

SINTERIZAÇÃO DE NANOPÓ VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS¹

*Luciana de Almeida Sá²
Ana Lúcia Diegues Skury³
Guerold Sergeivitchi Bobrovnitchii⁴
Márcia Giardinieri de Azevedo⁵*

Resumo

A síntese de novos materiais com performance e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão na ciência dos materiais. A busca de novos métodos para a obtenção de materiais compósitos sintéticos tornou-se um objetivo que tem despertado interesse por muitos grupos de pesquisa em todo o mundo. Nesse sentido o presente estudo foi direcionado para a obtenção de um material nanoestruturado no sistema Cu-Si-B-Diamantes via aplicação de altas pressões e altas temperaturas. Foram obtidos compactos densos. Observou-se que a presença do boro aparentemente inibe o processo de grafitação dos diamantes. A análise dos difratogramas das amostras sinterizadas indicam que a formação de boretos e silicatos contribuem para elevação da resistência mecânica dos compactos.

Palavras-chave: Materiais nanoestruturados; Resistência mecânica; Compósitos diamantados.

HIGH PRESSURE HIGH TEMPERATURE SINTERING OF NANOSTRUCTURED MATERIAL

Abstract

The synthesis of new materials with optimized properties is an area in constant expansion in the materials science. The search for new methods to obtain synthetic composite materials became a goal of a many research groups worldwide. Thus the present study was directed to obtaining a nanostructured material in the Cu-Si-B-Diamonds system by applying high pressure and high temperatures. It was observed that the presence of boron apparently inhibits the graphitization process of diamonds. The x-ray analysis of the sintered samples indicate that the formation of silicates and borides contribute to increased mechanical strength of the compact.

Key words: Nanostructured materials; Mechanical strength; Diamond composite

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Mestranda do LAMAV- Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil, luanda1000@hotmail.com*

³ *D.Sc. Professora, LAMAV/UENF, lucia@uenf.br*

⁴ *PhD, Professor Emérito, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, guerold@uenf.br*

⁵ *DSc, Técnica, LAMAV-CCT-UENF, mgazevedo@uenf.br*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por um melhor desempenho dos equipamentos de corte e desbaste cresce proporcionalmente com suas aplicações em diversas indústrias, tais como petrolíferas, de rochas ornamentais e outros segmentos. Esse crescimento permite o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias de produção de materiais para este fim.

O processo de sinterização do pó de diamante é realizado nos dispositivos de alta pressão (DAP) através da aplicação de altas pressões e altas temperaturas. A região de pressão e temperatura onde é possível a sinterização do diamante foi experimentalmente determinada. Foi notado que fora desta região, pressão acima de 8 GPa e 1.500°C, a grafitização dos diamantes é inevitável.⁽¹⁾ Em pressões acima de 7 GPa ocorre a deformação plástica do diamante nas regiões de contato entre os grãos. Por outro lado, em temperaturas elevadas e em alta pressão o diamante possui um valor muito baixo de plasticidade. Isto explica a dificuldade em se obter compactos bem consolidados, ou seja, a eliminação dos poros existentes entre os grãos adjacentes e a minimização da grafitização dos grãos de diamante.

Voronin et al.⁽²⁾ mostraram que na sinterização do sistema Si-C-Diamante, o silício é um material que além de retardar o processo de grafitização do diamante, ele também ao se fundir penetra pelos poros existentes entre os grãos de diamante preenchendo-os e dando maior coesão e dureza ao produto obtido. Entretanto, quando este material está em tamanhos inferiores ao submicron a resistência mecânica destes apresenta-se de forma insatisfatória para algumas aplicações porque a existência de defeitos e de uma quantidade significativa de poros introduz micro trincas que se propagam durante a sua utilização da peça fraturando-a em valores bem inferiores aos teóricos.

Veprek et al.⁽³⁾ realizaram alguns exames para este sistema com o uso de materiais precursores com granulometria variando de micro a nanométrica, mas, ao contrário do que se esperava para a granulometria mais fina, foi observado um limite para penetração do silício em função da granulometria do pó, onde, ao invés de penetrar por grandes profundidades e preencher assim os micros e nanos poros existentes, este se combina com o diamante sobre altas pressões e altas temperaturas (APAT) formando carbeto de silício (SiC) originando assim uma estrutura que impossibilita a penetração do silício a grandes profundidades, gerando uma porosidade significativamente maior do que aquela observada no processo que parte de uma granulometria maior para os pós precursores.

