

OBTENÇÃO DE DIAMANTES UTILIZANDO LIGAS DE Ni-Mg COMO CATALISADOR-SOLVENTE*

Michelle Souza Oliveira¹

Fábio Da Costa Garcia Filho²

Luana Cristyne Da Cruz Demosthenes³

Sergio Neves Monteiro⁴

Resumo

O magnésio pode servir como um catalisador-solvente na transformação de grafite em diamante a alta pressão (7,7 GPa) e alta temperatura (1700°C). Os diamantes produzidos com Mg possuem uma estrutura cúbica, alta pureza e melhor condutividade. Para reduzir drasticamente as condições de pressão e temperatura, para melhorar o balanço de energia na tecnologia de síntese de diamante, o uso de ligas de Mg-Ni com teor de Ni de até 85% foi explorado neste estudo. A síntese de diamante foi realizada a pressões de 5,5 a 7,7 GPa e temperaturas de 1250 a 1700°C por 60 segundos para explorar o efeito do Ni na formação de diamante. Observou-se que tanto o rendimento quanto a morfologia dos cristais dependem do teor de Ni. Todas as amostras processadas a 7,7 GPa e 1550°C ou mais produziram diamantes independentes do teor de Ni. Também a 6,5 GPa, os diamantes foram formados a 1550°C ou mais alta temperatura, mas o teor mínimo de Ni foi aproximadamente 50%at. O diamante também foi produzido a temperaturas de até 1400°C e a 5,5 GPa nas ligas de Ni-Mg com teor mínimo de Ni de aproximadamente 67%. Estes resultados experimentais demonstram que os diamantes podem ser produzidos a partir de grafite a pressão e temperatura que é cerca de 2,5 GPa e 350°C, respectivamente, abaixo do necessário para a transformação de grafite em diamante em Mg puro. Estes achados experimentais concordam com as previsões do diagrama pressão-temperatura quando a temperatura de fusão versus pressão é plotada para as ligas de Mg-Ni e analisadas em conjunto com a linha de equilíbrio diamante-grafite.

Palavras-chave: Liga de Mg-Ni, diamante, alta pressão, alta temperatura.

OBTAINING DIAMONDS USING NI-MG ALLOYS AS A SOLVENT CATALYST

Abstract

Magnesium can serve as a solvent catalyst in transformation of graphite to diamonds at high pressure (7,7 GPa) and high temperature (1700°C). Diamonds produced with Mg have a cubic structure, high purity and enhanced conductivity. To reduce a drastic pressure-plus-temperature conditions and therefor, to improve energy balance in the diamond synthesis technology, the use of Mg-Ni alloys with the Ni content up to 85at% was explored in this study. The diamond synthesis was carried out at pressures of 5,5 to 7,7 GPa and temperatures of 1250 to 1700°C for 60s to explore the effect of Ni on diamond formation. It was observed that both the yield and the morphology of crystals depend on Ni content. All samples processed at 7,7 GPa and 1550°C or higher produced diamonds independent of Ni content. Also at 6,5 GPa, the diamonds were formed at 1550°C or higher temperature but the minimum content of Ni was ~50at%. The diamond were also produced at temperature as low as 1400°C and at 5,5GPa in the Ni-Mg alloys of minimum Ni content of ~67at%. These experimental results demonstrate that diamonds can be produced from graphite at the pressure and temperature that is about 2,5 GPa and 350°C, respectively, lower than needed for the

graphite-to-diamond transformation in pure Mg. These experimental findings agree with predictions from the pressure-temperature diagram when the melting temperature versus pressure is plotted for the Mg-Ni alloys and analyzed together with the diamond-graphite equilibrium line.

Keywords: Mg-Ni alloy, diamond, high pressure, high temperature.

