

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DOS COMPONENTES Mg E Ni SOBRE A SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Mg-Ni-C¹

Apóstolos Jean Sideris Junio²
Guerold S. Bobrovitchii³
Ana Lúcia Diegues Skury⁴

Resumo

O magnésio puro pode atuar como catalisador-solvente em processos de síntese de diamantes, sob altas pressões e temperaturas, com a vantagem de se obter cristais com diferentes propriedades quando comparadas a outros metais solventes. Entretanto, o processo de síntese com Mg ocorre somente quando os parâmetros na célula reativa alcançam valores relativamente altos, acima de 7,7 GPa e 1700 °C, dificultando assim sua aplicação em escala industrial. Uma alternativa possível é a utilização de ligas do sistema Mg-Ni que conseguem viabilizar o processo sob pressões e temperaturas a partir de 5,5 GPa e 1400 °C respectivamente. O presente trabalho propõe a produção de cristais de diamantes, utilizando como catalisador-solvente a liga metálica Mg-Ni, a fim de avaliar a influência das diferentes porcentagens de seus componentes sobre o processo de síntese. Os resultados obtidos provaram que as composições se distinguem na participação do processo de síntese com relação à energia, velocidade de transformação e fenômenos de interface entre o diamante e o conjunto metal fundido + Grafite.

Palavras-chave: Alta pressão; Diamantes; Liga; Metais.

INFLUENCE OF VARIATION of the Mg and Ni ON THE SYNTHESIS OF DIAMOND IN THE SYSTEM Mg-Ni-C

Abstract

The pure magnesium can act as a catalyst-solvent in diamond synthesis processes under high pressures and temperatures (HPHT), with the advantage of obtaining crystals with different properties when compared to other metals solvents. However, this process occurs only when the parameters in the cell reactive reach relatively high values, above 7.7 GPa and 1700 °C and hindering their application in industrial scale. A possible alternative is the use of alloys of Mg-Ni system that can facilitate the HPHT process from 5.5 GPa and 1400 °C respectively. This paper proposes the diamond production, using the solvent-catalyst metal alloy Mg-Ni and evaluates the influence of different percentages of its components on the synthesis process. The results proved that the compositions are distinguished participation in the process of synthesis with respect to energy, speed of processing and interface phenomena between the diamond and the whole cast alloy + graphite.

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

² MSc. – Eng. Materiais – LAMAV – CCT – UENF

³ DSc. – Eng. Materiais – LAMAV – CCT – UENF

⁴ PhD. – Eng. Mecânica – LAMAV – CCT – UENF

1 INTRODUÇÃO

Pesquisas têm demonstrado que o uso de Mg como catalisador-solvente na síntese de diamantes possibilita a obtenção de cristais com propriedades diferentes das obtidas com outros catalisadores-solventes, como morfologia cúbica, semicondutividade elétrica e alta pureza.⁽¹⁾ Entretanto, o uso de Mg apresenta problemas práticos relacionados às elevadas condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) (acima de 7,7 GPa e 1.700°C) necessárias para o processo de síntese, resultando em diamantes não competitivos economicamente.

Uma alternativa possível para reduzir os parâmetros de APAT é considerar o uso de magnésio associado com outros metais e um possível candidato é o Ni puro, o qual também é usado, em forma de ligas, como catalisador-solvente em processos de síntese de diamantes.⁽²⁾

A presente pesquisa aponta, portanto, para a produção de diamantes no sistema Mg-Ni-C a fim de estudar a influência das diferentes composições de ligas metálicas Mg-Ni sobre o processo de síntese de diamantes.

2 METODOLOGIA

Níquel e Magnésio em pó (pureza acima de 99,9%) com tamanho de grão de 50 µm a 100 µm serviram como matéria prima para a produção das ligas catalisador-solventes. Sob condições de alta pressão (1,0 GPa a 3,0 GPa) e alta temperatura (1.450°C) as ligas foram produzidas com composições no intervalo de 0,15% at. Mg + 0,85% at. Ni a 0,88% at. Mg + 0,12% at. Ni. A pesquisa utilizou-se de um novo método de produção de ligas metálicas que permite obter composições pré-determinadas e precisas para a síntese. Seu ineditismo permitiu depósito de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) sob o número PI0703521-7.

Foram produzidas ligas Mg-Ni com composições no intervalo de 0,15% at. Mg + 0,85% at. Ni a 0,88% at. Mg + 0,12% at. Ni. Com auxílio de almofariz e pistilo, as amostras foram moídas até partículas de tamanho de 0,5 mm a 1,5 mm. O pó foi então misturado durante 30 min à grafite na proporção 50/50. Cada mistura foi instalada no orifício central de uma cápsula deformável. A cápsula deformável montada é apresentada na Figura 1. Ela possui diâmetro externo de 30 mm, interno de 7,0 mm e altura de 9,0 mm sendo apropriada para a síntese numa prensa de 630 t de força com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna toroidal com concavidade central de diâmetro 13,5 mm.