Voronin et al.⁽²⁾ utilizando o mesmo sistema e sob as mesmas condições, porém, utilizando um processo de mistura vigoroso dos materiais precursores antes do tratamento APAT. Eles mostraram também que, com uma dispersão uniforme do silício pela massa de pós o aparecimento do SiC poderia ser inibido e o Si penetraria a profundidades maiores e poderia, desta forma, serem obtidos melhores resultados para resistência mecânica dos compactos sinterizados. A partir destes estudos, a aplicação de uma moagem mais eficiente permitiu a obtenção de materiais com tamanho inferiores aos obtidos por simples moagem.

Essa moagem mais eficiente empregada por Voronin et al.⁽²⁾ permitiu a obtenção de misturas de pós homogêneos, favorecendo uma melhor penetração do silício juntamente com a extinção dos poros dos compactos obtidos a partir destas misturas.

Entretanto, o principal problema dos compósitos diamantados é a sua baixa estabilidade térmica.⁽⁴⁾ As particularidades do processo de sinterização do diamante

estão relacionadas com dois aspectos: a dureza e a estabilidade térmica do material.⁽⁵⁾ O primeiro aspecto relaciona-se com o fato de que o diamante não apresenta deformação plástica, a qual é muito comum nos processos de compactação e sinterização convencionais. Já o segundo aspecto demanda a realização do processo de sinterização nas condições de estabilidade termodinâmica do diamante de forma a inibir o processo de grafitação.

O cobre é um material que não é comumente utilizado como aditivo. Embora a utilização do cobre demonstre algumas vantagens como aditivo ele apresenta inércia química em relação ao diamante. Porém, ele forma ligas eutéticas com o boro e com o silício, as quais, por sua vez, exibem alto grau de adesão com o diamante devido à presença de elementos com elevada afinidade com o carbono.

Baseado nestas informações, o presente trabalho tem como objetivo investigar o processo de sinterização do sistema Cu-Si-B-Diamante em APAT para a produção de material superduro nanoestruturado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada para a confecção dos compósitos foi pó de diamante, produzido na UENF, com tamanho de partícula entre 100-63 μm ; silício em pó com tamanho de grão inferior 38 μm , boro com 99.99% de pureza e sob a forma de pó ultrafino (<1 micron). Para a preparação da mistura e obtenção do tamanho de partícula desejado foi utilizado um moinho de alta energia, marca SPEX. Foi utilizado um poder de forjamento de 10:1. A composição da mistura foi 70% pó de diamante e 30% de ligante (B+Si+Cu). A composição da mistura está apresentada na Tabela 1. A mistura dos pós foi colocada no moinho e processada por 60 horas. Após o processo de moagem/mistura foram obtidas 6 g de mistura.

A partir da mistura foram preparados os compactos para a execução do processo de sinterização. Levando-se em consideração as dimensões da cápsula deformável, foi possível a preparação de quatro amostras. A massa relativa a cada amostra (cerca de $0,66 \pm 0,001\text{g}$) foi compactada sob a forma de cilindro e introduzida na matriz de grafite, a qual por sua vez foi introduzida na cápsula deformável. Finalmente a cápsula foi fechada com os discos de calcita e condutores de grafite. Na Figura 1 está apresentado o esquema da matriz de grafite utilizada para a montagem da célula de reação.

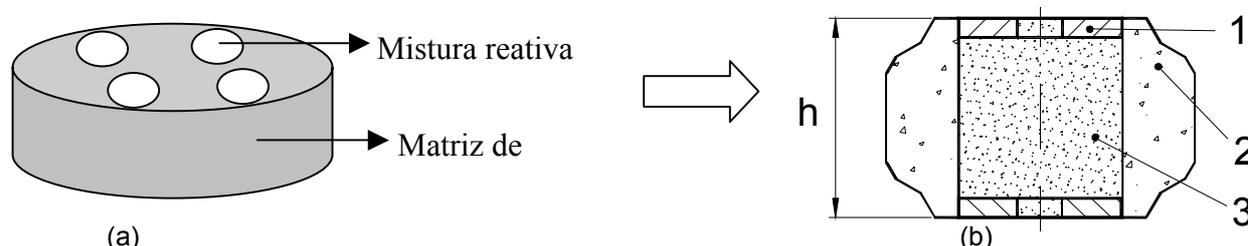


Figura 1 – (a) Esquema da matriz de grafite com quatro amostras; (b) esquema da célula de reação montada. (1) tampas de calcita; (2) container de calcita; (3) matriz de grafite contendo as amostras a serem tratadas.