- ¹ *Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.*
- ² *Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.*
- ³ *Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil Formação/graduação, titulação, cargo/função, setor/departamento, Instituição de trabalho e/ou estudo, cidade, estado e país.*
- ⁴ *Engenheiro Metalúrgico, Ph.D em Materials Science and Engineering, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A transformação de grafite em diamante ocorre a altas pressões e altas temperaturas [1]. Uma redução na pressão e/ou temperatura durante a transformação de grafite em diamante tem sido uma das principais atividades de pesquisa nas últimas décadas [2,3]. Desde os primeiros relatos da década de 1950, os esforços concentraram-se em resultados de catalisadores-solventes inorgânicos adequados que poderiam acelerar a nucleação e crescimento de diamantes, preferencialmente a uma temperatura reduzida (<1700-1800°C) e sem elevar pressões acima de 6-10 GPa [1]. Várias catálises inorgânicas já foram identificadas em pesquisas anteriores, incluindo Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt e Ti [1-3].

Como o ponto de fusão do magnésio (Mg) é de apenas 650°C, vários grupos de pesquisa têm explorado a aplicação do Mg como catalisador solvente na síntese de diamantes de alta pressão e alta temperatura [3-7]. Descobriu-se que os diamantes de preferencial estrutura cúbica e de alta pureza, também com semicondutividade elétrica superior, são produzidos na síntese de alta pressão e alta temperatura quando o Mg é usado como catalisador solvente [2]. No entanto, o uso exclusivo do catalisador solvente de Mg puro não produz resultados completamente desejáveis, e tanto a pressão quanto a temperatura geralmente precisam ser maiores que 7,7 GPa e 1700-1800°C, respectivamente. Como resultado, a tecnologia de alta pressão e alta temperatura envolvendo Mg puro, ainda não pode competir com tecnologias similares envolvendo outros catalisadores de solventes que produzem diamantes em condições mais baixas de alta pressão e alta temperatura. No entanto, devido à qualidade superior dos diamantes produzidos no processo de alta pressão e alta temperatura com Mg, há um interesse contínuo neste material catalítico.

Para se beneficiar da qualidade dos produtos diamantados sintetizados com o catalisador solvente Mg, foi investigada a adição de elementos de liga, que poderiam auxiliar o Mg na síntese de diamantes, mas também reduzir a pressão e temperatura da transformação de grafite em diamante [2]. Pesquisas anteriores para atingir este objetivo concluíram com ligas de Mg-Cu, levando a uma impressionante redução de 2 GPa e 200°C na pressão e temperatura, respectivamente, para a transformação de grafite em diamante, em comparação com o sistema com Mg puro [2]. Um possível candidato adicional de liga para Mg é o níquel (Ni). O níquel normalmente participa como um elemento aditivo aos catalisadores de solventes comumente usados na síntese de diamantes [3-6], mas nunca foi estudado em combinação com Mg. Portanto, o objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da composição de Mg-Ni na síntese de diamantes a distintas altas pressões e altas temperaturas. Os resultados deste estudo mostram que, ao substituir o Mg puro por ligas de Mg-Ni, a transformação de grafite em diamante pode ser reduzida a pressões e temperaturas tão baixas quanto 5,5 GPa e 1400°C, respectivamente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Ni e Mg em pó usados neste estudo foram adquiridos da Aldrich. Ambos os pós tinham 99,9% de pureza com tamanhos de partículas de 50 a 100 µm. As ligas de Mg-Ni foram formuladas com antecedência, usando pressão de 1 GPa e temperatura de 1450°C conforme o protocolo descrito anteriormente [5].

Oito diferentes composições de ligas foram formuladas com teor de Ni variando de 12 a 85% at., conforme Tabela 1.

Tabela 1. Composições consideradas para a produção das ligas de acordo com o diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica

Amostra	Fases esperadas sob pressão atmosférica
15%at.Mg 85%at. Ni	$\alpha + \text{MgNi}_2$
23%at.Mg 77%at. Ni	$\alpha + \text{MgNi}_2$
33%at.Mg 67%at. Ni	MgNi_2
40%at.Mg 60%at. Ni	$\text{MgNi}_2 + \text{Mg}_2\text{Ni}$
50%at.Mg 50%at. Ni	$\text{MgNi}_2 + \text{Mg}_2\text{Ni}$
66%at.Mg 34%at. Ni	Mg_2Ni
70%at.Mg 30%at. Ni	$\beta + \text{MgNi}_2$
88%at.Mg 12%at. Ni	$\beta + \text{MgNi}_2$

Os pós de ligas como formulados foram moídos num almofariz para partículas com tamanhos de 0,5 a 1,5 mm e, posteriormente, usados na síntese catalítica de diamantes no sistema Mg-Ni-C numa prensa de 630 toneladas. Cada um dos pós moídos, de uma determinada composição de liga, foi então misturado com grafite numa proporção de 1:1 para produzir uma mistura homogênea.

