

Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado sólido do diamante (*A contribution to the study of the diamond solid state sintering*)

O. Osipov, G. Bobrovitchii, M. Filgueira

*Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense
Av. Alberto Lamego, 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, 28013-620
marcello@uenf.br*

Resumo

Os micropós de diamante de granulometria 40/28 μm foram sinterizados nas condições de alta pressão, de 6,0 a 8,0 GPa, e temperaturas de 1600 °C a 1800 °C. Com o objetivo da obtenção de policristais compactos de resistência mecânica determinada. Os experimentos foram realizados nos dispositivos de alta pressão do tipo bigorna com concavidade toroidal, em tempos variáveis de até 80 s. Foram obtidos compactos com diâmetro de 4,5 mm e altura de 5,0 mm. Foram determinadas as dependências entre a densidade dos policristais e tempo de duração do processo de sinterização sob três temperaturas. Estudou-se a cinética de grafitização dos grãos dos compactos sob a ação das altas pressões e temperaturas. Foi concluído que além de mecanismos de consolidação já estabelecidos, atua também o mecanismo de cisalhamento parcial.

Palavras-chave: diamante policristalino, altas pressões, sinterização, mecanismos de consolidação.

Abstract

Diamond micro-powders of 28/20 μm mean particle size were sintered under conditions of high pressure of 6.0 and 7.0 GPa at temperatures from 1600 to 1800 °C during various sintering times until 80 s, aiming to obtain polycrystalline compacts with required strength. The experiments were carried out by using an anvil type high pressure device with toroidal concavity. It was obtained samples with 4.5 mm diameter and 5.0 mm height. It was plotted the polycrystalline diamonds density dependency as a function of the process duration under the above mentioned sintering conditions. Another objective was the study of the graphitization kinetics of diamonds under the action of the sintering parameters. It was concluded that over the established consolidation mechanisms, also acts the partial shear mechanism.

Keywords: polycrystalline diamond, high pressure, sintering, consolidation mechanisms.

INTRODUÇÃO

O problema da obtenção dos materiais policristalinos de alta qualidade, por meio da sinterização dos pós finos de diamante sem aplicação de ligantes ainda está em foco. Ao estudo do processo da sinterização dos micropós de diamante sob ação de altas pressões e temperaturas, foram dedicados alguns trabalhos [1-6]. A tarefa mais importante deste problema é a consolidação ou melhoramento da estrutura do policristal obtido. Entretanto, os processos reais da formação da estrutura no policristal de diamante são bastante complicados, e dependem de propriedades e purezas dos pós iniciais, de parâmetros do processo e das condições de geração das altas pressões e temperaturas. Em alguns casos, as tensões de contato e de cisalhamento reconstroem a estrutura do compacto, principalmente nos dispositivos de alta pressão com câmara de compressão formada por concavidades das bigornas [3].

É universalmente reconhecido que a deformação plástica das partículas de diamante desempenha papel principal no processo da compactação dos pós de diamante [3, 7]. Foi mostrado que sob ação das pressões em torno de 8,0 G Pa, e temperaturas de 1400 °C a 1800 °C a deformação plástica nas partículas de diamante, realiza-se por meio da geração de discordâncias, cuja densidade e mobilidade promovem cisalhamento nas zonas de contato interpartícula, e também

por meio da formação de maclas [1, 3].

Alguns pesquisadores relatam que o processo da obtenção dos policristais de diamante ocorre tanto por causa da fragmentação, quanto devido à deformação plástica das partículas, que pode ser representada como fluxo viscoso, devido à ação da temperatura e da pressão externa [3, 8, 9]. Entretanto, em outros estudos a deformação plástica das partículas dos diamantes parece ser uma questão de discussão ainda em aberto [10, 11].

De fato, para o entendimento correto deste processo complexo, é necessário ter o conhecimento sobre a cinética da formação de pescoços interpartículas e crescimento de contornos de grão, e também a descrição exata da distribuição da pressão e da temperatura que atuam no sistema a ser compactado, durante todo o decorrer do processo. E mais, o estudo da estrutura dos policristais sinterizados sob altas pressões e altas temperaturas [1, 10] mostra que o processo de consolidação das partículas de diamante acompanha-se pela transformação diamante \rightarrow grafite.

Como foi estabelecido, no momento atual o processo da obtenção de policristais diamantados apresenta as seguintes particularidades, as quais podem ser apresentadas da seguinte forma:

- Rearranjo inicial das partículas via deslizamento mútuo, durante a aplicação da pressão externa à célula no estado frio;

- Quebra das partículas de diamante como resultado do aumento da pressão de contato acima de valor determinado;
- Novo rearranjo das partículas previamente quebradas e formação dos contatos entre as partículas, com redução da porosidade em 25-30%;
- Aparecimento de deformação plástica sob ação de alta temperatura, coesão entre as partículas e formação da carcaça rígida;
- Aparecimento das zonas de grafitação, inicialmente nas paredes dos poros, como consequência do aumento da temperatura (acima de ~1000 °C);

Entretanto, nos trabalhos citados, no momento atual não é dada atenção significativa à etapa inicial de compactação à frio (5-10 s), nem para a segunda etapa depois do início do aquecimento, sabendo que a principal redução da porosidade (de 20% para 6%) ocorre neste período de tempo.