O processo de sinterização das amostras foi conduzido sob pressão de 5.6 GPa, 1.300°C, sendo estas condições mantidas por cerca de 10 minutos. Ao final do processo as amostras foram retiradas da matriz de grafite, limpas e posteriormente preparadas para as análises por difração de raios-x e MEV. Foram assim produzidas 12 amostras.

A massa específica (ρ) dos compactos sinterizados foi medida através do método hidrostático:

$$\rho = \frac{M_s \times \rho_L}{(M_s - M_u)} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

onde:

M_s = massa da amostra em ar;

M_u = massa da amostra saturada;

V = volume da amostra;

ρ_L = densidade da água.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a fratura por impacto, os compactos diamantados foram analisados em MEV e EDS. Na Figura 2 estão apresentados a micrografia de uma das amostras analisadas. Observa-se que não há presença do boro. Isto pode ser justificado em função da sensibilidade do aparelho que não detecta elementos leves. Um outro fator a ser observado diz respeito a elevada quantidade de ferro encontrada em todas as amostras. O aparecimento do ferro está associado ao inevitável processo de contaminação durante o processo de moagem. A análise da Figura 2 mostra ainda que o processo de moagem/mistura foi efetivo, uma vez que os metais e os diamantes encontram-se distribuídos por toda a amostra.

Na Figura 3 estão apresentadas as micrografias, em diferentes aumentos, da região de fratura dos compactos. Na Figura 4 estão apresentadas as micrografias do detalhe de uma trinca encontrada em uma das amostras.

Dois tipos de fraturas podem ser observados em todas as amostras analisadas, caracterizadas pela propagação da trinca através da fronteira entre a matriz e os grãos de diamantes ou somente através da matriz. Observa-se ainda que não existem marcas de destacamento dos diamantes. Isto, provavelmente, pode estar associado à alta adesão entre a matriz e os cristais de diamante.

Na Figura 5 estão apresentados os difratogramas do pó (diamantes + ligantes) após o processo de moagem (Figura 5(a)) e dos compactos obtidos após o processo de sinterização. Conforme pode ser observado na Figura 5(a), já durante o processo de moagem/mistura houve a formação de compostos, principalmente de boretos. Também foi observada a presença de silício livre. O boro e o cobre não foram encontrados na forma livre, sendo totalmente consumidos na formação de boretos e silicatos.

Interessante notar que, segundo dados da literatura, em presença de carbono e em condições de APAT, normalmente os compostos originados da interação entre o Si, B, C e Cu são SiB_3 , SiB_6 , CuB_2 , Cu_3B_2 , CuB_{22} , SiC , B_4C .⁽¹⁾ Vale mencionar ainda que no trabalho de Azevedo⁽¹⁾ foram sinterizados compactos nas mesmas condições das utilizadas neste trabalho, salvo a mistura/moagem dos pós. Isto demonstra que o processo de mistura/moagem visando a obtenção de nanopó promoveu o aumento da reatividade dos elementos, auxiliando assim no processo de consolidação do pó. Além disso, algumas fases presentes no difratograma não foram identificadas.

A medida da densidade das amostras demonstrou que este parâmetro possui uma pequena variação: a partir de $4,25 \text{ g/cm}^3$ até $4,44 \text{ g/cm}^3$. Isto se traduz em um valor médio de $4,34 \text{ g/cm}^3$. Lembrando que o valor máximo para a massa específica encontrado por Azevedo⁽¹⁾ foi de $3,3 \text{ g/cm}^3$, observa-se que a utilização da matéria-prima em escala nanométrica no processo de sinterização promoveu um aumento de 31% na densidade dos compactos.

