

# INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES DOPANTES SOBRE O PROCESSO DA SÍNTESE DO DIAMANTE NO SISTEMA Ni-Mn-C<sup>1</sup>

Guerold S. Bobrovnitchii<sup>2</sup>  
Ana Lúcia Diegues Skury<sup>3</sup>  
Márcia Giardinieri de Azevedo<sup>4</sup>

## Resumo

A mistura de grafite e liga Ni-Mn (1:1) foi dopada com 2% em peso de vários nitretos (NbN Cr<sub>2</sub>N, SiN, VN, TaN e ZrN). A mistura foi compactada no interior da cápsula deformável e submetida a condições de altas pressões e altas temperaturas (5GPa e 1250°C, respectivamente) por 7 minutos. Após o processo de síntese os diamantes foram purificados e submetidos a separação granulométrica, testes de compressão e determinação das propriedades magnéticas. Foi observado que todas as propriedades investigadas é dependente do tipo de dopante. Os maiores cristais foram obtidos quando da utilização de NbN. Já a dopagem com ZrN permitiu a obtenção de cristais com alto teor de inclusões ferromagnéticas. Já a susceptibilidade paramagnética apresentou os maiores valores para a dopagem da mistura com ZrN. Por outro lado, os diamantes com maior resistência mecânica foram aqueles obtidos a partir da mistura dopada com adição de NbN.

**Palavras-chave:** Nitretos; Diamante; Alta pressão.

## INFLUENCE OF ADDITION OF VARIOUS DOPING AGENTS ON THE DIAMOND SYNTHESIS PROCESS IN THE SYSTEM Ni-Mn-C

### Abstract

The mixture of graphite and Ni-Mn (1:1) was doped with 2% by weight of various nitrides (NbN Cr<sub>2</sub>N, sin, VN, Tan and ZrN). The mixture is compressed within the capsule deformable and subjected to conditions of high pressures and high temperatures (5GPa and 1250°C, respectively) for 7 minutes. After the synthesis process the diamonds were purified and subjected to size separation, compression tests and determination of magnetic properties. It was observed that all the investigated properties are dependent on the type of nitride used as a dopant. The largest crystals were obtained when using the NbN. Doping with ZrN already allowed obtaining crystals with high content of ferromagnetic inclusions. Already the paramagnetic susceptibility showed higher values for the doping of the mixture with ZrN. On the other hand, diamonds with greater strength were those obtained from the mixture doped with the addition of NbN.

**Key words:** Nitride; Diamond; High pressure.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *PhD. Engenharia Mecânica – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil - LAMAV/CCT/UENF, guerold@uenf.br*

<sup>3</sup> *D.Sc. Professora, LAMAV, lucia@uenf.br*

<sup>4</sup> *DSc., Técnica, LAMAV/CCT/UENF, mgazevedo@uenf.br*

## 1 INTRODUÇÃO

As características magnéticas influenciam sobre vários aspectos dos diamantes sintéticos, principalmente na sua aplicação industrial. O estudo das propriedades magnéticas dos pós de diamante sintético e estabelecimento da correlação destas com outras propriedades físicas e mecânicas é um fato relativamente inédito neste campo de pesquisa.

Foi estabelecido nos anos 70 do século passado<sup>(1)</sup> que a suscetibilidade diferencial magnética e a magnetoresistência são aspectos que podem ser utilizados como uma grandeza macroscópica para avaliar as propriedades magnéticas dos diamantes sintéticos produzidos industrialmente. Esta premissa baseia-se no fato de que estes índices estão diretamente relacionados com a resistência mecânica dos cristais.

Tendo-se em vista os estudos tecnológicos relacionados com implantação da tecnologia de obtenção de diamantes no sistema Mn-Ni-C,<sup>(2)</sup> é interessante realizar a caracterização magnética dos cristais, cujos resultados podem ser de grande valia para dois importantes aspectos:

- 1- Para avaliação das características mecânicas, as quais são importantes quando da seleção dos cristais para determinados tipos de ferramentas
- 2- Para avaliação quantitativa e qualitativa das inclusões nos diamantes, visando o entendimento do mecanismo de distribuição das inclusões nos cristais.

Assim, diante do exposto, neste trabalho foi proposto o estudo referente à influência de alguns metais, seus nitretos e óxidos adicionados como dopantes na mistura reativa, sobre características magnéticas dos diamantes obtidos a partir de matéria-prima nacional. Além disso, são também apresentados resultados referentes a algumas particularidades das condições do crescimento dos diamantes.

