

# ANÁLISE COMPARATIVA DO CONTROLE DE CORRENTE ELÉTRICA UTILIZADA PARA AQUECIMENTO NA SÍNTESE DE DIAMANTES SINTÉTICOS <sup>1</sup>

Guerold S. Bobrovitchij<sup>2</sup>  
William da Silva Vianna<sup>3</sup>  
Ana Lúcia D. Skury<sup>4</sup>  
Sérgio Neves Monteiro<sup>5</sup>

## Resumo

A produtividade do processo de síntese de diamantes sintéticos via altas pressões e temperaturas depende de diversas situações e características pré-síntese como: propriedades físicas e químicas dos materiais, parâmetros dimensionais, entre outros. Esses parâmetros pré-síntese influenciam nos parâmetros de pressão e temperatura sob os quais a célula de reação é submetida para transformação do grafite em diamante. Especificamente a temperatura torna-se uma variável dinâmica que sofre influência endógena causada por variações na célula de reação. Neste trabalho foi realizada a comparação do processo de síntese de diamantes em pó sem e com controle automatizado da temperatura em malha de realimentação. Os resultados mostraram que ambos os processos apresentaram a variação dos valores de resistência elétrica da célula reativa e valores de potência e tensão de aquecimento, mas a variação para cada um é diferente, ou seja, a eficiência da síntese depende do regime de aquecimento e pode ser calculada pelo valor da mudança dos parâmetros de síntese. As melhores produtividades foram obtidas com uso da corrente elétrica não controlada.

**Palavras-chave:** Alta pressão; Síntese; Materiais superduros; Controle temperatura; Prensa dispositivo de alta pressão.

## ANALYSIS OF THE HEATING ELECTRIC POWER CONTROL IN DIAMOND PROCESS OF SYNTHESIS

### Abstract

The productivity diamond process synthesis under high pressures and temperatures depend at the several situations and characteristic before synthesis, such as: physical and chemical materials properties, size, among others. Those parameters before synthesis has influences about pressure and temperature parameters on reaction cell submitted for graphite/diamond transformation. Specifically the temperature becomes a dynamic parameter that suffers influence inside caused by properties variations in reaction cell. In this work analysis of the heating electric power control in diamond process of synthesis was accomplished without and with automated control loop feedback of the temperature. As a result, both processes have a variation in values at the electric resistance in reactive cell, power and heating electric, but variation for each is not equal, it's that to say, the efficiency of synthesis process depends at the heating regime and it can be calculated by values of parameters during synthesis. The best productivities were not obtained with electric power control witch automation system.

**Key words:** High pressure; Synthesis; Superhard material; Control temperature; Anvil high pressure.

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

<sup>2</sup> Eng. Mecânico. PhD. Professor Titular LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: guerold@uenf.br

<sup>3</sup> DSc. Professor CEFET Campos. Rua Dr. Siqueira 273. Pq. Dom Bosco. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28030-130. E-mail: wvianna@cefetcampos.br

<sup>4</sup> Física. DSc. Professora LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: lucia@uenf.br

<sup>5</sup> Eng. Mecânico. PhD. Professor Titular LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: monteiro@uenf.br

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de síntese espontânea de diamantes em pó baseia-se na utilização dos parâmetros de pressão e temperatura (p,T), os quais estão relacionados com a estabilidade termodinâmica do diamante no diagrama de fase do carbono.<sup>(1)</sup> Os parâmetros p,T da síntese são dependentes de vários fatores, tais como: tipo de liga catalisador-solvente, do arranjo da célula reativa e do tipo de dispositivo de alta pressão.<sup>(2)</sup>

Vários pesquisadores estudaram teórica e experimentalmente a influência do catalisador-solvente, principalmente na liga Mn-Ni, sobre o produto de síntese.<sup>(3,4)</sup> Entretanto, a produtividade, assim como a qualidade, do produto obtido não depende apenas do catalisador-solvente. Ela é dependente de muitos outros fatores, os quais por sua vez geram instabilidade do processo de síntese. No trabalho de Skury,<sup>(5)</sup> foram comparados os dados experimentais de dezenove pesquisadores que realizaram a síntese de diamantes, no sistema Ni-Mn-C. Teoricamente todos os valores de p,T deveriam estar acima da linha de equilíbrio. Entretanto, comparando os dados com as linhas de equilíbrio de Berman e Simon,<sup>(6)</sup> Kennedy e Kennedy<sup>(7)</sup> e Bundy,<sup>(8)</sup> pode-se concluir que vinte e um dos pontos estão abaixo da linha de Kennedy e Kennedy e quinze estão acima. O oposto ocorre com a linha de Bundy.<sup>(5)</sup>