Esta pesquisa visa à análise da sinterização de pós de diamante sem ligante, tentando estudar as duas etapas de sinterização (antes e após 20 s). Também é mostrada uma explicação da cinética de densificação dos pós de diamante via sinterização sólida sob altas pressões e temperaturas, com o objetivo de verificar as particularidades já citadas, com aprimoramento e elucidação de novos dados.

EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados na prensa hidráulica especial de 630 toneladas, modelo DO138B da Ryazantashpressmash (Rússia), utilizando como dispositivo de alta pressão (DAP) bigornas de metal duro com concavidade de diâmetro de 13,5 mm tipo toroidal [11]. O esquema do DAP é apresentado na Fig. 1. A célula de reação montada dentro da cápsula deformável de calcita consiste em aquecedor cilíndrico

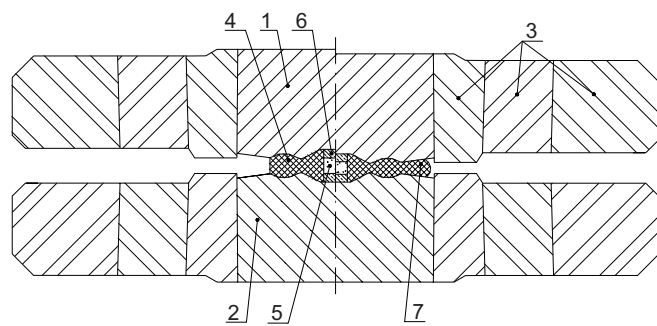


Figura 1: Dispositivo de alta pressão utilizado nas prensagens. Este dispositivo é composto por duas bigornas (1 e 2), suportadas por anéis de cintamento (3), e pela cápsula deformável de calcita (4). Dentro da cavidade da cápsula é colocado o pó de diamante (5) e os discos (6) que atuam como isolantes térmicos e condutores elétricos, simultaneamente. Durante a compactação forma-se a gaxeta compressiva (7).

[Figure 1: HPD used in HPHT treatments. This device is composed of two anvils (1 and 2), supported by the multi-rings (3), and a calcite gasket (4). Into the gasket cavity is put the diamond powder (5) and the discs (6) that act as a thermal insulator and electrical conductor, simultaneously. During pressing the compressive gasket is formed (7).]

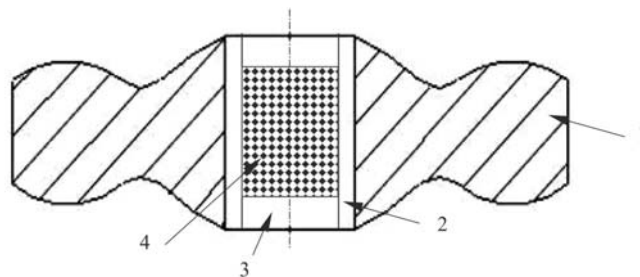


Figura 2: Célula de reação com cápsula deformável (1), aquecedor cilíndrico de grafite (2), discos isolantes de Al_2O_3 (3), e pó de diamante (4).

[Figure 2: Reaction cell with calcite gasket (1), graphite cylinder heater (2), Al_2O_3 insulating discs (3), and diamond powder (4).]

de grafite, amostra de diamante em pó, e duas tampas isolantes de Al_2O_3 , conforme mostra Fig. 2.

Para os estudos foi empregado pó de diamante de granulometria 40/28 μm , sintetizados no sistema Mn-Ni-C, sob pressão de 4,7-4,9 GPa e temperatura de 1230-1290 °C [12]. A morfologia cubo-octaedral foi predominante. Antes das sinterizações, o pó foi submetido a um tratamento termoquímico. O pó foi selecionado em três grupos granulométricos: comum, sem defeitos superficiais, e defeituosos. Os últimos dois grupos foram selecionados manualmente usando microscópio ótico Zeiss Neophot 32. O segundo grupo é composto por cristais inteiros com pequenos defeitos superficiais. O terceiro grupo apresenta grãos de superfícies totalmente defeituosas. Os cristais sem defeitos ocuparam 13-15% do volume total, cristais comuns 48-53%, e o resto são defeituosos.

Depois da montagem da cápsula, a densidade do pó de diamante foi calculada a partir da medida de sua massa, e de suas dimensões geométricas. A densidade para o pó inicial varia de 1,589 g/cm^3 para cristais com defeitos estruturais, até 1,688 g/cm^3 para cristais sem defeitos.