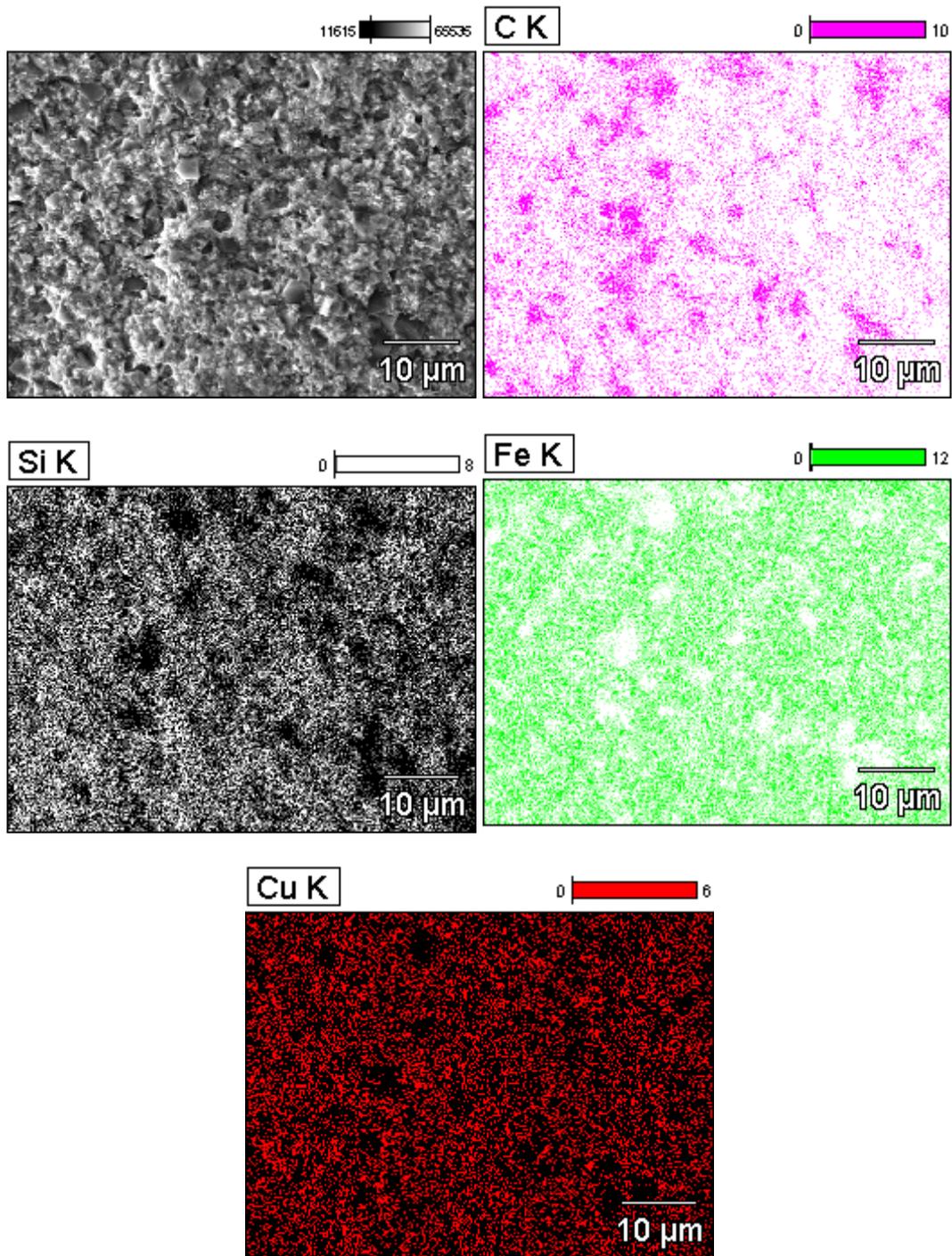


Figura 2 – Distribuição dos elementos no compacto sinterizado obtida por EDS.

