

MECANISMO DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO “DIAMANTE-SiC”¹

Guerold Sergueevitch Bobrovnitchii²

Aleksander Sergueevitch Osipov³

Ana Lúcia Diegues Skury⁴

Rômulo Crespo Tardim⁵

Resumo

Devido à tendência de crescimento no uso do compósito “Diamante-SiC” nas indústrias ferramental e perfuração de poços, foi realizado neste trabalho um estudo sobre a cinética do mecanismo básico responsável pela formação da estrutura deste material compósito. O mecanismo responsável pela formação da estrutura do compósito é o processo em que há infiltração de Si puro, que inicialmente fica localizado fora do volume de diamantes a ser compactado. Através dos estudos, também foi revelado que há deformação plástica das partículas de diamante durante a compressão a frio e no início do aquecimento, antes da infiltração de Si. Destaca-se também o fato de que o processo de transformação de Si em SiC é acompanhado pela mudança da corrente elétrica do aquecedor, possibilitando otimizar o tempo de sinterização. Foram determinadas algumas propriedades dos compósitos obtidos, e comparativamente, os valores obtidos apontam as vantagens da utilização deste método para a sinterização.

Palavras-chave: Alta pressão; Diamante; Compósito; Estrutura.

THE FORMATION MECHANISM OF THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF THE “DIAMOND-SiC” COMPOSITE

Abstract

Due to the trend of growth in the use of “Diamond-SiC” composites in the drilling and machining industries, a study on kinetic of the mechanism responsible for the formation of this material’s structure was developed in this work. The mechanism responsible for the formation of the structure of this composite is the process where it has infiltration of free silicon, that initially it is located outside of the volume of diamonds to be compact. Through the results it was determined that there is plastic deformation of diamond particles during the cold compression and at the beginning of the heating, before the infiltration of silicon. It is also distinguished the fact that the transformation process of Si in SiC is followed by the change of the electric current of the heater, making possible to optimize the sintering time. Some properties of the gotten composites had been determined, and comparatively, the gotten values point the advantages of using this method on the sintering.

Key words: High pressure; Diamond; Composite; Structure.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Professor Emérito do SMSD/LAMAV - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Av. Alberto Lamego, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. CEP 28013-600*

³ *Pesquisador Sênior do Instituto de Materiais Superduros da Academia de Ciências da Ucrânia, Kiev.*

⁴ *Professora Associada do SMSD/LAMAV - (UENF)*

⁵ *Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – (UENF)*

1 INTRODUÇÃO

Compósitos diamantados e os policristais têm ampla aplicação nas indústrias modernas. A perfuração de poços e a ferramentaria para as indústrias metal-mecânica, por exemplo, são áreas que não funcionam sem a utilização de ferramentas equipadas com insertos ou pastilhas feitas com estes materiais.^(1,2)

O desenvolvimento deste ramo começou com a sinterização, via altas pressões e temperaturas, de misturas de pó de diamante e silício puro. Entretanto, o estudo das propriedades e da estrutura destes compósitos revelou que por um lado não existe homogeneidade na distribuição do SiC formado, e há presença de Si puro. O que acarreta na diminuição da resistência mecânica e no aumento do desgaste dos compósitos, devido à adesão não homogênea entre diamante e SiC, e a formação não regular de camadas de SiC.^(3,4)

Como alternativa, foi proposto o método de infiltração de Si dentro do diamante compactado sob pressões de 6,0 a 8,0 GPa e temperaturas de 1000 a 1280° C.^(2, 5, 6)

Dessa forma, o compósito obtido adquire uma estrutura de esqueletos mutuamente penetrantes de diamante e SiC. A sua formação é determinada, sobretudo, pelos processos de deformação plástica das partículas de diamante⁽⁷⁾, impregnação do pó de diamante pelo silício líquido e posterior formação de carbetos.⁽²⁾

O conhecimento da ocorrência dos processos citados permite mudar objetivamente a estrutura e as propriedades do compósito.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados na prensa hidráulica de 630 toneladas, modelo D0138B (Rússia), utilizando como dispositivo de alta pressão (DAP), bigornas de metal duro tipo toroidal com concavidade de diâmetro de 13,5 mm.⁽⁸⁾

A célula de reação montada dentro da cápsula deformável de calcita consiste em um aquecedor de grafite no formato de um tubo, uma amostra de pó de diamante, um disco de silício puro, e duas tampas isolantes (Figura 1).