A pressão, a corrente elétrica de aquecimento, e o tempo foram registrados por métodos apresentados no trabalho [13], que também serviu para a calibração do DAP em função da pressão e temperatura.

Cada grupo foi submetido às pressões de compactação a frio de 0,0, 6,0 e 8,0 GPa durante 10 s. Após a compactação a frio, cada compacto foi esmagado manualmente para posterior separação granulométrica por peneiramento, visando quantificar o teor de partículas quebradas e analisar a influência das altas pressões nas distribuições granulométricas.

Cada grupo foi tratado termobaricamente sob as pressões de 6,0, 7,0 e 8,0 GPa e temperaturas de 1600 °C, 1700 °C e 1800 °C durante 5-80 s.

Depois da sinterização, os compactos obtidos foram submetidos a limpeza e remoção de restos de cápsula e grafite. As dimensões dos compactos obtidos foram: diâmetro de 4,5 mm e altura de 5,0 mm. A densidade dos sinterizados foi determinada via pesagem hidrostática em água. Considerando a água absorvida, foi determinada a porosidade aberta. O intervalo de medida de confiança foi de $\pm 0,015 \text{ g/cm}^3$. As

amostras foram retificadas com auxílio de discos planos de diamante da De Beers. A microdureza Knoop foi determinada sob carga de 4,9 N no indentador de diamante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeitos da pressão e das imperfeições dos diamantes na fragmentação de grãos

Nas Figs. 3, 4 e 5 são apresentadas as distribuições granulométricas dos três tipos de compactos, após a aplicação das pressões de 0,0, 6,0 e 8,0 GPa.

A aplicação das altas pressões a frio levou ao aumento da densidade até o valor máximo de 2,49 g/cm³. Os compactos obtidos a partir dos cristais defeituosos depois do esmagamento apresentaram suas partículas em forma de drusas, formadas pela união de fragmentos dos cristais fragmentados. Por isto a sua distribuição granulométrica final após a aplicação da pressão é diferente dos outros compactos – sobretudo após a aplicação de 8,0 GPa.

Na etapa de compactação a frio, o processo do aumento da densidade realiza-se tanto por causa dos rearranjos entre as partículas, bem como devido à fragmentação frágil dos cristais. No trabalho [14] foi mostrado que os pós de diamante diminuíram as suas dimensões em 7 a 10 vezes sob a ação de alta pressão, e mais, que as dimensões finais das partículas não dependem do grau de perfeição do diamante. Neste trabalho pode ser constatado que esta afirmação é válida somente para os compactos feitos de pó de cristais defeituosos. Os compactos feitos de cristais perfeitos apresentaram uma diminuição menor que 2 vezes na granulometria. A análise complementar confirma os dados científicos, que o processo da compactação realiza-se tanto por conta do rearranjo mútuo

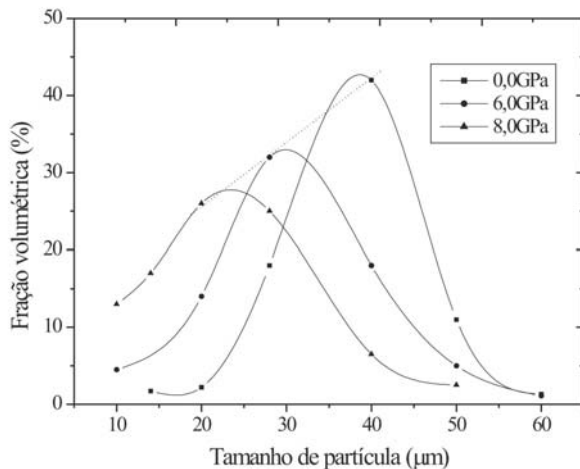


Figura 3: Distribuição de tamanho de partícula para o grupo granulométrico comum de pó de diamante, para três pressões de compactação, sob temperatura ambiente.

[Figure 3: Particle size distribution of the common diamond crystal powder group, for three compacting pressures, at room temperature.]

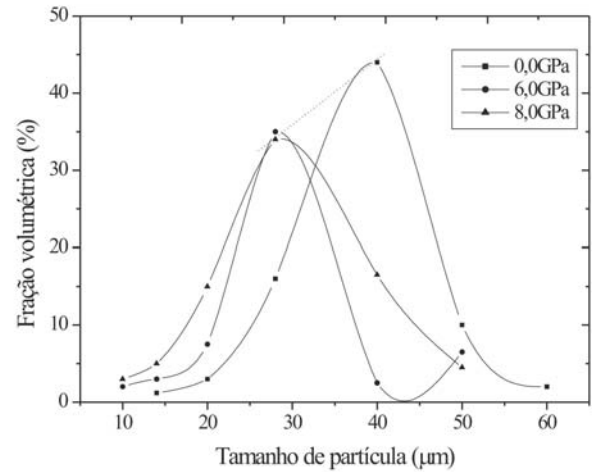


Figura 4: Distribuição de tamanho de partícula para o grupo granulométrico de pó de diamante perfeito, para três pressões de compactação, sob temperatura ambiente.