A temperatura e a pressão dentro da região de reação foram medidas seguindo os métodos descritos na literatura especializada.^(3,4)

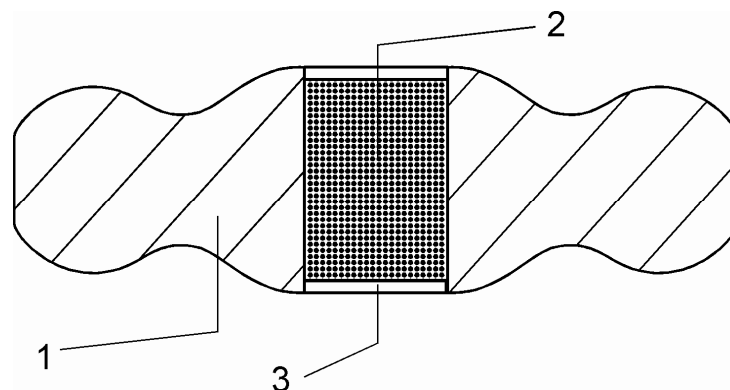


Figura 1 – Esquema da cápsula deformável montada: cápsula deformável (1); mistura reativa (2); tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita (3).

A Figura 2 apresenta o esquema da cápsula deformável montada no interior do DAP (dispositivo de alta pressão) antes (a) e após (b) a aplicação dos parâmetros de síntese. O DAP é composto por duas bigornas (1 e 2), suportadas por anéis de cintamento (3), e pela cápsula deformável de calcita (4). Mistura reativa (5) e as tampas (6) que atuam como isolantes térmicos e condutores elétricos, simultaneamente. Durante a compactação forma-se a gaxeta compressiva (7).⁽⁵⁾

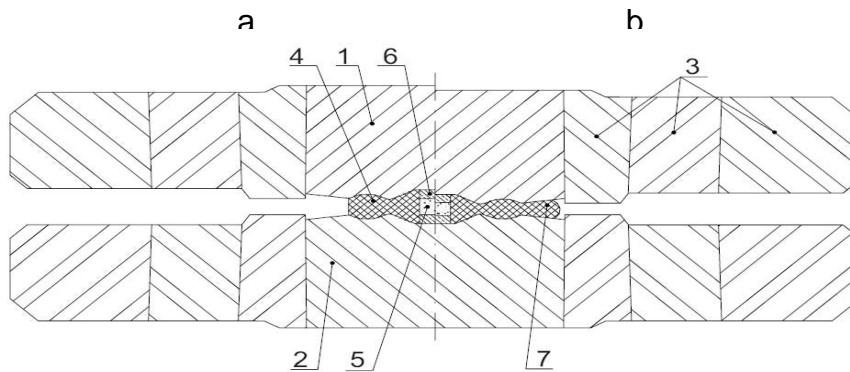


Figura 2 – Esquema do corte longitudinal do DAP da prensa de 630 t antes (a) e após (b) o carregamento da prensa.

Após cada ensaio, as cápsulas foram desmontadas e o material separado para análise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos dos diferentes experimentos. Os índices numéricos de cada amostra correspondem à porcentagem atômica de magnésio na liga metálica Mg-Ni. Todos os ensaios foram realizados com misturas liga + grafite na proporção 50/50.

Os resultados apresentados mostram que, independente dos parâmetros de pressão e das composições utilizadas, nenhum sucesso foi alcançado para a temperatura de 1.250°C. Entretanto, para a pressão de 7,7 GPa e temperaturas a partir de 1.550°C, foi observada a presença de diamantes em todas as amostras. A síntese sob menores níveis de pressão (5,5 GPa) ocorreu para as composições de 15% at., 23% at. e 33% at. de magnésio. Observou-se que o aumento da porcentagem de magnésio na liga acarreta a exigência de maiores níveis de pressão para que a síntese ocorra. Também foi notado que a adição de níquel ao sistema acarretou menores valores de temperatura (1.550°C) quando comparados aos do sistema Mg-C, que exige para pressão de 7,7 GPa, temperaturas da ordem de 1.700°C.⁽⁶⁾ A adição de Ni também possibilitou a produção de diamantes, utilizando magnésio como catalisador-solvente, sob menores parâmetros de pressão (5,5 GPa).