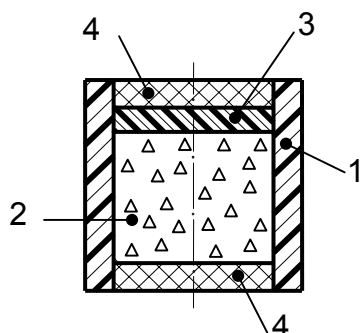


Figura 1. Célula de reação: aquecedor de grafite (1), pó de diamante (2), disco de Si (3), tampas isolantes de hBN (4).

Para estudos foi empregado pó de diamante com granulometria 40/28 μm , sintetizados no sistema Mn-Ni-C, sob a pressão de 4,7-4,9 GPa e a temperatura de 1250-1290° C,⁽⁹⁾ onde se obteve predominantemente a morfologia cubo-octaedral.

Após a montagem da célula de reação na cápsula deformável, a densidade do pó de diamante foi calculada a partir da medição de sua massa e de suas dimensões geométricas, quando foram obtidos os valores que variaram de 1,6 até 1,72 g/cm³.

Tanto a pressão, quanto a corrente elétrica de aquecimento, e o tempo foram registrados através de métodos citados em outros trabalhos,⁽¹⁰⁾ que também foram utilizados na calibração do DAP em função da pressão e temperatura.

Foram feitas compactações sob a pressão de aproximadamente 7,7 GPa e temperatura ambiente, e também sob pressões de 7,7 GPa e temperaturas de 1300° C durante 15-60 s. Posteriormente, as amostras tratadas somente com pressão foram submetidas ao raio-X, e o MEV foi utilizado para determinar a estrutura do compósito sinterizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de altas pressões a frio provocou um aumento no valor da densidade, chegando a atingir 2,45 g/cm³. Nesta etapa de compactação a frio, o processo do aumento de densidade se dá tanto em virtude da acomodação de uma partícula em relação à outra, bem como a fragmentação dos cristais. Após a compactação a frio, os compactos não resistem a qualquer carga aplicada, justificando que nestas condições já não ocorre mais a deformação plástica das partículas de diamante.

A aplicação simultânea de pressão e temperatura durante 20 s resultou no fato que o Si penetra no volume do pó de diamante comprimido, quando o equivalente a 2/3 da altura passa a ser ocupada por SiC+Si. O restante do volume é constituído de partículas de diamante que foram consolidadas umas às outras pela deformação plástica dos grãos que cresceu bruscamente devido ao aumento da temperatura. A Figura 2 apresenta o difratograma dos planos (331) do compacto. As curvas comprovam que acontece a deformação plástica dos cristais, formando o esqueleto de diamantes pronto para receber outro esqueleto de SiC.

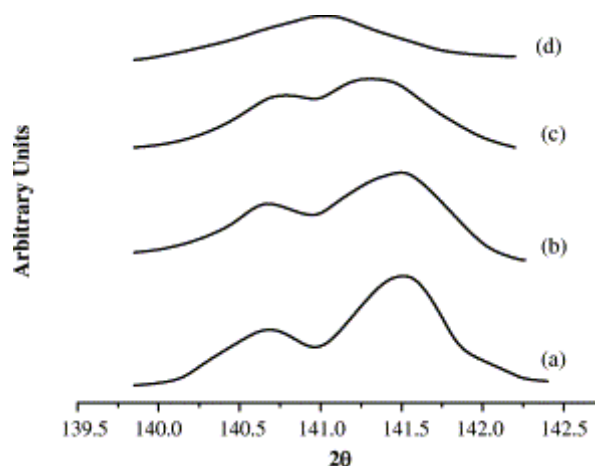


Figura 2. Formato dos planos (331) do diamante policristalino nos padrões de difração, obtidos através da pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1700° C, durante 20 s. (a) Pó de diamante antes da compactação; (b) Pó com cristais perfeitos de diamante; (c) Pó com cristais de diamantes comuns; (d) Pó de cristais de diamantes imperfeitos.

Após o preenchimento dos poros com Si, o estado de tensão dos grãos de diamante tornou-se próximo do estado de compressão hidrostática e o processo da deformação plástica está terminado.

O registro dos valores da corrente elétrica mostrou que a cinética do processo de infiltração de Si dentro do esqueleto de partículas de diamante muda durante o processo de sinterização. A velocidade e a capacidade de migração da fase líquida dentro do volume de pó de diamante compactado são dependentes do valor da corrente elétrica e do tempo.