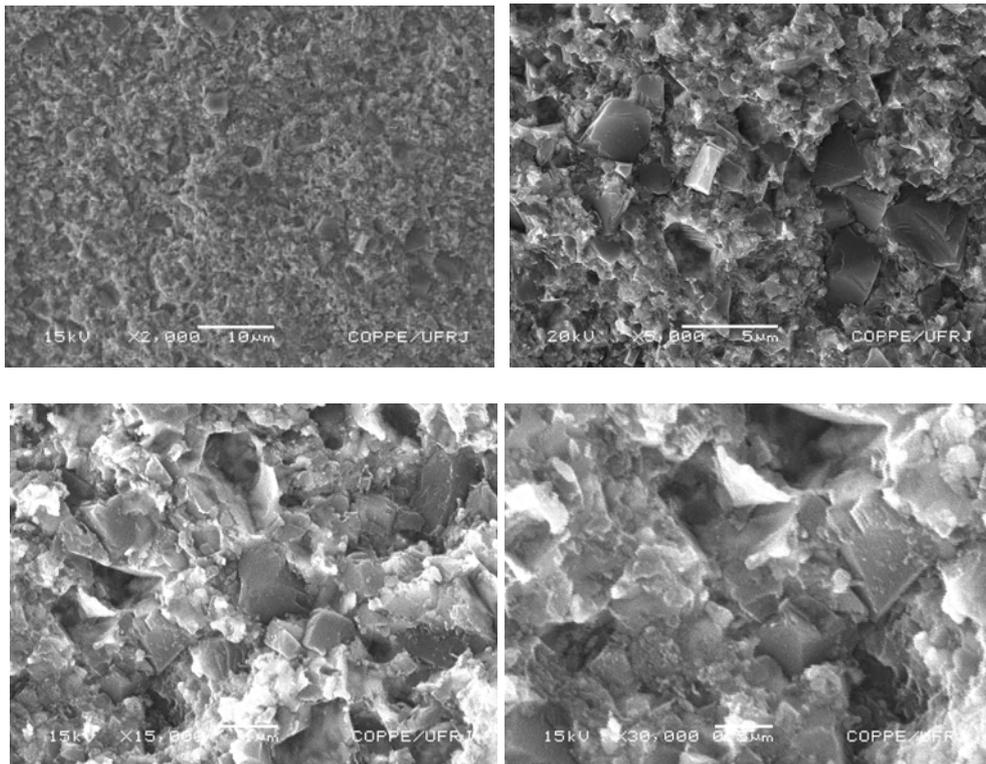


Figura 3 – Região de fratura observada em MEV da amostra em diferentes aumentos.

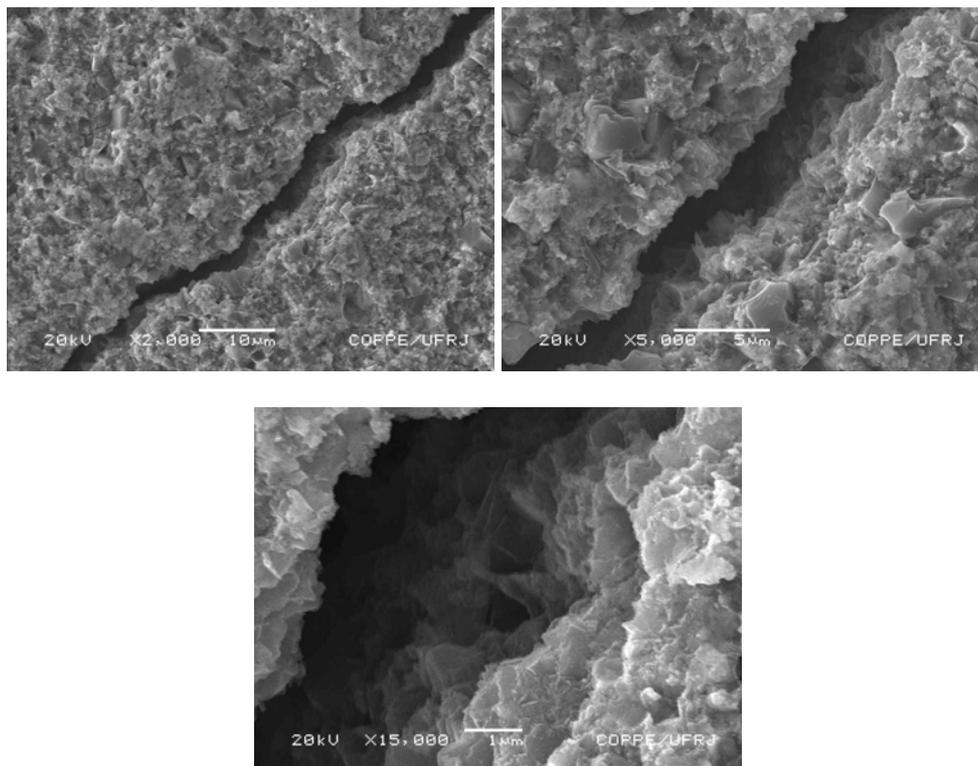


Figura 4 – Região de fratura observada em MEV com detalhe de uma trinca em diferentes aumentos.