Tabela 1 – Ensaios de síntese realizados sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura utilizando as oito composições de ligas apresentadas na tabela 1 (cap. 3), onde: P – pressão em GPa; T – temperatura em °C

P	T	Misturas reativas utilizando amostras de (índices)																
		(15)		(23)		(33)		(40)		(50)		(66)		(70)		(88)		
		Produção alcançada: sim (S) ou não (N)																
		S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
7,7	1.700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1.250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
6,5	1.700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1.250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
5,5	1.700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.400	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1.250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N

Na Figura 3 é apresentado o diagrama de equilíbrio do carbono, mostrando os pontos experimentais comparados à linha de equilíbrio de Bundy.⁽⁷⁾

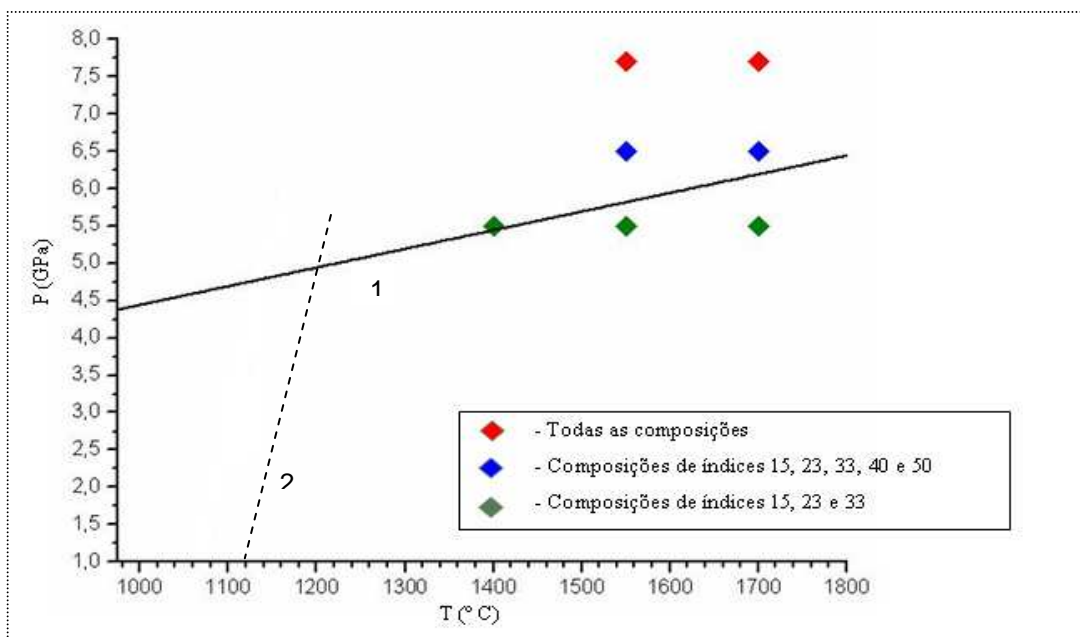


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio do carbono mostrando os pontos experimentais comparados à linha de equilíbrio grafite - diamante: 1 – Linha de equilíbrio⁽⁷⁾; 2 – Linha eutética Mg-Ni (hipotética).

O gráfico mostra os diferentes pontos onde a síntese foi obtida. É importante observar que a linha de fusão do Mg-Ni apresentada é hipotética, pois é de conhecimento que, para cada composição de liga catalisador-solvente existe um ponto de fusão característico.

O fato de se obter diamantes na região de estabilidade termodinâmica da grafite pode ser explicado com base na incerteza da posição da linha de equilíbrio, conforme já notado por Skury.⁽⁸⁾

Os difratogramas obtidos para as amostras após a síntese de diamantes apresentaram resultados bastante próximos, ocorrendo variações apenas nas intensidades dos picos referentes à grafite e ao diamante. A título de exemplo, a Figura 3 apresenta o resultado de uma das amostras obtidas após o processo de síntese.