[Figure 4: Particle size distribution of the perfect diamond crystal powder group, for three compacting pressures, at room temperature.]

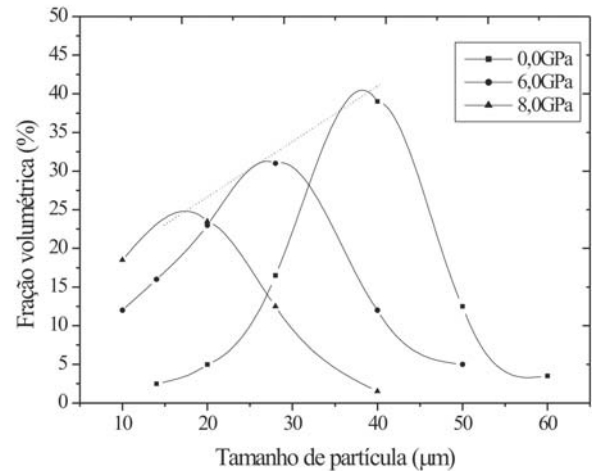


Figura 5: Distribuição de tamanho de partícula para o grupo granulométrico de pó de diamante imperfeito, para três pressões de compactação, sob temperatura ambiente.

[Figure 5: Particle size distribution of the imperfect diamond crystal powder group, for three compacting pressures, at room temperature.]

das partículas, quanto devido à posterior quebra das partículas.

Conforme pode ser visto dos gráficos, fragmentam-se apenas as partículas cujos tamanhos médios são de 40 µm. Para cada composição, a quantidade destas partículas foi diminuída em 25% para o grupo de cristais perfeitos, em 31% para o grupo de pó comum, e em 42% para o grupo de cristais defeituosos – entre eles aparecem as drusas (quase 26% do volume).

Se porosidade diminuiu em quase 30%, então pode ser concluído que nesta etapa, a consolidação que ocorreu para o pó de cristais defeituosos deve-se, em 1/3, ao rearranjo das partículas, e em 2/3 à fragmentação. Vale ainda observar que,

as retas que interpolam os três pontos de máximo de cada curva monomodal das Figs. 3-5, apresentam aproximadamente as mesmas inclinações, correspondendo a um ângulo de 37° . Isto evidencia que para todos os grupos de pó de diamantes ocorreu os mesmos efeitos da fragmentação das partículas. Contudo cabe salientar que a influência de cada efeito é distinta para cada pó, e depende marcadamente do teor de defeitos estruturais que o mesmo venha a apresentar.

É necessário ressaltar que, como foi dito em [7], o rearranjo das partículas exige não apenas alguma mudança na forma das partículas movimentadas, mas também a superação dos obstáculos – elementos de relevo, localizados nas superfícies de contato ao longo das quais realiza-se o rearranjo.

Após a compactação a frio os compactos não resistem a qualquer carga aplicada. Isto significa que até a pressão de 8,0 GPa não ocorre deformação plástica significativa das partículas. É evidente que as partículas do pó comprimido de diamante ficam em estado de tensão muito complexo. Para alguns grãos é característico o gradiente elevado de tensões internas. Por este fato, antes do aquecimento, parte do grão de diamante pode ficar, do ponto de vista de pressão de contato, na região de estabilidade termodinâmica do diamante e a outra parte na região de estabilidade termodinâmica da grafite.

Enfim, a formação dos policristais de pó de diamante na etapa de compactação a frio caracteriza-se pela porosidade geral dos compactos, a qual é determinada pelo grau de fragmentação dos pós, pelas elevadas forças de atrito durante o rearranjo das partículas.

Cabe ressaltar que sob compressão a frio, nem todas as partículas de diamante fragmentam-se, principalmente aquelas que ficam cobertas pelo nanopó de partículas totalmente destruídas. Como é bem conhecido, o limite da resistência à compressão dos monocristais de diamante de forma regular é da ordem de 100 GPa [15]. No trabalho [16] foi dito que sob as condições de sinterização as pressões de contato interparticular podem atingir o valor de 130 GPa. Assim, fica explicado o fato de que apenas uma pequena parte dos grãos são destruídos, pois nos pontos de contato o estado de tensão é da mesma ordem da resistência dos grãos de diamante.