## 2 METODOLOGIA

O processo de síntese foi realizada em equipamento industrial, constituído por uma prensa de força 2.500 toneladas, marca D0044. A prensa é equipada com mecanismo de troca dos dispositivos de alta pressão tipo bigorna com concavidade central e comando computadorizado capaz de controlar e registrar até 11 parâmetros diretos e indiretos do processo da síntese.<sup>(3)</sup> A mistura reativa para síntese foi obtida, na proporção em peso 1:1, a partir da homogeneização do pó de grafite "UNIMETAL -100" com granometria de 200  $\mu\text{m}$  e cavacos planos da liga de Ni-Mn. A partir desta mistura, tomada como padrão, foi obtido pó de diamante. Para dopagem da mistura foram utilizadas as seguintes metais/compostos: Nb, NbN, ZrN, SiN, Cr<sub>2</sub>N, ZrO<sub>2</sub>, VN, TaN.

O teor de dopante, em peso, foi igual para todos experimentos -3%, exceto em dois experimentos nos quais utilizou-se uma dopagem de 10% em peso. As misturas foram compactadas com a mesma pressão de 800 MPa, com mesmo peso (variação de  $\pm 1\%$ ) e instaladas no interior da cápsula de calcita. Os parâmetros de síntese foram mantidos para todas as amostras ( $P = 5,5 \text{ GPa}$ ;  $T=1.400^\circ\text{C}$ ;  $t=3 \text{ min}$ ). Após cada ciclo de síntese os aglomerados compostos de grafite não transformado, diamante e metais-solventes foram triturados e posteriormente purificados quimicamente. Os diamantes purificados passaram por separação em peneiras para obtenção das granulometrias padronizadas.

As propriedades magnéticas dos diamantes foram avaliadas pelo valor susceptibilidade magnética diferencial determinada pelo método do Hui<sup>(4)</sup> em

campos magnéticos fortes com intensidade acima 6 kerg. Para este fim foi utilizada a máquina SMD-2, instalada no Instituto de Física das Altas Pressões – Troitsk na Rússia.

As grandezas magnéticas (intensidade de saturação ( $I_s$ ) e susceptibilidade magnética ( $\chi$ )) foram determinadas de acordo a partir de metodologia desenvolvida no Instituto de Materiais Superduros da Rússia Instituto.<sup>(5)</sup> Para a determinação da resistência mecânica dos cristais foi escolhida a granulometria 200/160  $\mu\text{m}$ , uma vez que esta foi a que apresentou maior quantidade de cristais em todas as amostras. As medições foram realizadas em equipamento específico – DIATEST-S instalado na UENF.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os resultados para a determinação da susceptibilidade magnética dos diamantes obtidos a partir da mistura padrão (sem dopantes) e para as misturas dopadas. Segundo dados da literatura, a dependência da susceptibilidade magnética em função do teor de inclusões apresenta caráter linear. Neste estudo notou-se que todos os dopantes influenciam sobre as propriedades dos cristais. Em comparação com pó da amostra “padrão”, observa-se tanto a diminuição quanto o aumento do teor de inclusões nos cristais obtidos a partir dos diferentes dopantes. Observa-se que entre diamantes obtidos a susceptibilidade mínima magnética tem os pós obtidos a partir da adição dos nitretos de Zn, Si e Nb.