Uma cápsula deformável feita montada como mostrada na Figura 1a foi então cheia com pó de grafite de liga preparado. A cápsula tem um diâmetro externo de 30 mm, diâmetro interno de 7,0 mm e altura de 9,0 mm.

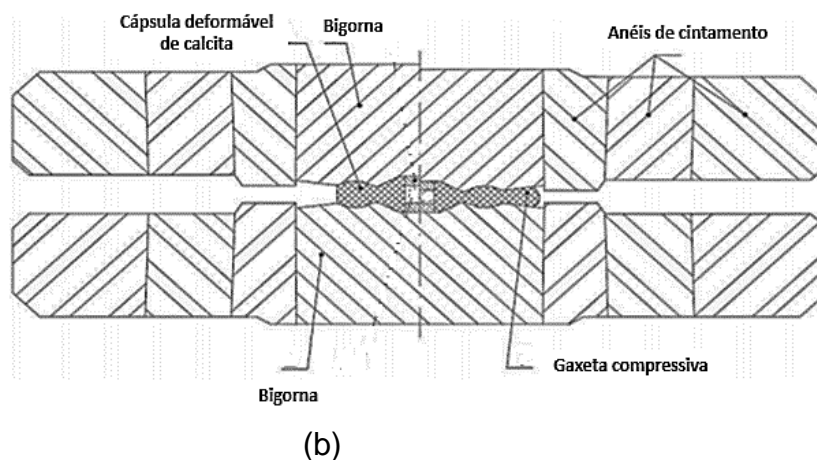
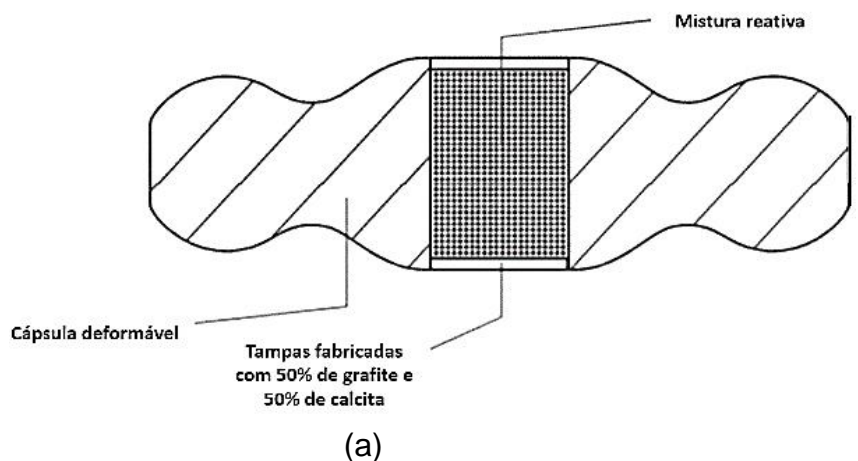


Figura 1. (a) Esquema da cápsula deformável montada, e (b) corte longitudinal da prensa de 630 t antes (à esq.) e após (à dir.) o carregamento da prensa

Ele é projetado para caber em uma prensa hidráulica de 630 toneladas, dentro de uma bigorna toroidal com 13,5 mm de dispositivo de alta pressão de concavidade central (Figura 1b). O sistema montado para o dispositivo de alta pressão (DAP) é composto de duas bigornas, suportadas por anéis de cintamento, que seguram a cápsula deformável de calcita com o pó de grafite de liga e duas tampas que atuam como isolantes térmicos e condutores elétricos, simultaneamente. A pressão é aplicada através da junta compressiva. A Figura 1b mostra um esquema das bigornas e anéis de cintamento com a cápsula deformável montada antes e depois da utilização de pressão pela prensa hidráulica. Pressões de 5,5, 6,5 e 7,7 GPa e temperaturas de 1250, 1400, 1550 e 1700°C foram aplicadas à mistura reativa de pó para a síntese de diamantes.

