

ESTUDO DA EFETIVIDADE DA PRODUÇÃO DE DIAMANTES PELA ANÁLISE DOS REGISTROS DOS PARÂMETROS DA SÍNTESE ¹

William da Silva Vianna ²
Gueroold S. Bobrovitchii ³
Ana Lúcia D. Skury ⁴

Resumo

O processo de síntese de diamantes é realizado em condições de altas pressões (P) entre 4,5 e 8,0 GPa e altas temperaturas (T) entre 1150 e 2000 °C. Para execução do processo são empregados dispositivos de alta pressão (DAP), meio comprimível sólido e prensa hidráulica especial. Os parâmetros P-T sofrem influência da variação da composição química do grafite e base catalisadora, densidade e qualidade da montagem dos componentes, logo a síntese torna-se um processo não estável. Além disso, as severas condições do processo alteram as dimensões e configuração da câmara de compressão do DAP. Essas influências e variações são responsáveis pela efetividade da produção de diamantes. Para manter a produtividade estável, em alguns casos, é necessário corrigir os parâmetros durante o processo. Para esse fim, a prensa hidráulica de força 2500 toneladas, modelo D0044 instalada na UENF, foi modernizada permitindo o registro dos parâmetros diretos e indiretos do processo. Com base nos registros, posterior análise possibilitou determinar quais parâmetros indiretos estão influenciando sobre a estabilidade dos parâmetros P-T do processo e sua efetividade. A maior influência esta ligada com irregularidades nas dimensões da cápsula deformável (meio sólido), densidade das tampas isolantes, dimensões e densidade da mistura reativa, e condições de contato entre o disco aquecedor de grafite e bigorna do DAP. Considerando o comportamento dos parâmetros diretos, a análise da maioria dos parâmetros indiretos, possibilitou aumentar a produtividade do pó de diamante em até 70% usando sistema Ni-Mn-C. Além disso, foram destacados alguns parâmetros, entre eles a medição direta do curso de aproximação das partes do DAP, que possibilitou elaborar método para determinar a efetividade do processo.

Palavras-chave: Produção; Diamantes sintéticos; Alta pressão; Dispositivo de alta pressão.

STUDY OF DIAMONDS PRODUCTION FOR ANALYSIS REGISTER SYNTHESIS PARAMETERS

Abstract

The diamond synthesis process employ high pressure (P) technique between 4,5 up to 8,0 GPa and high temperature (T) between 1150 up to 2000 °C. This technique use high-pressure apparatus (HPA), compress solid and special hydraulic press. The syntheses process its non-stable, because variation of properties catalytic base and graphite, density and quality assembly components changes P-T parameters. Besides, the severe process conditions change dimensions and configuration of the compression chamber in HPA. Those variations are responsible for effectiveness diamond production. The stable production, in some cases, it is necessary to correct the parameters during the process. For that end, special power hydraulic press 2500 Ton, model D0044 installed at UENF, it was modernized allowing registration direct and indirect process parameters. The data registrations, allowing analysis for determinate which indirect parameters are influencing about stability P-T parameters process and its effectiveness. The largest influence this linked with irregularities at dimensions container, density at insulating covers, dimensions and density at reactivates mixture, and conditions contact between graphite heating disk and anvil. The analysis of the indirect parameters considering behavior at the direct parameters through programmable command was possible increase diamond productivity up to 70% in system Ni-Mn-C. Besides, they were outstanding some parameters, among them distance between parts HPA, that was possible to elaborate method for determination process effectiveness.

Key words: Production; Synthetic diamonds; High pressure; High pressure device.