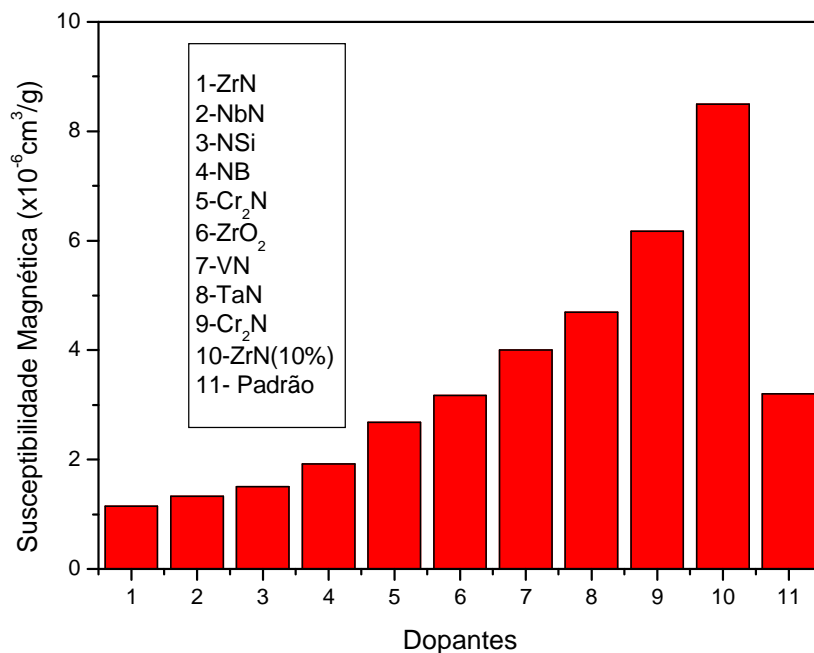
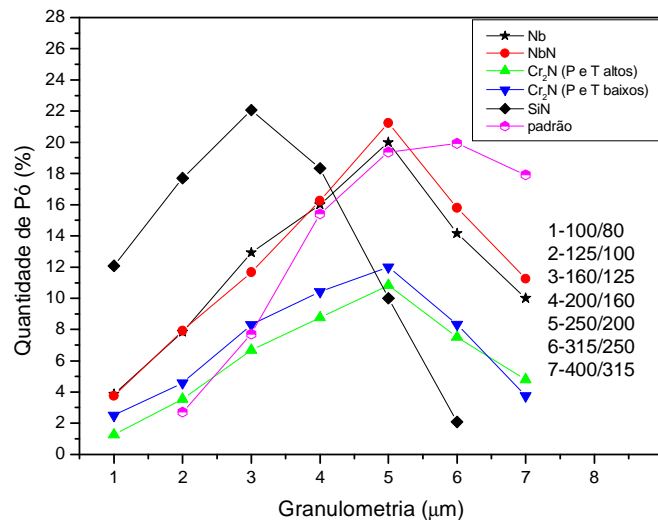


Figura 1 – Susceptibilidade magnética em função do tipo de dopante.

A Comparação entre os valores de  $\chi$  para os pós com diferentes (3% e 10%) níveis de adição de nitreto de Zn mostram que a variação do teor adicionado influencia significativamente sobre a quantidade das inclusões metálicas.

As misturas dopadas com CrN processadas em duas condições distintas de pressão e temperatura. A primeira parte foi utilizada a pressão de 5,56 GPa e temperatura 1.400°C e, na segunda, 7,76 GPa e 1.470°C. Teoricamente a diferença entre os parâmetros de síntese não deveriam influenciar sobre a morfologia dos

grãos de diamante e nas suas propriedades físico-mecânicas. Entretanto, a partir dos resultados obtidos aqui se observou que os pós obtidos sob os parâmetros mais altos apresentaram coloração mais clara (de verde claro até amarelo claro), menor quantidade de cristais perfeitos (qualidade de gemas) e por uma maior quantidade de druzas e cristais geminados. O valor de susceptibilidade magnética para estes diamantes é duas vezes maior é do o observado para os diamantes obtidos a partir dos parâmetros mais baixos. Porém, a composição granulométrica para ambas as condições é quase igual (Figura2), o que, provavelmente, mostra que a velocidade de crescimento destes cristais é praticamente a mesma.



**Figura 2** - Distribuição granulométrica para os diferentes dopantes.

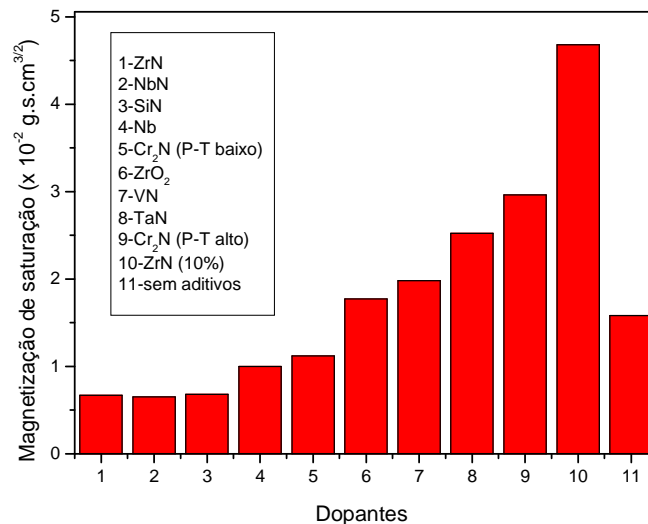
Nas pesquisas de Bokiy<sup>(5)</sup> foi determinado que a dopagem da mistura reativa com nitretos promovem a diminuição da velocidade crescimento dos cristais e, conseqüentemente, provocam variações nas propriedades físicas e mecânicas dos cristais. Alguns nitretos, tais como SiN, NNb, Cr<sub>2</sub>N, diminuem drasticamente a velocidade de crescimento dos cristais resultando na diminuição do tamanho dos grãos. Entretanto, quando comparado com a mistura padrão, este mesmo efeito sobre a velocidade de crescimento é observada tanto para o Nb puro quanto para o NbN. Por outro lado, as características magnéticas e mecânicas destes pós são diferentes, evidenciando assim que o mecanismo de crescimento dos cristais muda para cada tipo de dopante adicionado. Esta observação é corroborada pelos resultados obtidos com relação ao teor de inclusões observados nos cristais.