3.2 Cinética das sinterizações

Nas Figs. 6 a 8 são apresentadas as cinéticas de sinterização dos pós de diamante sob pressão de 8,0 GPa e diferentes temperaturas. No seu caráter, a dependência entre a densidade e o tempo de sinterização, não é tão dependente das distribuições granulométricas. Na primeira etapa, nos primeiros 10-15s, ocorre um aumento acentuado da densidade. Na segunda etapa, sob mudança não significativa da densidade, ocorrem os processos de reconstrução sub-estrutural. O mecanismo básico aparentemente é a deformação plástica das partículas nas condições não hidrostáticas. Mas o papel de outros mecanismos possíveis de transferência de massa para as zonas de contato interparticulares, e formação e crescimento de pescoços, e também os processos de interação química com inclusões superficiais, as quais podem aumentar a taxa de difusão atômica, ainda não foram estudados em detalhes.

A análise do comportamento das curvas apresentadas nas Figs. 6-8 oferece a possibilidade de afirmar que a temperatura e tempo influenciam significativamente a densidade do compacto, não falando sobre as propriedades mecânicas do pó inicial e seu teor de defeitos. A densidade máxima foi atingida sob a aplicação de temperatura superior a 1600°C , e pressão máxima de 8,0 GPa, em tempos não superiores a 15-25 s. Isto não significa que foi alcançada a densidade de saturação do policristal – livre de porosidade. Alguns trabalhos relatam que a densidade dos policristais sinterizados não ultrapassa a faixa $3,07\text{-}3,25\text{ g/cm}^3$ [4] em comparação com a densidade do cristal [3, 5].

Das Figs. 6 a 8, fica claro que maiores densificações são obtidas para o pó de diamantes imperfeitos, em toda a extensão de temperaturas e tempos de sinterização. Isto pode ser atribuído ao maior empacotamento das partículas, onde as menores ocuparam posições intersticiais, reduzindo a porosidade, o que foi discutido anteriormente. Pode ser observado que a base dos processos que conduzem à sinterização das partículas, é a tendência do sistema ao estado de mínima energia [17]. As partículas fragmentadas apresentam maior possibilidade de se juntarem mediante a pressão e temperatura, pois as superfícies são renovadas.

Foi determinado que sob as temperaturas acima de 1600°C e após 20-30 s, ocorre a redução da espessura da gaxeta deformada, no dispositivo de alta pressão. Isto é provocado pelo aquecimento das bigornas, o que altera as condições de deformação da gaxeta. Como resultado da aproximação das bigornas, ocorre a deformação axial dos compactos dentro da câmara de compressão, o que causa o surgimento de microtrincas, e redução da densidade, principalmente para o grupo de pó com cristais perfeitos (Fig. 7).

A diminuição da densidade com o tempo para os parâmetros $P=8,0\text{ GPa}$ e $T=1800^\circ\text{C}$ está ligada, além dos

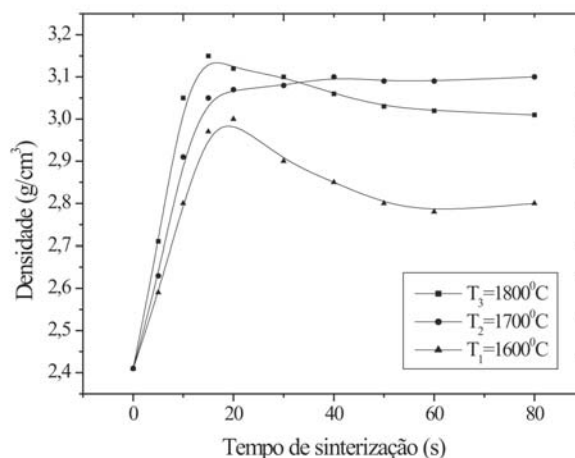


Figura 6: Dependência entre a densidade do policristal e o tempo de sinterização para o grupo granulométrico comum de pó de diamante, sob pressão de 8,0 GPa e três temperaturas de sinterização.

[Figure 6: Dependence of poly-crystal density on sintering time for common diamond crystal powder group, under pressure of 8.0 GPa and three sintering temperatures.]

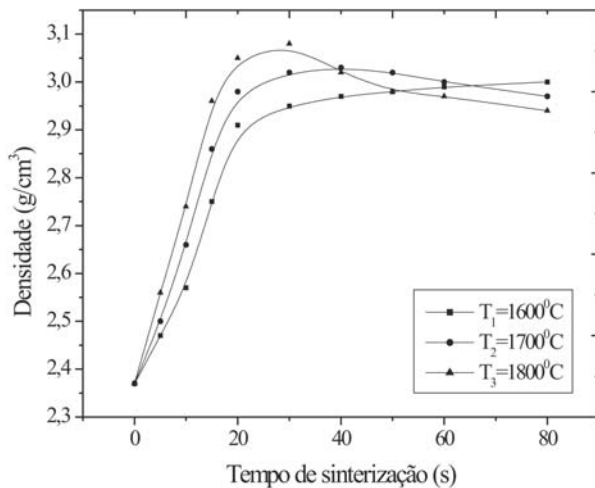


Figura 7: Dependência entre a densidade do policristal e o tempo de sinterização para o grupo granulométrico de pó de diamante perfeito, sob pressão de 8,0 GPa e três temperaturas de sinterização. [Figure 7: Dependence of poly-crystal density on sintering time for perfect diamond crystal powder group, under pressure of 8.0 GPa and three sintering temperatures.]