¹ Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² MSc. Professor CEFET Campos. Rua Dr. Siqueira 273. Pq. Dom Bosco. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28030-130. E-mail: wvianna@cefetcampos.br

³ Eng. Mecânico. PhD. Professor Titular LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: gueroold@uenf.br

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

1 INTRODUÇÃO

Os processos industriais de produção de diamantes sintéticos em condições de altas pressões e altas temperaturas são parcialmente apresentados nas publicações. Escassas informações sobre parâmetros, solventes/catalisadores, fonte de carbono, particularidades da síntese e construção dos dispositivos de alta pressão (DAP) utilizados, etc; são encontradas em revistas internacionais e nacionais. Esse fato pode ser explicado devido ao “know-how” das tecnologias e falta de instrumentos de registro dos parâmetros diretos e indiretos que influenciam sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes.

No trabalho de Borimsky (1) foram apresentados dados sobre o desenvolvimento de um sistema computacional universal que, conforme a opinião dos autores, poderá registrar os parâmetros dos diversos processos tecnológicos. Embora já passado meio século da produção dos primeiros diamantes sintéticos, as informações sobre os estudos dos processos com utilização destas inovações não foram abertas.

Reunidas raras informações sobre o processo de síntese, conclui-se que existe um caráter não estável dependente de muitos fatores (2). Alguns trabalhos tentaram explicar essa instabilidade do processo:

- Bobrovnitchii (3) verificou alterações na alta pressão dentro da câmara de compressão devido a formação não estável da gaxeta;
- Novikov (4) identificou variações na alta pressão devido a deformação plástica e desgaste da superfície de trabalho do DAP;
- Fukunaga (5) e Bobrovnitchii (6) concluíram que a pressão na câmara de compressão do DAP pode variar 20% durante o aquecimento da mistura reativa;
- Shalimov (7) identificou variações na temperatura devido a alterações na condutividade elétrica da mistura reativa durante o processo de aquecimento.

Embora alguns estudos contemplem vários aspectos, no processo industrial existem outras causas que podem influenciar sobre os principais parâmetros da síntese de diamantes sob altas pressões e temperaturas.

No presente trabalho foi realizada tentativa de estudar e buscar as causas diretas e indiretas que podem influenciar sobre a efetividade do processo de síntese. O registro dos dados do processo foi realizado simultaneamente com o emprego de 11 sensores. A base deste estudo pretende encontrar as soluções tecnológicas para aumentar a produção de diamantes por operação.

2 METODOLOGIA

Devido a impossibilidade da medição direta da alta pressão (P_2) e alta temperatura, em conformidade com as regras tecnológicas, foi realizada calibração do conjunto cápsula montada e DAP em função da pressão hidráulica do cilindro principal da prensa (P_1) e corrente elétrica (I) usando os metais sensores Bi e PbSb e termopar tipo K respectivamente.

Com base nos dados obtidos foram construídos os gráficos, $P_2=f(P_1)$ e $T=f(I)$ que permitiram estimar os valores dos principais parâmetros da síntese (P e T).

Em pesquisas anteriores (7,8) foi estabelecido que os principais parâmetros da síntese espontânea do pó de diamante usando o sistema Ni-Mn-C pode ser realizada sob 4,7 GPa e 1300 °C durante 10 minutos.

A pressão mínima para síntese correspondente a área de estabilidade termodinâmica do diamante é de 4,3 Gpa (9), com base neste dado é possível não

obter diamantes devido a influência negativa dos parâmetros indiretos do processo. Por este motivo todos os parâmetros de cada processo foram registrados para posterior análise.

Cada operação de síntese apresentou os seguintes estágios:

- Na tela da programação foi selecionado o diagrama para execução do processo. No caso o "A";
- Os parâmetros diretos (P,T e t) foram digitados na tabela do sistema de comando. Em outra tabela foram registradas dimensões e pesos dos componentes da síntese;
- Foram escolhidos os parâmetros indiretos para registro, no caso todos disponíveis;
- Acionou-se a execução do processo no regime automático a partir do apertar de um botão na interface gráfica do sistema de comando, controle e registro;
- As partes do DAP foram aproximadas para fechar a cápsula montada. Após, o conjunto existente no interior da prensa foi automaticamente substituído pelo conjunto com cápsula montada;
- Em seguida foi iniciado o aumento da pressão até atingir 102 a 104 MPa e corrente elétrica de 955 A (1300 °C);
- O valor da pressão foi mantido com precisão de $\pm 0,3$ MPa durante 10 minutos ligando e desligando periodicamente um multiplicador de pressão;
- A corrente elétrica foi mantida constante com precisão de $\pm 0,5$ %;
- Depois de 10 minutos a corrente elétrica foi desligada e a manutenção da pressão ocorre sem acionamento do multiplicador;
- Após 30 segundos da manutenção não controlada da pressão ocorreu a redução lenta até zero;
- Automaticamente os parâmetros do processo foram registrados em gráficos e tabelas;
- A seguir a mesa móvel da prensa retornou para a posição inicial. O conjunto DAP e cápsula deformada foram retirados do interior da prensa e as partes do DAP foram separadas no sentido vertical possibilitando a retirar da cápsula com o produto da síntese;
- O produto da síntese (aglomerado) contendo diamante, grafite não transformado e metal solvente/catalisador foi quebrado no sentido axial e transversal para avaliação prévia do resultado da síntese;
- Em seguida o aglomerado foi trituradas e submetidas aos processos de extração e purificação dos diamantes obtidos. Isto possibilitou determinar a produtividade de cada operação a partir da pesagem da massa de diamante utilizando balança com precisão $\pm 0,05$ g.
- Ao final foram realizadas as análises dos parâmetros registrados pelo sistema SCADA durante a execução de cada operação de síntese.

As sínteses dos diamantes foram utilizadas componentes empregados na produção industrial: DAP tipo bigorna com concavidade central diâmetro 55mm; cápsula deformável feita de calcário com diâmetro do orifício 30mm; liga solvente/catalisadora com composição 50% Mn + 50% Ni; mistura reativa de grafite e liga (1:1); condutores de grafite amorfo; anel de PVC para formação da gaxeta; disco de molibdênio com espessura 0,3 mm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns resultados do processo de síntese de diamante no sistema Ni-Mn-C são apresentados na tabela 1. Foram identificadas as seguintes situações: Aglomerado sem presença de diamantes; diamantes no centro (diâmetro 10 mm); diamantes na periferia do aglomerado; diamantes em toda região transversal.

Tabela 1. Resultados da síntese e comportamento dos parâmetros

AGLOMERADO	Altura inicial da cápsula (mm)	Peso inicial da cápsula (g)	P_1 , MPa	I, A	Altura crítica da gaxeta (mm)	Produtividade (g)
Sem diamante	30.28	151.56	102	955	2,88	0,0
Diamantes no centro	30,36	147,44	102	2,90	4,8	
Diamantes na periferia	30.42	154.52	102	955	2,95	4,7
Diamantes em toda seção	29,80	148,61	102	955	2,70	5,8

Particularidades do comportamento típico dos parâmetros diretos (P_1 , I, V, W, R e h_c) durante a síntese são apresentadas nas figura 1 (sem produtividade) e figura 2 (com produtividade máxima).

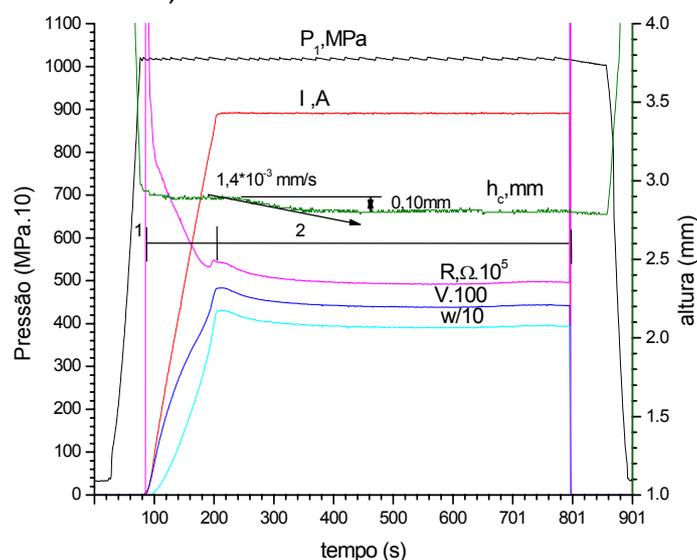


Figura 1. Parâmetros P_1 , I, V, W, R e h_c durante o processo de síntese com produtividade nula.