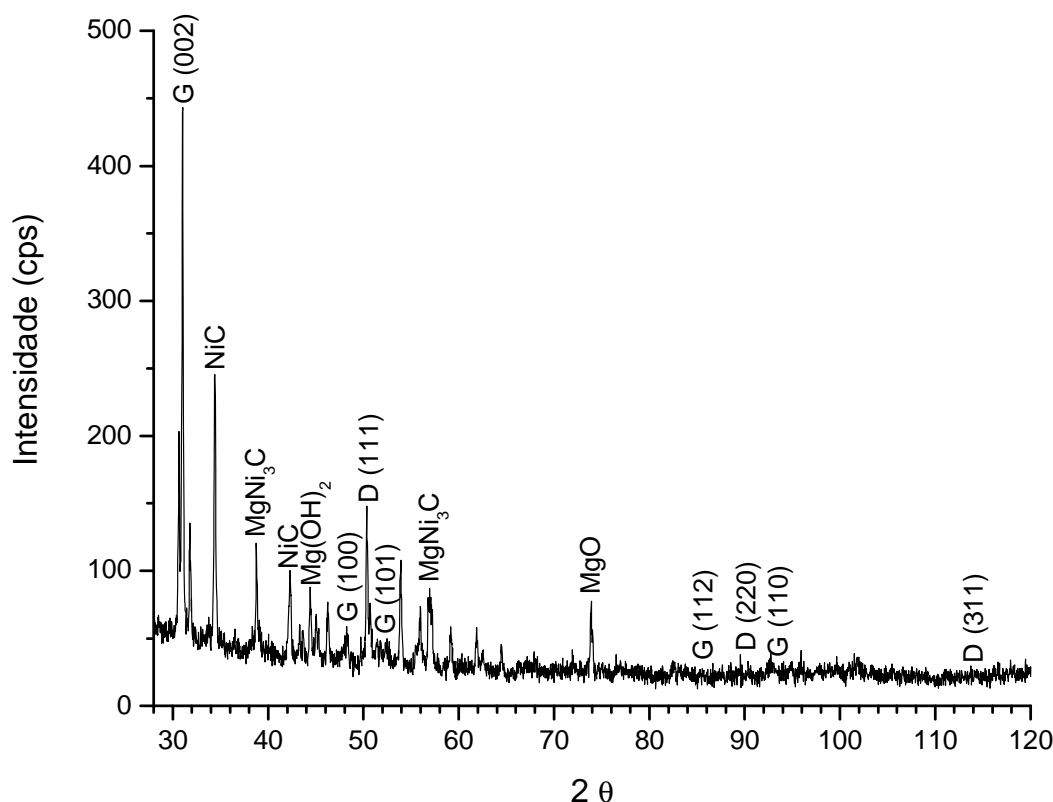


Figura 3 – Difratograma de raios-X representativo das amostras após processo de síntese.

Além de diamante e grafite, a Figura 3 mostra a presença de NiC, MgNi₃C, MgO e Mg(OH)₂. A formação das fases MgO e Mg(OH)₂, provavelmente, ocorreu após o processo de produção dos diamantes, quando acontece a trituração do aglomerado, permitindo o contato entre o sistema diamante-grafite-liga, o oxigênio e o vapor contido no ar, constituindo, assim, nas condições favoráveis para a formação do óxido e hidróxido de magnésio. Este mesmo comportamento é observado na síntese utilizando o sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1.700°C. Para este sistema, a formação dos cristais ocorre a partir da formação de carbetos de magnésio (MgC₂) com sua posterior fusão, permitindo a dissolução e a difusão da grafite no fundido.⁽⁹⁾ Assim, é provável que o mecanismo de formação dos diamantes utilizando-se o sistema Mg-Ni-C seja similar ao mecanismo de formação no sistema Mg-C.

4 CONCLUSÕES

Foram produzidos diamantes no sistema Mg-Ni-C sob níveis de pressão e temperatura relativamente baixos, e com a possibilidade de obtenção de cristais com semicondutividade elétrica devido à presença do Mg.

O aumento da porcentagem de magnésio na liga acarretou a exigência de maiores níveis de pressão para que a síntese ocorra.

A adição de níquel ao sistema propiciou menores valores de temperatura (1.550°C) quando comparados aos do sistema Mg-C, que exige para pressão de 7,7 GPa.

A adição de Ni também possibilitou a produção de diamantes, utilizando magnésio como catalisador-solvente, sob menores parâmetros de pressão (5,5 GPa).

REFERÊNCIAS

- 1 Shulzhenko A.A., Novikov N.V., Chipenko G.V., J. Superhard Mater. 206 3 (1988) 10. 207.
- 2 Novikov, N.V.; Ivakhnenko, S. A.; and Katsay, M.Ya.: Kinetics of diamond crystals growth at high static pressure. MRS Int.Conf.Proc., 1999, pp.71-80.
- 3 I.N. Spain, J. Pazuwa, High Pr. Technol. 1 (1977) 281.
- 4 I.C. Getting, G.C. Kennedy, J. Appl. Phys. 11 (1970) 4552.
- 5 Osipov, A. S., Bobrovnitchii, G. S., Filgueira, M., (2003). Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado do diamante. Cerâmica, São Paulo, vol. 49, nº 311.
- 6 Novikov, N. V. (1999). New trends in high pressure synthesis of diamond. Diamond and Related Materials, vol. 8, pp. 1427-1432.
- 7 Bundy, F. P., (1995). The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon. Mat. Res. Symp. Proc., vol. 383, pp. 3-4.
- 8 Skury, A. L. D., (2001). Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 226p.
- 9 Shulzhenko, A. A., Novikov, N. V., Chipenko, G. V., (1988). Peculiarities of diamond synthesis in the system growth containing Zn e Mg. J. Superhard Materials, vol. 3, p. 10.