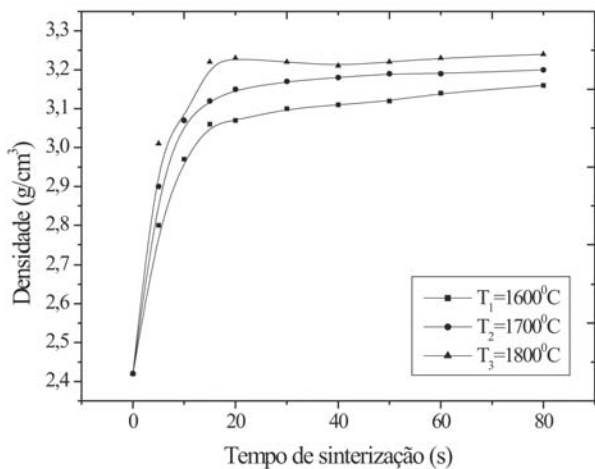


Figura 8: Dependência entre a densidade do policristal e o tempo de sinterização para o grupo granulométrico de pó de diamante imperfeito, sob pressão de 8,0 GPa e três temperaturas de sinterização.

[Figure 8: Dependence of poly-crystal density on sintering time for imperfect diamond crystal powder group, under pressure of 8.0 GPa and three sintering temperatures.]

fatores já citados, com outras influências. A análise de fase prévia dos policristais mostrou a presença de grafite. Isto é um forte indicativo que a diminuição da densidade dos policristais ocorre também por conta da grafitação parcial dos diamantes, sendo que com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização esta diferença aumenta. Pode-se também observar nas Figs. 6 a 8 que o efeito da grafitação, caracterizada pela queda de densidade após os 20 s de sinterização, é mais pronunciado para o grupo de pó de diamantes perfeitos. Isto é explicado pelo fato destes

compactos apresentarem as menores densificações até os 20 s de sinterização, deixando uma porosidade residual, aumentando a área de superfície específica livre, onde se inicia a grafitação, como já é bem conhecido. Por outro lado, o efeito da queda da densidade para o pó com defeitos é quase desprezível, face à elevada densificação atingida nos primeiros 20 s de sinterização.

O caráter da mudança da densidade sob a temperatura constante de 1700 °C e pressão e tempo variáveis, para o grupo de pó de diamante comum, é apresentada na Fig. 9. Pode ser visto que a densidade aumenta com o aumento de pressão e tempo de sinterização, mas não de forma uniforme. É interessante notar que a densidade máxima nestas condições está na faixa 3,05-3,10 g/cm³ para os diferentes parâmetros. O aumento do tempo de sinterização sob a pressão de ordem de 8,0 GPa quase não muda nada na densidade, mas muda a cinética de densificação.

3.3 Influência da cinética de sinterização na microdureza dos compactos

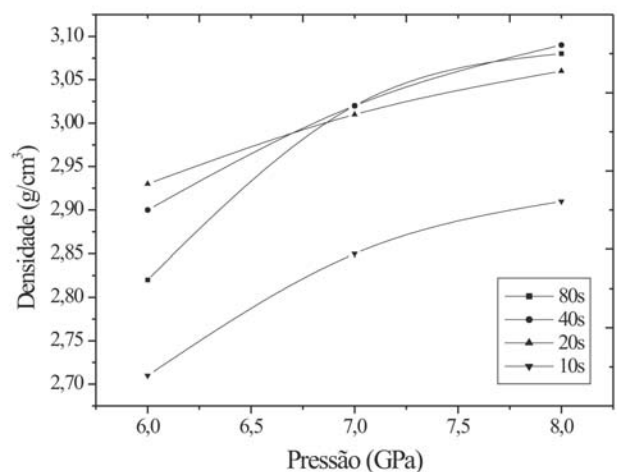


Figura 9: Dependência entre densidade e pressão, sob temperatura constante de 1700 °C e quatro tempos de sinterização.

[Figure 9: Dependence of density on pressure, under the constant temperature of 1700 °C and four sintering times.]

O estudo da microdureza dos compactos obtidos a 1700 °C (Tabela I) confirma também que o tempo e temperatura influenciam sobre a densidade e, conseqüentemente, na qualidade do policristal. Observa-se que a microdureza e, conseqüentemente outras propriedades mecânicas crescem com o tempo, até 25-30 s, e depois diminuem para ambos métodos de medição de microdureza.