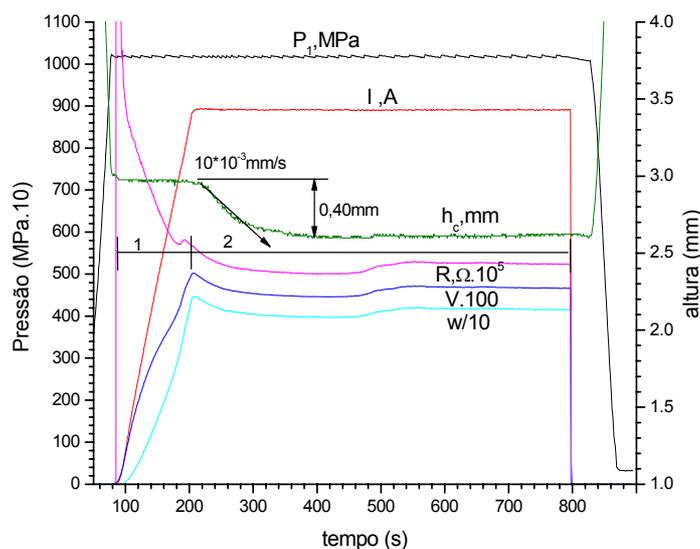


Figura 2. Parâmetros P_1 , I, V, W, R e h_c durante o processo de síntese com produtividade máxima.

Da análise dos gráficos segue:

- A diferença entre as curvas de resistência elétrica das mistura reativa. Na figura 1, 200 segundos após estabelecimento da corrente de aquecimento, a resistência elétrica mantém-se constante. Na figura 2, a resistência elétrica atinge seu menor patamar em 200 segundos, depois de 50 segundos aumenta e torna-se constante;
- Nota-se que as curvas do registro da mudança da distância entre as partes do DAP durante o processo de geração da alta pressão e temperatura têm caráter diferente. A síntese sem a produção de diamantes apresenta a formação da gaxeta sob a pressão de 70 MPa, depois de atingir o patamar de corrente elétrica para síntese, a distância entre as partes do DAP reduz em 0,1 mm com duração de 200 s. A diminuição da distância entre as partes do DAP para síntese com produtividade gira em torno de 0,4 mm durante 100 s.
- Após desligamento do aquecimento a distância entre as partes do DAP diminui para síntese com produtividade e fica constante para síntese sem produção de diamantes.

Também pode ser observada a diferença entre as frequências de acionamento do multiplicador hidráulico de pressão. O número médio de ciclos de acionamento por minuto (cpm) do multiplicador durante a manutenção da pressão P_1 (102 Mpa) difere para síntese com e sem produtividade. O número de acionamentos para manter os parâmetros da síntese com diamantes é quatro vezes maior. Este efeito é apresentado pelo gráfico da figura 3.

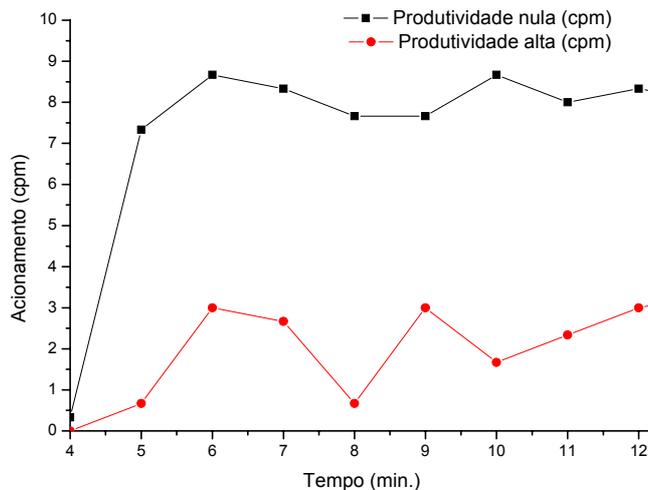


Figura 3. Número de ciclos por minuto (cpm) de acionamento do multiplicador de pressão durante a síntese com produtividades alta e nula.