Esta discrepância de valores dos p,T-parâmetros, está relacionada, provavelmente com a imprecisão da calibração,<sup>(9)</sup> tanto da pressão, quanto temperatura, com o uso de diferentes materiais para os componentes da célula reativa, utilização de aparelhos de medida com leitura imprecisa, contaminação do material fonte de carbono, falta de controle dimensional adequado, variação do peso da cápsula deformável e dos componentes da célula reativa, com perfil e estado da superfície de trabalho dos elementos de força do dispositivo de alta pressão, condições do aquecimento da célula reativa, temperatura inicial e final dos elementos da força e eficiência da refrigeração deles, entre outros. A variação destes parâmetros resulta em um comportamento distinto da pressão e da temperatura e, dessa forma, os processos de síntese nunca são iguais.

Criar condições uniformes na câmara de compressão do dispositivo para geração da alta pressão com objetivo realizar a síntese é tarefa bem complexa, principalmente por causa da utilização do meio comprimível sólido. Por isso, entender a influência de todos os fatores citados sobre o processo de síntese é impossível, pois o aquecimento da célula reativa para qualquer tipo de dispositivo de alta pressão é efetuado de forma a permitir a fusão do catalisador-solvente com finalidade de dissolver o carbono e criar condições do crescimento dos cristais de diamante. Portanto, é interessante pesquisar a influência das formas de manipulação do aquecimento, com e sem controle de corrente elétrica, sobre a eficiência do processo de síntese de diamantes.

## 2 METODOLOGIA

Para geração de alta pressão e alta temperatura foram utilizados como meio comprimível cápsulas feitas por prensagem do pó de calcita e ligante. O arranjo da célula reativa é constituído por uma mistura homogênea de pó de grafite Nacional-100 e cavacos da liga de Ni<sub>42%</sub>Mn<sub>58%</sub> em peso. Todos os componentes da síntese foram preparados com incerteza dimensional de 0,5%. A calibração da pressão e da temperatura gerados no dispositivo com utilização das cápsulas e componentes da síntese foram feitos usando a metodologia descrita no trabalho de Ivaknenko,<sup>(11)</sup>

construindo os gráficos de  $P_2=f(P_1)$  e  $T=f(I \text{ ou } W)$ , onde  $P_1$ -pressão no cilindro principal,  $P_2$ -pressão gerada na câmara de compressão do dispositivo de alta pressão,  $T$ -temperatura na célula reativa,  $I$ -corrente elétrica de aquecimento.

Para obter os parâmetros  $p, T$  de síntese otimizada com finalidade de avaliar a influência do controle da corrente elétrica, foi utilizado um planejamento composto central (PPC) a partir do qual foram determinados os parâmetros  $p, T$  dos experimentos (Tabela 1). Nota-se que o tempo de síntese para todos os experimentos foi igual a 10mins.

O novo sistema programável de comando da prensa de força de 2500toneladas foi utilizado para registrar e manter a corrente elétrica de aquecimento em liberdade ou constante<sup>(1,2)</sup> em todos os experimentos, usando o diagrama A para manter a pressão  $p_1$  e corrente  $I$ .

O processo de síntese foi realizado na prensa de força 2500 toneladas utilizando DAP tipo bigorna de aço rápido com concavidade central de 55 mm de diâmetro.<sup>(10)</sup>