Na Figura 3 são apresentados os valores de  $I_s$  dos pós estudados, que podem ser associados ao teor de inclusões ferromagnéticas nos cristais de diamante. Foi observado que os diamantes obtidos na presença NbN foram os que apresentaram menor valor para  $I_s$ .

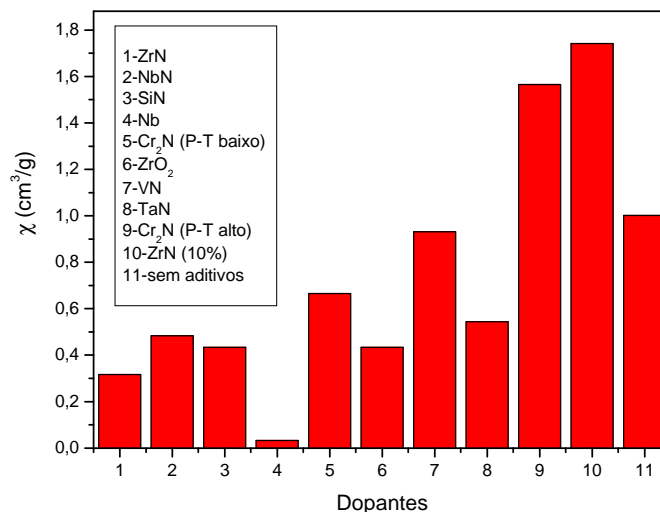
Segundo Bogatyreva,<sup>(1)</sup> a maior parte das inclusões nos diamantes sintéticos são paramagnéticas. Na Figura 4 são apresentados os resultados relativos à susceptibilidade paramagnética de alguns pós. Nota-se que o menor de  $\chi$  foi encontrado quando a mistura é dopada com Nb. Outros pós, obtidos a partir da dopagem com SiN, NbN, ZnN, também exibiram a susceptibilidade minimizada.

Os valores de  $I_s$  e  $\chi$  apresentados nas Figuras 3 e 4 evidenciam a existência de uma complexa influência dos diferentes dopantes, tanto sobre o mecanismo de formação quanto sobre as propriedades magnéticas dos diamantes. Cabe mencionar que, neste caso, as inclusões contidas nos cristais são formadas a partir da

interação entre a liga Ni-Mn e os dopantes, ficando as mesmas em estado ordenado com dimensões de cerca de 400 Å. O baixo valor de  $I_s$  (em 2,5 vezes menor em comparação com o “padrão”) para pós obtidos a partir da dopagem com Nb indica a ausência de partículas deste tamanho nos cristais. Entretanto, a susceptibilidade paramagnética destes pós é próxima ao valor da “padrão” o que pode indicar a presença das inclusões metálicas dispersas.