Após o uso de alta pressão e alta temperatura, o aglomerado de material foi removido da cápsula de calcita para análise por difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de XRD foi conduzida no difratômetro DRX-7000 Shimadzu operando a 35 kV/40mA e produzindo uma radiação monocromática CuK α de 0,154 nm. De 2θ variando de 30 a 120°, na contagem de passos de 0,05°/segundo foi utilizado neste estudo. As imagens de MEV foram capturadas no microscópio JSM-6460 LV Jeol operando sob tensão de aceleração de 15 kV. Os corpos de prova fraturados foram recobertos com uma fina película de ouro condutivo antes da imagem de MEV.

A síntese de diamantes foi identificada com o método de caracterização de DRX. A Figura 2 apresenta o padrão de DRX para o aglomerado obtido a uma pressão de 7,7 GPa e 1550°C, utilizando um catalisador-solvente de 50-50% Mg-Ni. Neste padrão de DRX, deve-se notar a presença de compostos distintos como NiC, MgNi₃C, MgO e Mg(OH)₂, além de picos produzidos por planos de grafite não reagido (G) e diamante sintetizado (D).

Padrões de DRX similares foram obtidos para todas as ligas de Ni-Mg estudadas, sob diferentes pressões e temperaturas. Os mesmos picos foram produzidos nos padrões de DRX, com diferenças significativas apenas nos picos característicos de grafite e diamante. Por exemplo, para condições em que os diamantes não foram produzidos, isto é, a 1250°C, os picos de diamantes não foram observados.

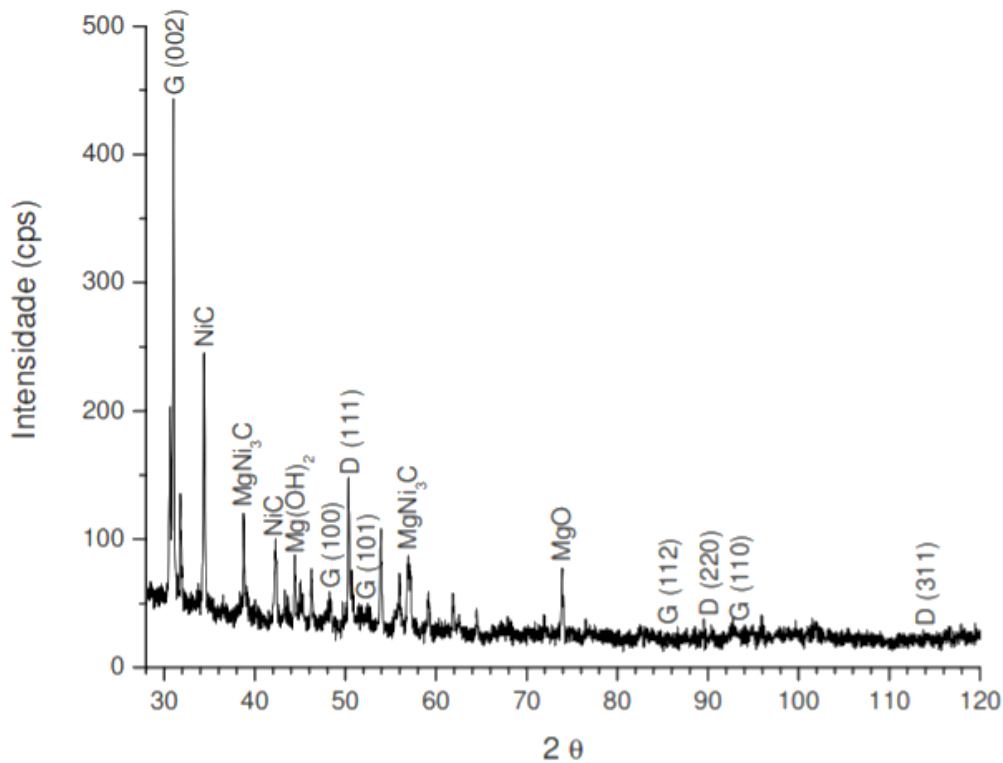


Figura 2. Difratograma de raio x representativo para a liga 33Mg-67Ni com misturada com grafite submetida a 7,7 GPa e 1550°C