**Tabela 1** - Planejamento para determinar parâmetros de síntese.

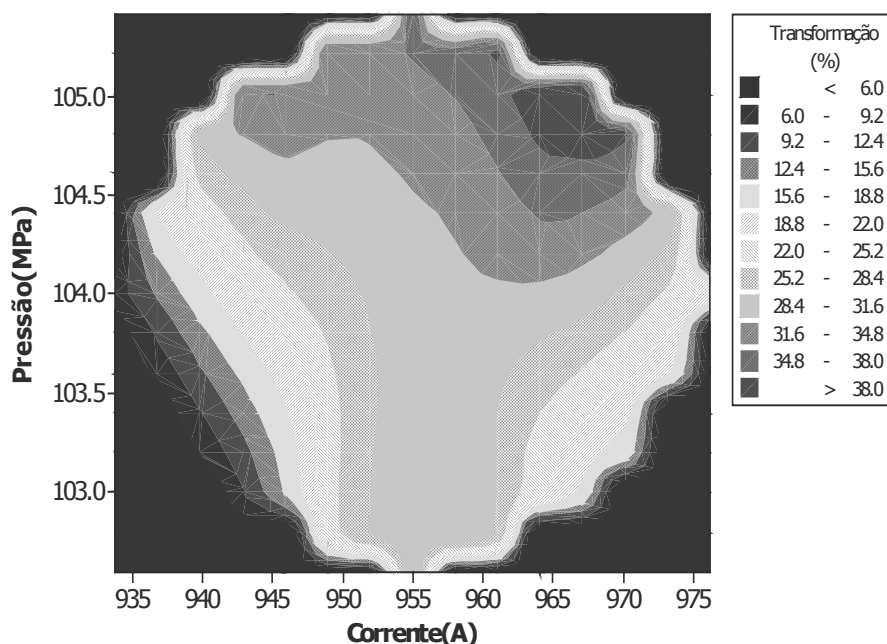
Amostra	Pressão $P_1$ (MPa)	Corrente elétrica (A)
1	104,0	955,0
2	105,4	955,0
3	104,0	955,0
4	104,0	955,0
5	103,0	970,0
6	104,0	955,0
7	104,0	933,8
8	104,0	976,2
9	104,0	955,0
10	105,0	970,0
11	105,0	940,0
12	102,6	955,0
13	103,0	940,0

Ao fim de cada ciclo de síntese, os aglomerados, produtos da síntese, foram triturados e submetidos aos processos de extração e purificação dos diamantes obtidos. Isto possibilitou determinar a produtividade de cada ciclo a partir da pesagem da massa de diamante utilizando balança com incerteza de  $\pm 0,05g$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos possibilitaram a construção da curva de nível que descreve a produtividade em função das variáveis independentes  $P_1$  e  $I$ . As cinco repetições no ponto central do PCC possibilitaram determinar o erro relativo médio de 3,05.

A Figura 1 apresenta a curva de nível da produtividade. Pode-se notar que a maior produtividade encontra-se na região acima de 940 A e 103,5 MPa para as condições empregadas.



**Figura 1** – Curva de nível da produtividade da síntese durante 10 minutos usando os p,T-parâmetros variáveis.

Os resultados experimentais, assim como a calibração de temperatura, mostram que a temperatura inicial do processo de síntese deve ser 1380 °C com pressão de 4,7GPa. Analisando a curva de nível, pode ser observado ainda que a maior produtividade com uso do diagrama “A” pode ser atingida com pressão de 105 MPa e corrente elétrica de 965 A.

As Figuras 2 e 3 apresentam curvas típicas dos parâmetros diretos e indiretos registrados pelo sistema durante a síntese com alta produtividade para regimes com e sem controle da corrente elétrica de aquecimento, respectivamente. A pressão hidráulica ( $P_1$ ) foi controlada em 104 MPa com offset de 0,6 MPa. Durante a síntese com corrente elétrica controlada foi mantida a mesma, constante em 955 A (Figura 2), processo sem corrente elétrica controlada teve 855 A, 963 A e 930A de corrente inicial, máxima e final, respectivamente (Figura 3). Os demais parâmetros registrados foram: tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração do DAP (Q), altura crítica ( $h_c$ ), temperatura de entrada ( $T_e$ ) e saída ( $T_s$ ) da água de refrigeração do DAP.

No processo sem corrente elétrica controlada, os testes mostraram que o circuito elétrico de aquecimento, composto basicamente pelo módulo tiristorizado e transformador de aquecimento, tende a manter a tensão elétrica estável com valor de 4,6 Vca  $\pm$ 0,06 para corrente elétrica inicial de 855 A (Figura 3). No final da rampa de aquecimento, a potência e corrente elétricas têm comportamento inverso ao da resistência elétrica, aumentam lentamente durante 200 segundos. Isto pode estar associado à ocorrência da fusão da liga solvente/catalisadora, isto resulta no aumento da condutividade elétrica da mistura reativa. Após este tempo, a corrente elétrica de aquecimento aumenta gradativamente, provavelmente, devido à formação de uma fase isolante elétrica, no caso diamante.