**Figura 3** – Teor relativo das inclusões ferromagnéticas nos diamantes em função dos dopantes adicionados.



**Figura 4** - Teor relativo das inclusões paramagnéticas nos diamantes em função dos dopantes adicionados.

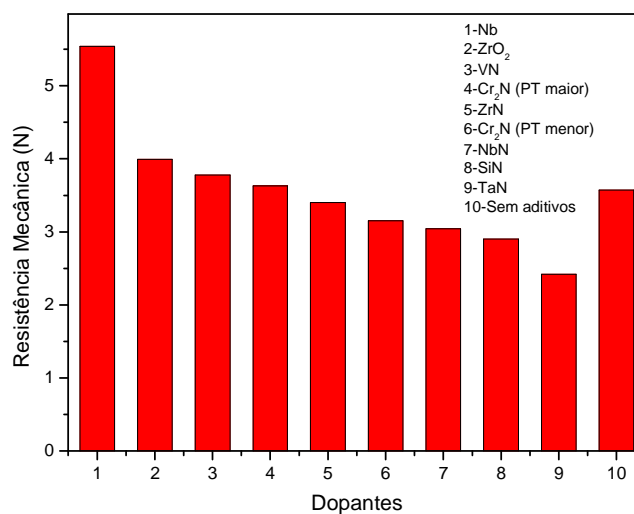
Em relação à liga Ni-Mn o Nb possui baixo carácter paramagnético. Quando comparado com a liga Ni-Mn o valor de  $\chi$  para o Nb é aproximadamente cinco vezes menor. A susceptibilidade paramagnética dos pós obtidos com a dopagem por Nb foi a menor entre todos os outros dopantes,  $0,02.10\text{cm}^3/\text{g}$ . Isto implica em dizer que a presença do Nb na zona de crescimento impede a formação de inclusões de partículas grandes (acima de  $400\text{Å}$ ).

O ZrN também provoca variações nas características magnéticas dos pós de diamante. Ao se fazer a separação magnética dos cristais obtidos a partir da mistura dopada com ZnN, observou-se que cerca de 10,6% dos diamantes exibiram

susceptibilidade magnética  $X=0,06.10\text{cm/g}$ , não sendo encontrados cristais com inclusões ferromagnéticas.

A presença de inclusões diminui a resistência mecânica dos cristais de diamante. Por isso, os cristais obtidos na ausência do Nb e que apresentam inclusões ferromagnéticas e paramagnéticas, possuem alta resistência mecânica (Figura 5). Os diamantes com maior resistência são aqueles obtidos a partir da dopagem da mistura com TaN que, por sua vez, exibem também os maiores valores para a susceptibilidade magnética e magnetização de saturação.

Os pós de diamante obtidos com a dopagem por SiN exibiram baixo valor de  $\chi$  (Figura 1). Porém, sua resistência é próxima a resistência de pós com TaN. Provavelmente um dos motivos para este efeito pode ser explicado pela morfologia dos cristais obtidos com dopagem de SiN, os quais exibiram faces defeituosas com marcas de crescimento sendo notada também a presença de grande quantidade de cristais geminados.



**Figura 5** – Variação da resistência mecânica em função dos dopantes.

## 4 CONCLUSÕES

Foi observado que todas as propriedades investigadas são dependentes do tipo de dopante. Os maiores cristais foram obtidos quando da utilização de NbN. Já a dopagem com ZrN permitiu a obtenção de cristais com alto teor de inclusões ferromagnéticas. Já a susceptibilidade paramagnética apresentou os maiores valores para a dopagem da mistura com ZrN. Por outro lado, os diamantes com maior resistência mecânica foram aqueles obtidos a partir da mistura dopada com adição de NbN.

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Prof Kurovich A.N do Instituto de Materiais Superduros pela ajuda prestada na determinações das propriedades magnéticas dos cristais.

## REFERÊNCIAS

- 1 Bogatyreva, G.P., Neustruev, G.F., Sokhina, L.A. (1973), *Susceptibilidade magnética dos diamantes*. *Jornal Diamantes Sintéticos*, 1, PP 20-23 (em russo).

- 2 Skury, A. L. D., Bobrovnichii, G. S., Monteiro, S. N., (2003) *The role of the 'graphitization degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis. Diamond and Related Materials, 12, pp 1999-2002*
- 3 Bobrovnichii, G.S., Vianna, W.S. (2006), *Optimization of the process of industrial diamond synthesis. In: WCSMOG – 6<sup>th</sup> World Congress on Structural Multidisciplinary Optimization, V1, pp 87-94.*
- 4 Nestruev, G.F., Oleynik, N.A., Ilnitskaya, G.D. (1983), *Fundamentos dos métodos físico de separação de diamantes e grafite.*In: Fundamentos tecnológicos dos processos de extração e seleção de materiais superduros. Ed ISM AN, Ucrânia, PP 77-87 (em russo).
- 5 Boki, G.B., Kirova, N.V., (1975), *Particularidades e Características dos Diamantes Sintéticos com adição de Nitrogênio.*J. Cristalografia, V20, N 3, PP 631-637 (em russo)