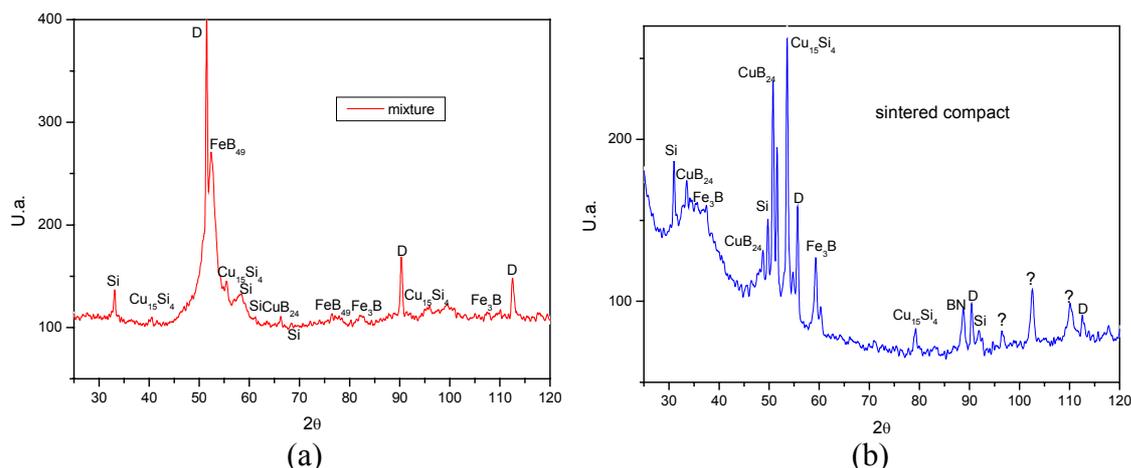


Figura 5 – (a) difratograma do pó obtido após moagem/mistura; (b) difratograma do compacto obtido após processo de sinterização.

Desta forma pode-se supor que os compostos formados tanto durante o processo de moagem de alta energia quanto durante a sinterização atuaram de forma a permitir a obtenção de compactos mais densos. Deve ser ressaltado ainda que durante as análises não foram encontrados indícios de grafitação dos diamantes. Provavelmente a presença do silício livre e dos silicatos de cobre podem estar atuando como inibidores do processo de grafitação e, por sua vez, promovendo uma maior aderência entre a matriz e os diamantes.

Em um trabalho posterior será realizado um estudo relativo à resistência ao desgaste e dureza dos compactos.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados e discussões apresentados neste trabalho é possível concluir que o processo de sinterização de diamantes, utilizando matéria-prima nanoestrutura é eficiente e permite a obtenção de compactos com densidade superior àqueles produzidos a partir de pó e/ou micropó. A análise da superfície de fratura das amostras revelou dois tipos de fraturas: intergranular e intragranular. Entretanto, não foi observado um mecanismo preferencial para a propagação das trincas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 Azevedo, M.G, Potemkin, Skury, Faria. The high-temperature-high pressure sintering of diamond-Cu-Si-B composite. *Diamond and Related Materials* vol.10, p.1607-1611 ,2001
- 2 Voronin,G.A.,Zerda,T.W., Qian,J., Zhao,Y., He.D., Dub,S,N, Diamond-Sic nanocomposites sintered from a mixture of diamond and silicon nanopowders, *Diamond and Related Materials*, p.1477-1481, 2003.
- 3 Veprék S., Neslřdek P., A. Niederhofer and F. Clatz, Search for Superhard Materials: Nanocrystalline Composites with hardness exceeding 50 GPa, *Nanostructures Materials*, p- 679-689, 1998.
- 4 Hayao Imamura, Mitsuya Kusuhara, Shoko Minami, Shoko Minami, Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage, *Acta Materialia*, p- 6407-6414, 2003.
- 5 Fedoseev, D.V., Deriagin, B.V., "Sobre a sinterização de diamantes sintéticos". *Sinteticheskie Almazy*, n 4, pp. 5-9, 1978. (em russo).