No intervalo de tempo entre a fusão do Si e o término da sua infiltração, momento esse em que a passagem do Si forma SiC, é observado o aumento da corrente elétrica em saltos. Em contrapartida, o processo de formação de carbetos é acompanhado pela diminuição da corrente (Figura 3).

Através da análise do resultado dos experimentos, foi determinado que a impregnação do pó de diamante ocorre na etapa onde há um decaimento da temperatura em condições não isotérmicas. O volume de reação em função da temperatura aumenta significativamente no intervalo entre a temperatura de fusão inicial do Si, T_i , e o valor T_f sob o qual o processo de impregnação é cessado. É característico que cada curva apresente uma onda de aumento de temperatura que é deslocada sob a diminuição da corrente de aquecimento, aumentando o tempo de sinterização.

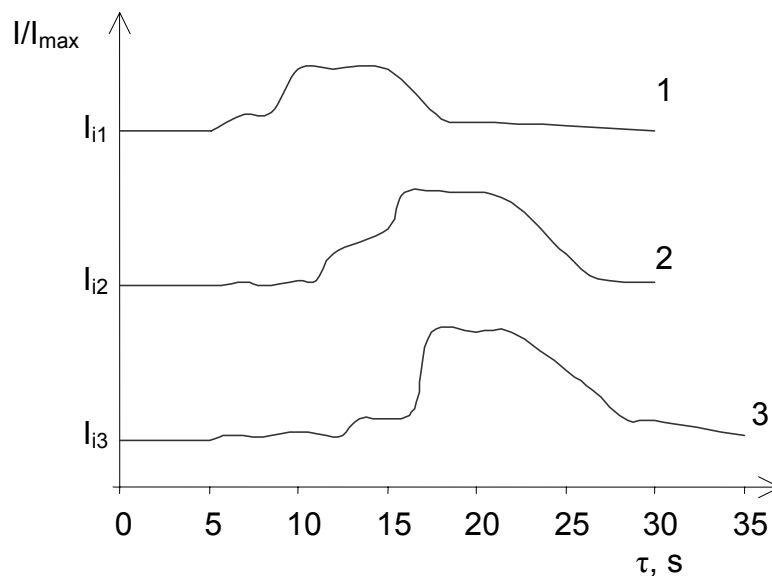


Figura 3. Diagramas de mudança de corrente elétrica do aquecimento durante a sinterização do composto "Diamante-SiC": 1 – temperatura $T_1^\circ \text{C} = 1250$; 2 – Temperatura $T_2^\circ \text{C} = 0,85 \cdot T_1$; 3 – Temperatura $T_3^\circ \text{C} = 0,7 \cdot T_1$.

Estas curvas servem como indicador do término do processo de impregnação (infiltração) do Si e finalização da formação de SiC, às custas do carbono do diamante.

O processo de formação do SiC também ocorre em condições não isotérmicas e termina à temperatura de 1250°C , depois de 19 s de aquecimento, sendo que o fator tempo está ligado à potência do aquecimento. Entretanto, o aumento do tempo de aquecimento depois do término do processo da formação de SiC não influencia significativamente as propriedades do compósito.

Os resultados obtidos através do MEV (Figura 4) mostram que o compósito obtido possui a estrutura de esqueletos mutuamente penetrantes de diamante e SiC.