O fato que carbeto de níquel (NiC) e carbonetos de níquel-magnésio ($MgNi_3C$) (Figura 2) foram formados durante a síntese com alta pressão e alta temperatura confirma a propriedade reativo eficaz de Ni e justifica a pressão e temperatura condições mais baixas necessárias para a síntese de diamantes. Por outro lado, a formação de óxido de magnésio (MgO) e $Mg(OH)_2$ (Figura 2) é o resultado da oxidação do magnésio durante o contato com o ar. A reação de oxidação com ar úmido é difícil de evitar, pois o dispositivo de alta pressão é normalmente aberto antes que a amostra esfrie completamente. A oxidação do magnésio é comum e foi observada em estudos anteriores com Mg durante a síntese de diamante a 7,7GPa e 1700°C [8].

Para este sistema, é importante comentar que a síntese de diamante usando Mg puro como catalisador foi descrita por meio de um mecanismo de transformação de cristal em associação com a formação de carbeto de magnésio (MgC_2). O ponto de fusão desse carbeto permite que a grafite seja dissolvida. Isto é seguido pela difusão de C no sistema fundido e depois os cristais de diamante são eventualmente nucleados nos locais de imperfeições [3,7,9]. Como os carbonetos foram observados por DRX (Figura 2), especula-se que um mecanismo semelhante de síntese de diamante ocorreu em um sistema de fundição Ni-Mg-C.

A formação de cristais de diamante no processamento de alta pressão e alta temperatura com ligas de Ni-Mg também foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os aglomerados removidos do dispositivo de alta pressão foram quebrados para expor as superfícies fraturadas. A Figura 3 mostra o exemplo da imagem MEV para a superfície fraturada da amostra processada a 7,7 GPa e 1550°C, usando uma liga de 50-50% de Ni-Mg. As partículas de diamante mostradas na Fig. 3 são uma estrutura cúbica característica para a síntese com catalisador-solvente Mg.