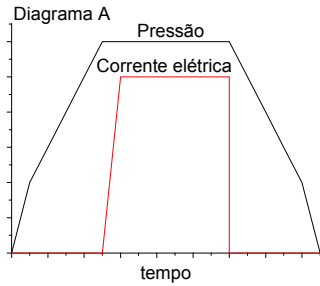
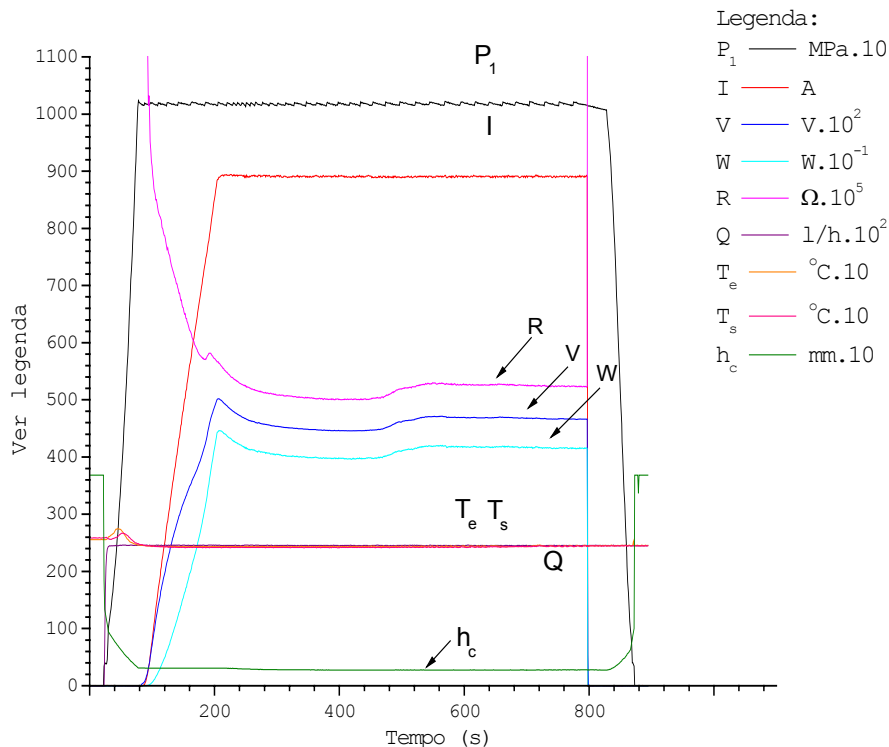


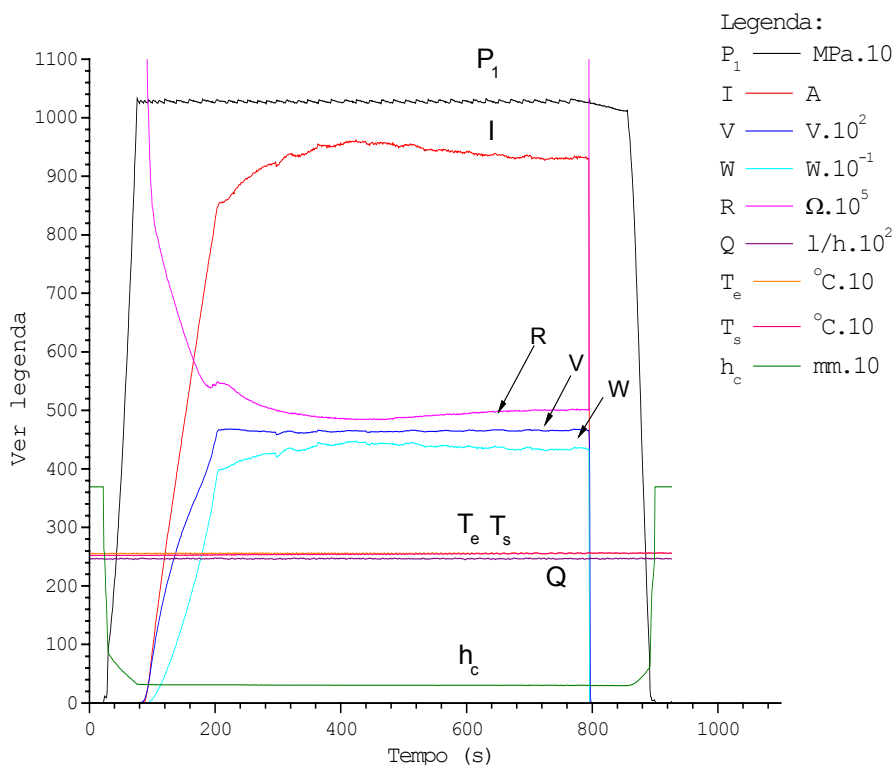
Diagrama A de manutenção de P e T.