Após as sínteses, a análise dos dados registrados dos parâmetros indiretos tais como vazão e temperaturas de entrada e saída da água de refrigeração do DAP, temperatura das partes do DAP, mostrou que estes parâmetros também influenciam sobre o resultado do processo. Pois a produtividade por operação é diferente da produtividade por minuto ou hora. É necessário considerar um tempo de refrigeração das partes do DAP até níveis entre 45 e 50 °C (otimizado). O tempo de síntese não pode ultrapassar 820 segundos. Nas condições da pesquisa não foi possível manter esta igualdade devido a alta temperatura da água entre 35 e 37 °C e vazão não adequada.

Todos os fatos mostram que estes parâmetros têm grande influência sobre a produtividade, pois ocorreram variações mesmo mantendo os principais parâmetros (P_1 , I , t) constantes em todos experimentos e indiretamente próximos da linha de equilíbrio do diagrama de fase do carbono.

Logicamente os principais parâmetros estão relacionados com as propriedades dos materiais da cápsula deformável, mistura reativa, tampas isolantes e outros componentes da célula reativa, e também da compressibilidade, densidade e dimensões de cada componente da cápsula montada. Mantê-los em igualdade é impossível, pois a produção em série não permite. É necessário selecionar componentes em grupos e para cada grupo aplicar parâmetros mais adequados, mas isso pode levar muito tempo e reduzir a produtividade.

Para garantir aumento na produtividade por minuto da síntese é possível corrigir os parâmetros da síntese durante o processo ou pará-lo. A primeira solução é mais econômica, pois evita perda de material, entretanto exige mais trabalho. A outra solução nesta etapa do desenvolvimento da tecnologia nacional da produção de diamantes tem a preferência. Os parâmetros indicarão a necessidade de intervenção no processo são: baixo valor da aproximação das partes do DAP (ou velocidade da mudança da altura da gaxeta); número de acionamento do multiplicador de pressão depois de algum tempo; falta do aumento da resistência elétrica após 500 segundos de síntese. Entre estes parâmetros, a medição da distância de aproximação entre as partes do DAP permite interromper o processo em menor tempo.

A curva de aproximação das partes do DAP pode servir também como indicador da alta pressão no interior da câmara de. Essa dependência é apresentada na figura 4. Entretanto é válida para a compressão da cápsula a temperatura ambiente de 25 °C.

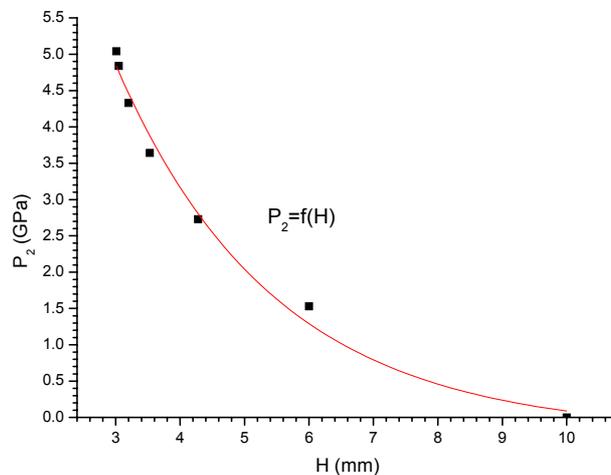


Figura 4. Pressão na câmara de compressão em função da distância entre as partes do DAP.