3.4 Alguns comentários sobre o estado de tensão

No caso do estado tridimensional de tensão-deformação, entram em ação as grandezas invariantes dos tensores das

Tabela I - Microdureza dos policristais de diamante, sinterizados a 1700 °C.

[Table 1 - Diamonds poly-crystals micro-hardness, sintered at 1700 °C.]

	Parâmetros P (GPa) x t (s)	Microdureza, GPa	
		(carga do indentador, H=4,9 N)	
		Knoop	Vickers
1	7,0 x 10	27,13	27,10
2	7,0 x 30	28,22	27,98
3	7,0 x 50	28,28	27,95
4	7,0 x 80	28,26	28,01
5	8,0 x 10	29,82	29,86
6	8,0 x 30	31,81	38,51
7	8,0 x 50	31,50	37,20
8	8,0 x 80	30,12	31,08

tensões, deformações e velocidades da deformação, as quais na passagem ao caso simples de cisalhamento puro, transformariam-se respectivamente em $|T_{xy}|$, $|\gamma_{xy}|$ e $|\dot{\gamma}_{xy}|$.

Como é conhecido, os deslizamentos máximos concentram-se perto da superfície do poro, ao passo em que a pressão é mínima – devido à ausência de contato interpartícula. Isto não indica que houve fechamento completo de poro. O aumento na pressão de contato entre as partículas possibilita o surgimento do mecanismo de fluência [17]. A presença de alguns obstáculos superficiais criam limites para a movimentação das discordâncias de fronteira, que geram a fluência, mediante incremento de pressão superior a determinado limite. Isto pode estar ligado com o aparecimento posterior dos mecanismos de difusão de vacâncias sobre as fronteiras das partículas [8, 17]. Mas a fragmentação simultânea de alguma parte das partículas durante a compactação a frio e aplicação do aquecimento, leva à conclusão que nas condições de sinterização termobárica dos pós de diamante, prevalece a difusão volumétrica.

Outra questão a ser discutida está ligada com o limite de escoamento do diamante. No trabalho [18] observa-se que no intervalo de 1500 °C a 1750 °C, a tensão de escoamento do diamante é 0,8-0,9 GPa. Em [7], este valor é de 1,3 GPa. Se tomarmos a tensão média do escoamento como cerca de 1,0 GPa, a mesma corresponde também ao resultado experimental de 1,0 GPa [8]. Mas é necessário considerar também que a tensão verdadeira de escoamento é determinada pelo teor de defeitos do cristal. O carregamento de determinada partícula do compacto em separado também não é igual ao carregamento de uma outra partícula qualquer do mesmo compacto. É claro que a partícula tem que estar em equilíbrio, do ponto de vista das forças nela aplicadas. Isto não significa igualdade de condições de carregamento em cada ponto da superfície. Pode se esperar que a parte central da partícula possa estar nas condições de carregamento hidrostático de compressão.

Também deve ser lembrado que cada partícula de diamante, além dos defeitos estruturais, também apresenta planos preferenciais de deslizamento. Todas estas considerações, juntas com a presença de gradiente de pressão dentro da câmara de compressão do DAP, justificam que é impossível criar condições favoráveis para a deformação plástica de todos os cristais em todo o volume do compacto. Além disto, os dados dos trabalhos [1, 7] sugerem que a maior contribuição à diminuição da porosidade do compacto é dada pela temperatura, e não pela pressão. Isto favorece o mecanismo de difusão, em especial, nas regiões de superfícies renovadas. Tal fato pode estar ligado com efeitos de outra natureza que não seja a fluência, ou à deformação plástica, pois algumas partículas, antes da fragmentação, e outras após, apresentam superfícies planas; e mais, as superfícies externas não são livres de impurezas.

Nos diamantes sintéticos a impureza principal é metal catalisador-solvente, oriundo do processo de síntese. Estas inclusões localizam-se principalmente nos planos (111), e provocam o surgimento de discordâncias em hélice na direção $\langle 111 \rangle$. As partículas menos perfeitas contêm até 5% de catalisadores-solventes, distribuídos caoticamente nos cristais, sob forma de inclusões volumétricas ou em maclas segregadas nas fronteiras. Nos diamantes sintéticos também ocorrem elevadas densidades de falhas de empilhamento. A fragmentação por compressão ocorre primeiro no plano (110), e raramente no plano (112). Desta forma, é de se esperar que as energias dos defeitos, tais como discordâncias, falhas de empilhamento, maclas de deformação e vacâncias são utilizadas no processo de aceleração da difusão atômica. Os teores remanescentes de alguns tipos de catalisadores do processo de síntese dos diamantes, podem contribuir para a ativação da sinterização em temperaturas elevadas, ora promovendo um curto-circuito no caminho da difusão, ora gerando defeitos pontuais ou lineares que aceleram a difusão.