**Figura 2** - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica ( $P_1$ ), corrente controlada (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica ( $h_c$ ), temperatura de entrada ( $T_e$ ) e saída ( $T_s$ ) para síntese realizada a 104 MPa, 960 A, amostra com altura 30,48 mm, peso total 154,22 g e 33,23 % (coeficiente da transformação).

Em geral, nos registros da distância entre as partes do DAP podem ser identificadas as seguintes etapas: aproximação rápida das partes do DAP, deformação plástica e elástica da cápsula, pequena deformação plástica da gaxeta durante a síntese, descompressão e afastamento das partes do DAP.

Todas as curvas dos registros dos parâmetros de todos processos de síntese com formação de cristais, sem corrente elétrica controlada, apresentaram comportamento semelhante. A Tabela 2 apresenta um comparativo entre os parâmetros do processo de síntese com e sem controle da corrente elétrica. Essa diferença no controle talvez possa influenciar na qualidade dos diamantes obtidos.



**Figura 3** - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica ( $P_1$ ), corrente solta (não controlada) (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica ( $h_c$ ), temperatura de entrada ( $T_e$ ) e saída ( $T_s$ ) para síntese realizada a  $P_1 = 104$  MPa, corrente livre  $I_i = 855$  A,  $I_{max} = 963$  A,  $I_f = 930$  A, amostra com altura 30,26 mm, peso total 154,01 g e 35,67% de produtividade.

**Tabela 2** - Comparativa entre parâmetros do processo de síntese com e sem controle da corrente elétrica após rampa de aquecimento do diagrama A.

Parâmetros	Produtividade alta	
	Sem corrente controlada	Com corrente controlada
Resistência elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese.	Atinge menor patamar, após aumenta gradativamente até o final do processo.	Atinge menor patamar, depois de 50 segundos aumenta e permanece constante.
Potência elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese	Segue comportamento inverso da resistência elétrica.	Segue comportamento da resistência elétrica.
Tensão elétrica	Estável com variação de $\pm 0,06$ Vca.	Segue comportamento da resistência elétrica.
Corrente elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese	Atinge maior patamar, após reduz gradativamente até o final do processo.	Constante.
Distância entre as partes do DAP (altura crítica da gaxeta).	Reduz gradativamente 0,20 mm com taxa média de $-1,6 \mu\text{m/s}$ .	Reduz 0,40 mm durante 100s com taxa média de $-3,4 \mu\text{m/s}$ .

As integrais das curvas de potência mostraram que em média o consumo dos processos de síntese sem corrente elétrica controlada apresentaram 5% a mais de kWh no consumo de energia elétrica. Entretanto, em média a produtividade foi maior para este processo em 2,37%. Os resultados obtidos a partir desta comparação somente apontariam as particularidades de cada síntese e não revelariam criteriosamente as vantagens de cada tipo de controle de corrente. Somente pode ser notado que o processo com controle de corrente tem benefícios em relação ao aumento da vida útil do DAP por causa da temperatura baixa.