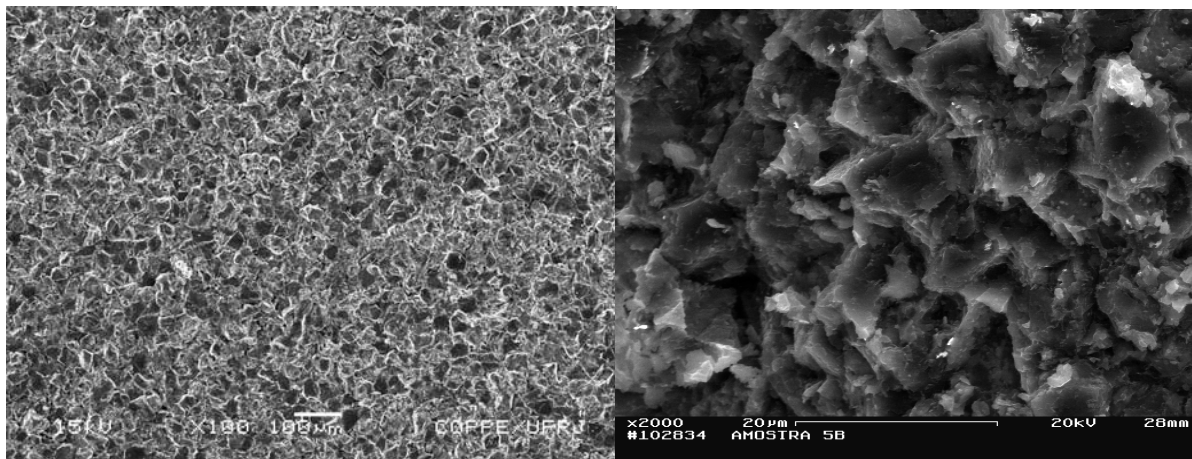


Figura 4. Estrutura de esqueletos mutuamente penetrantes e formação de camadas de material ligante entre as partículas de diamante.

Os resultados da determinação de algumas propriedades do compósito obtido são apresentados na Tabela 1, e através de comparação, é possível concluir que ele pode concorrer com o compósito comercial correspondente, Syndax 3, em algumas áreas de aplicação.

Tabela 1. Propriedades do compósito de “Diamante-SiC” em comparação com outros materiais superduros.

Característica	Compósito “Diamante-SiC”	PCD ⁽⁵⁾	Syndax 3 ⁽¹⁾
Densidade, g/cm ³	3,45±0,01	3,43±0,3	3,43
Tenacidade, MPa·m ^{1/2}	10	-	6,9
Dureza Knoop, GPa	52±5	-	50
Módulo de cisalhamento, GPa	446±4	405±16	426
Coefficiente de condutividade térmica, W/m·K	260±20	-	130±5

4 CONCLUSÕES

- O estudo do processo de sinterização do compósito “Diamante-SiC” mostra que a cinética de sua formação revela algumas particularidades responsáveis pela qualidade do produto;
- Foi observado que a deformação plástica das partículas de diamante ocorre somente na etapa inicial do aquecimento, antes da infiltração do Si dentro do esqueleto diamantado;
- Foi revelada a possibilidade do controle, através do novo sistema de automação da prensa, o tempo de término do processo de formação de SiC ou fim da obtenção do produto.

REFERÊNCIAS

- 1 TOMLINSON, P. N.; PIRKIN, N. I.; LAMMER, A.; BURNARD, K. P. High performance drilling - Syndax 3 shows versatility. **IDR**, 1985, n° 6, p. 299-304.
- 2 VORONIN, G. O.; OSIPOV, A. S.; SHULZHENKO, A. A. Diamond and silicon carbide – based composite for application in rock drilling borres. **Mineralogichesky Journal**. Kiev, 1995, n° 6, p. 90-95 (em russo).
- 3 DEMENET, J. L.; DESOYER, J. C.; RABIER, J.; VEYSSIERE, J. On the plasticity of silicon below 650° C. **Scripta Metall**. 1984, n° 18, p. 41-45.
- 4 BROOKES, E. J.; HARRIS T. K.; AL-WATBAN, A. The determination of the static flow stress of polycrystalline diamonds – Syndax 3. **IDR**, 1997, n° 2, p. 51-55.
- 5 SHULZHENKO, A. A.; GARGIN, V. G.; SHISHKIN, V. A.; BOCHECHKA, A. A. **Polycrystalline materials based in diamond**. Ed. Naukova Dumka, Kiev. 1989, p. 192 (em russo).
- 6 OSIPOV, A. S.; SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S. Influence of high sintering pressure on microhardness and wear resistance of diamond powder and silicon carbide- based composites. **Journal of Materials Research**, v. 7, n° 2, p. 335-337, 2004.
- 7 BRITUU, V. F.; OLEYMIK, G. S.; SEMENENKO, N. P. Deformation process during high pressure sintering of diamond powders produced by catalytic synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 27, n° 16, p. 4472-4476, 1992.
- 8 VERESTSHAGIN, L. F.; KHVOSTANTSEV, L. G. US patent n° 3854854. High pressure apparatus. 1974.
- 9 BOBROVNITCHII, G. S.; RAMALHO, A. M.; SKURY, A. L. D.; VIANNA, W. S.; MONTEIRO, S. N. Primeiros dez mil quilates de diamante produzidos no Brasil: particularidades da tecnologia desenvolvida. In: **60° Congresso da ABM**, v. 1, p. 2888-2896, 2005.
- 10 VIANNA, W. S.; BOBROVNITCHII, G. S. Optimization of the process of industrial diamond synthesis. In: **6th World Congress of Structural and Multidisciplinary Optimization**. Rio de Janeiro, v. 1, p. 35-42, 2005.