4 CONCLUSÕES

Os resultados possibilitaram concluir que:

- A produtividade do processo de síntese com base no sistema Ni-Mn-C está no intervalo de 1,2 a 1,5 quilates por minuto;
- A efetividade do processo de síntese de diamantes depende somente dos valores de pressão e temperatura mantidas constantes na câmara de compressão do DAP e na área termodinâmica de estabilidade de fase do diamante;

- Os parâmetros diretos P_1 e I sofrem influencia dos parâmetros indiretos: dimensões da cápsula deformável, densidade da mistura reativa e sua resistência elétrica, propriedades de outros componentes da célula reativa, temperatura inicial do DAP, principalmente bigornas, velocidade da refrigeração do DAP (vazão da rede de refrigeração) e deformação plástica das superfícies de trabalho das bigornas do DAP.
- Para aumentar a efetividade do processo de síntese é necessário manter os parâmetros indiretos com propriedades, dimensões e pesos com menor tolerância.
- Como é impossível eliminar as casualidades, o comando preferencial deve interromper o processo para ganhar tempo;
- A curva de medição da distância entre as partes do DAP, durante a geração da alta pressão e temperatura, pode servir como indicador da interrupção do processo sem produtividade e também pode servir como indicador do valor da alta pressão P_2 dentro da câmara de compressão no estado frio.

Agradecimentos

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1BORIMSKY, I. A., JEREBKO, V. A., KOTENKO, Y. V. Sistema de armazenamento de informações das transformações de fases nos materiais sob ação de APAT – parâmetros usando computador pessoal. Coletânea de obras científicas do ISM da Academia Nacional de Ciência Kiev - Ucrânia, ISBN 966-96209-4-5, pp. 179-184, 2003.
- 2NOVIKOV, N. V. New Trends in High Pressure Synthesis. Diamond and Rel. Materials, v. 8, n 8-9, p. 1427-1432. 1999.
- 3BOBROVNITCHII, G. S., CARVALHO, E. A. Influência da precisão do Sistema “Prensa-Dispositivo de Alta pressão” nas condições de produção de materiais superduros, Anais do IV Congresso Íbero-Americano de Engenharia Mecânica CIDIM – 99, Santiago – Chile, vol. 1, pp. 153-157, 1999.
- 4NOVIKOV, N. V., PRIKHNO, H. I., BORINSKY, A. H. Steel High-pressure apparatus for synthesis of superhard materials. High Pressure Res. And Int. 8th AIRAPT Conf. And 9EHPRG Conf. Ins. Pys. Chem. Univ. Uppsola 17-22 Aus. 1981. Prob. 2. p. 493-498.
- 5FUKUNAGA, O., KO, Y. S., KONOUE, M., OHASHI, N., TSURUMI, T. Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond synthesis. Tokyo Institute of Technology, Japan. Diamond and Related Materials, vol. 8, pp. 2036–2042. 1999.
- 6BOBROVNITCHII, G. S., BELOVD, V. S., Novas prensas hidráulicas para produção de materiais super duros. In: Novas máquinas e tecnologias da indústria da forja e prensagem. Ed. VNIIMETMASH, p. 15-24, 1991 (em Russo).
- 7SHALIMOV, M. A., KALASHNIKOV, I. A., NIKOLHKAIA, I. V., CHIPKOV, N. N., CHEVIAKOV, V. P. & CHUMNIN, V. M. Síntese dos diamantes utilizando o carbono grafitado que passou por tratamento térmico, URSS, vol. 2, p. 1-3, 1977 (em russo).
- 8VIANNA, W. S., BOBROVNITCHII, G. S. Optimization of the process of industrial diamond synthesis. 6th World Congresses of Structural and Multidisciplinary Optimization, Rio de Janeiro, 30 May - 03 June 2005, Brazil, 2005.
- 9Bundy, F.P. The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon, Mat. Res. Symp. Proc, vol. 383, pp. 3-20. 1995.