#### **4 CONCLUSÕES**

Os resultados possibilitaram concluir que:

- Nos processos sem controle de corrente elétrica de aquecimento, a análise do registro a mesma pode ser utilizada para determinar o momento de transformação do grafite em diamante. Já o processo com corrente elétrica controlada a transformação pode ser observada pela resistência elétrica da célula de reação. As melhores produtividades foram obtidas com uso da corrente elétrica não controlada.
- O registro de parâmetros diretos e indiretos durante a síntese espontânea de diamantes sob alta pressão estática e alta temperatura revela estar dando a nova oportunidade de entender algumas particularidades da síntese de diamantes;
- O comportamento de curvas registradas está mostrando que o processo de síntese, no caso da utilização do dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade central, é estável por causa de muitos fenômenos;
- Um dos fenômenos de síntese é a corrente elétrica de aquecimento da célula reativa. Quando a corrente não é controlada (solta) ocorre a variação do valor de corrente a partir do estabelecimento do valor inicial no diagrama A. Essa variação permite estabelecer o tempo quando ocorre a transformação do grafite em diamante.
- No caso da corrente elétrica controlada não ter a possibilidade de marcar o tempo quando os cristais vão crescer. Mas em comparação com a corrente "solta" a potência gerada para o aquecimento é mais baixa o que beneficia a vida útil do dispositivo de alta pressão.
- Comparando as vantagens dos processos de síntese com e sem controle do valor da corrente elétrica do aquecimento, pode ser dito que os resultados deste trabalho não estão dando a certeza a qual o método é melhor. É necessário continuar as pesquisas. Mas sem dúvida nenhuma o novo sistema de comando da prensa vai dar vantagem para determinar o parâmetro que deve ser responsável pelo processo, talvez a potência de aquecimento.

#### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a FAPERJ pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento dos trabalhos.

## REFERÊNCIAS

- 1 TURKEVICH, V. Z., KULIK, O. G. High pressure influence of the phase diagram construction of 3-d transition metals with carbon system. High Pressure Res., vol. 179, no 14, pp. 175-180. 1995.
- 2 V.M. Perevertaylo, O.B. Loginova, L.Yu. Ostrovskaia. Os fenômenos capilares no processo da síntese de diamantes. In: Superhard materials. V.2. Estrutura e propriedades dos materiais superduros, os métodos do estudo. Ed. Naukova Dumka, Kiev. 2004, pp.41-83.
- 3 BUTLYLENKO, A. K., IGNATIEVA, I. IU. A influência da pressão até 60 kbar sobre o diagrama de fusão do sistema Mn-Ni-C. DAN USSR. Série A, no. 2, 00. 168-171. 1977.
- 4 Skury <sup>a</sup>L.D., Bobrovnitchii G.S., Monteiro S.N. The graphitization process and the synthesis of diamond from a C-Ni-Mn system. Carbon.2004.V 42,pp. 2369-2373.
- 5 SKURY, A. L. D. Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração do procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C. Tese de doutorado da Universidade Estadual do Norte Fluminense CCT-LAMAV-SMSD. 2001
- 6 BERMAN, R.; SIMON, F E. The graphite-diamond equilibrium. Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, vol. 59, pp. 333-8 CODEN: ZEAPAA; ISSN: 0372-8323. 1955.
- 7 KENNEDY, C. S., KENNEDY, G. C. Journal Geophysical, Res., vol. 81, pp. 2467–2470. 1976.
- 8 BUNDY, F. P. The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon, Mat. Res. Symp. Proc, vol. 383, pp. 3-20. 1995.
- 9 SAMOYLOVITCH, M. I., SANJERLINSKII, N. G. As particularidades da transição direta do grafite em diamante e a cristalização da diamante de solução supersaturada do carbono. In: Síntese dos minerais. Ed. Nedra, Moscou, vol. 1, pp. 301-316. 1987.
- 10 Patente da Ucrânia, No 5087, Icl B01j 3/06. High pressure high temperature device. A.I. Prikhna, A.I. Borimsky, D.A. Nagorny. Pub. Bul. 7-1, 28/12/94.
- 11 IVAKHNENKO, S. A., SHULZHENKO, A. A., VITINK, V. I., BELOUSOV, I. S. Medição da pressão no dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade central sob 1200 – 1300 °C. J. Superhard Materials. N. 4, pp. 9-11. 1987.
- 12 BOBROVNITCHII, G. S, VIANNA, W. S., TAVARES, L. O., GOMES, D. A. Síntese e sinterização dos materiais superduros usando comando programável e prensa. 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia - 25 a 28 de junho de 2005 em Belo Horizonte, v. 1, p. 1782-1791.