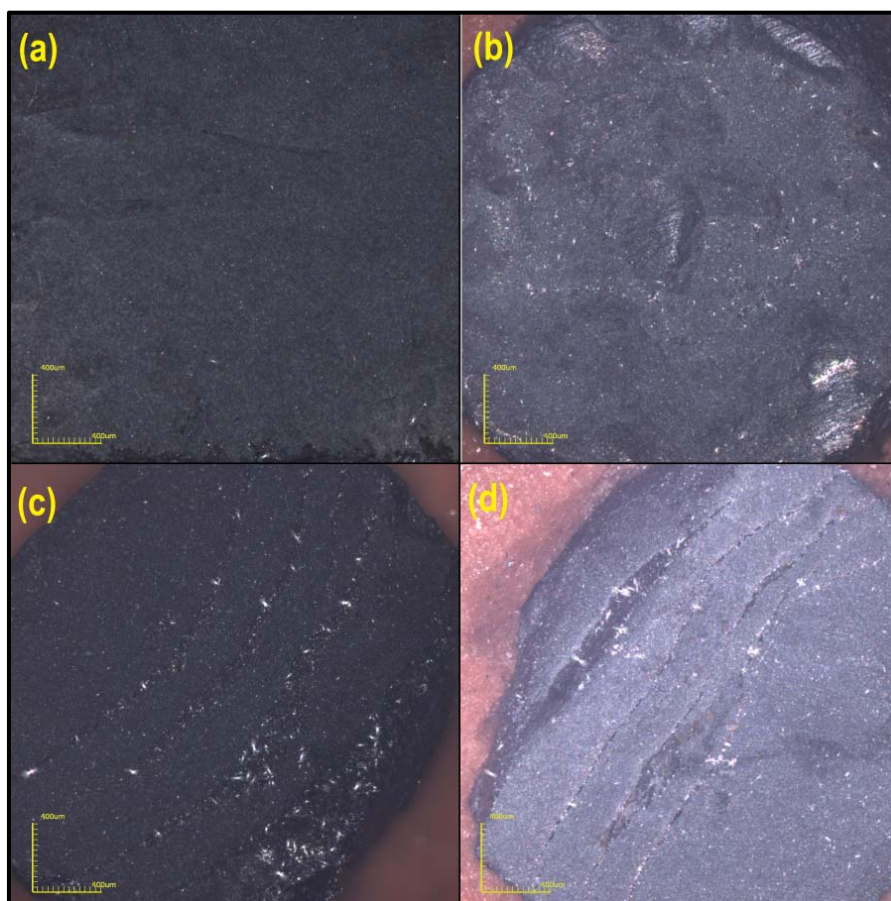


Figura 7. Imagens das amostras em aumento de 108 vezes: (a) 1 ciclo, (b) 2 ciclos, (c) 3 ciclos e (d) 4 ciclos, respectivamente.

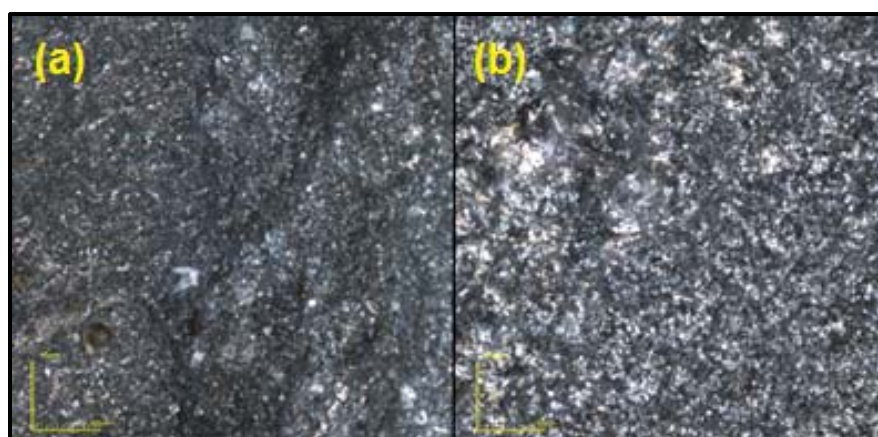


Figura 8. Imagem em cores e com aumento de 1075 vezes da amostra sinterizada com 2 ciclos(a) e 3 ciclos(b), respectivamente.

4 CONCLUSÃO

A Sinterização cíclica em alta pressão e alta temperatura de compósitos feita a partir de uma mistura de 70% diamante em conjunto com 30% de Si como ligante, o qual foram moídos inicialmente em partículas nanométricas, resultou num compósito mais denso. Essa fragmentação inicial de alta energia dos pós precursores produzidos, juntamente com Si livre, ajudaram na consolidação do compósito durante a sinterização.

A difração de raios X demonstrou que foi efetiva a formação da matriz de carbeto de silício durante o processo de sinterização em APAT, através da reação do silício com o carbono proveniente da grafitação parcial do diamante. A técnica também revelou a presença de Fe que é um material contaminante proveniente do recipiente utilizado na moagem de alta energia. Porém sendo o ferro um solvente do carbono, aparentemente, este tipo de contaminação não deve ser prejudicial ao processo de sinterização.

A análise da região de fratura através do MEV e EDS demonstrou que o SiC formado durante o processo de sinterização foi incorporado nos limites do grão de diamante e apresentando uma boa molhabilidade dos grãos na matriz ligante, contribuindo para a resistência e dureza dos compósitos sinterizados.

REFERÊNCIAS

- 1 Skury, A. L. D., Azevedo, M. G., Bobrovnitchii, G. S. Effect of the carbon black nanopowder on the mechanical properties of B-Si-Cu-Diamond composite. In: IX Brazilian MRS Meeting, Ouro Preto. Proceedings IX Brazilian MRS Meeting, 2010. v. 1. p. 907-907.
- 2 Baranauskas, V. O futuro brilhante dos diamantes sintéticos. *Ciência Hoje*, São Paulo, 2000. v. 27, n. 161, pp.40-46.
- 3 Abreu, G. da S. Obtenção de compósito abrasivo no sistema D-Si utilizando sinterização cíclica em Altas Pressões e Altas Temperaturas. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.
- 4 Bobrovnitchii, G. S. *et al.* SiC infiltrated diamond composites. *Materials Science Forum*. 2008, v. 591, p. 654-660.
- 5 Balogh, L. *et al.* Structure of diamond-silicon carbide nanocomposites as a function of sintering temperature at 8 GPa. *Materials Science and Engineering*. 2008, A 487, p. 180-188.
- 6 Osipov, A. S. *et al.* Rapid sintering of nano-diamond compacts. *Diamond & Related Materials*. 2009, p. 1061-1064.
- 7 Evans, T. in: Fields J.E. (Ed.) *The properties of diamond*, Academic Press, London. 1979, p. 181.
- 8 Zaitsev, V. I. Física da plasticidade de cristais comprimidos hidrostaticamente. Ed. Naukova Dumka, Kiev. 1983, p. 186. (em russo).