CONCLUSÕES

Ficou confirmado que a formação de policristais a partir de micropó de diamante, sob a ação de altas pressões e temperaturas, realiza-se em duas etapas:

- A diminuição brusca da porosidade sob pressão durante pequeno intervalo de tempo, que ocorre por deslocamento mútuo das partículas entre si, acompanhada pela fragmentação frágil das partículas e adaptação das partículas sem deformação plástica;

- A deformação plástica das partículas começa depois do início do aquecimento, promovendo o aumento da densidade durante 15-20 s, devido ao movimento das discordâncias da etapa anterior, que estão em alta densidade e à geração das altas pressões de contato.

A fragmentação frágil das partículas na primeira etapa depende somente do nível da pressão, e do grau de perfeição dos microcristais. As regras da mudança da granulometria nesta etapa é a mesma para todos os grupos de diamantes, nas condições do estudo.

O aumento da densidade na segunda etapa, em torno de 20

s, é acompanhada pela fluência das partículas de diamante, sob o carregamento não-hidrostático. Este mecanismo muda totalmente o estado tensão-deformação durante a sinterização e a redução dos poros começa por causa da fluência.

A influência das impurezas superficiais dos microcristais, sob ação de altas pressões e alta temperatura nas superfícies de contato é significativa, pois cria as condições de reestruturação das camadas de microdiamantes entre as partículas inteiras, juntamente com as ligações a nível atômico.

Os contatos entre as novas superfícies que surgem durante a fragmentação desempenham papel significativo na formação do policristal, devido ao surgimento das energias superficiais que promovem as ligações atômicas, sob a ação de altas pressões e temperaturas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro fornecido pela FAPERJ (processo E-26/170.527/2001).

REFERÊNCIAS

- [1] A. A. Shul'zhenko, V. G. Gargin, V. A. Shiskin, A. A. Bochechka, Polycrystalline Materials Based in Diamond, Naukova Dumka, Kiev, Ukraine (1989) 192 (em Russo).
- [2] A. A. Bochechka, J. Superhard Mater. **6** (1999) 18.
- [3] V. F. Britun, G. S. Oleynik, N.P. Semenenko, J. Mater. Sci. **27**, 16 (1992) 4472.
- [4] A. A. Shul'zhenko, V.G. Gargin, J. Superhard Mater. **2** (1984) 26.
- [5] J. L. Demenet, J. C. Desoyer, J. Rabier, P. Veissierre, Scripta Metal. **18**, 1 (1984) 41.
- [6] A. A. Bochechka, S. F. Korablev, A. A. Shul'zhenko, I. A. Petrusha, *in* Proc. Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG International Conf. on High Pressure Science & Technology, Warsaw, Poland, 1996, Singapore World Sci. pp.121-123.
- [7] D. V. Fedoseev, G. A. Sokolina, E. N. Yakovlev, DAN USSR **282**, 3 (1985) 601 (em Russo).
- [8] T. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag. **13**, 121 (1966) 209.
- [9] J. K Mackenzie, R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc. **62**, 12B (1949) 833.
- [10] A. A. Shul'zhenko, V. G. Gargin, J. Superhard Mater. **2** (1984) 36.
- [11] L. F. Verestshagin, L. G. Khvostantsev, US Patent n. 3854854 - High Pressure Producing Apparatus, 1974.
- [12] G. S. Bobrovnichii, A. L. Skury, M. A. Azevedo, *in* Proc. Int. Tech. Conf. on Diamond, Cubic Boron Nitride and their Appl. – INTEPTECH, Vancouver, Canada, 2000, vol.1, pp.37-47.
- [13] G. S. Bobrovnichii, W. S. Vianna, S. N. Monteiro, J. Superhard Mater. **133**, 5 (2001) 9.
- [14] A. A. Shul'zhenko, A. F. Getman, *in* The Methods of Studying the Superhard Materials Properties, ISM AN SSRU, Kiev, Ukraine (1981) p.54 (em Russo).
- [15] J. E. Field, The Properties of Diamond, Academic Press, London, UK (1979) p.282.
- [16] D. V. Fedoseev, V. P. Varnin, A. A. Kotchergina, Phase Transformations on the Carbon System. Chemistry Serial, ISM AN SSRU, Kiev, Ukraine (1976) p.10 (em Russo).
- [17] A. S. Helle, K. E. Easterling, M. F. Ashby, Acta Metal. **33**, 12 (1985) 2163.
- [18] V. I. Trefilov, Y. V. Mil'man, S. A. Firstov, Physic Fundamentals of the Thermoresistant Metals Strength, Naukova Dumka, Kiev, Ukraine (1975) p.316 (em Russo). (Rec. 10/03/03, Rev. 20/05/03, Ac. 04/0703)