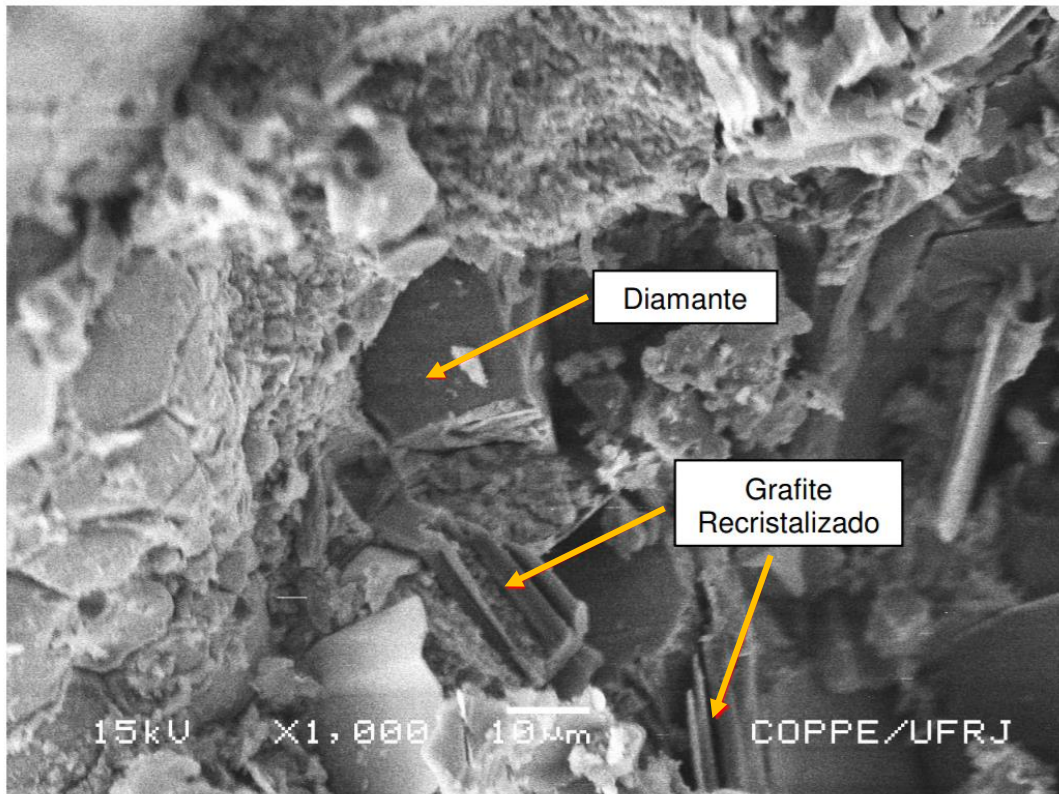


Figura 3. Micrografia da ruptura do aglomerado obtida a 7,7 GPa e 1550°C usando uma liga 0,50 %at. Mg+ 0,50%at. Ni

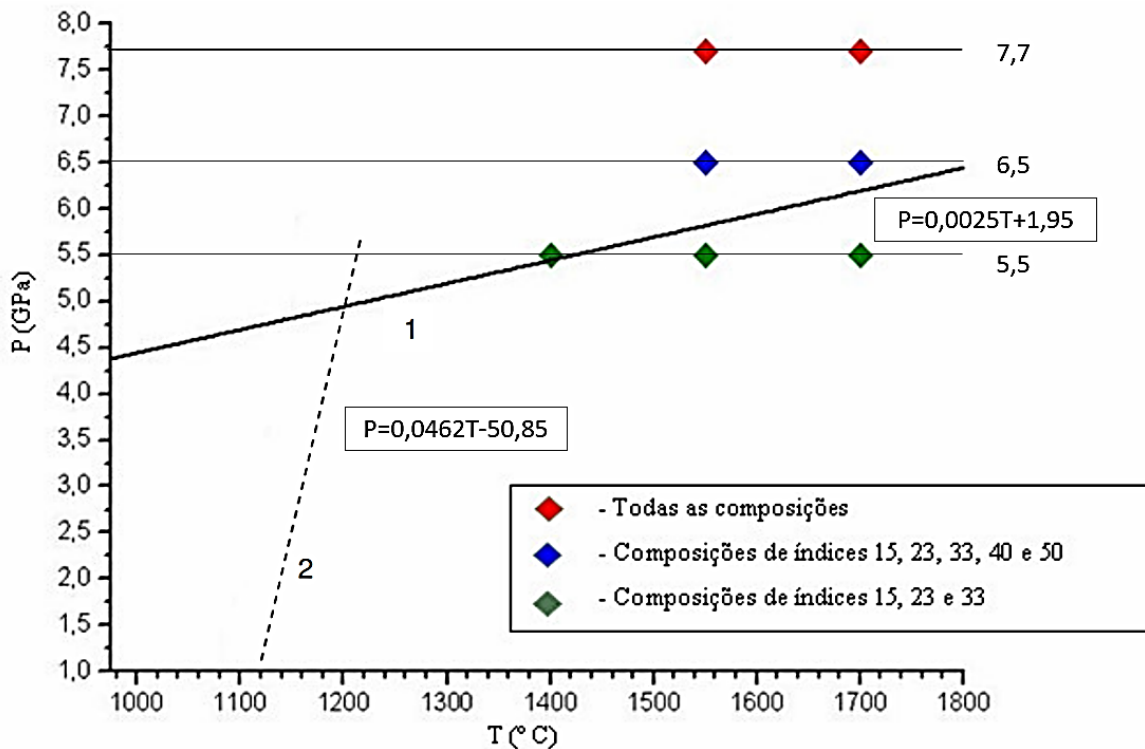
A Tabela 1 resume os principais resultados dos experimentos de alta pressão e alta temperatura com ligas de Ni-Mg a diferentes pressões e temperaturas. A letra maiúscula S corresponde ao diamante transformado com sucesso, enquanto N indica a falta de diamante na amostra após o processamento em alta pressão e alta temperatura. Em todos os experimentos, foi utilizada uma proporção de 1:1 de grafite para liga.

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	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
6,5	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
5,5	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N

Conforme apresentado na Tabela 1, independentemente do nível de pressão ou composição da liga, experimentos conduzidos a 1250°C não conseguiram transformar grafite em diamante. Em contraste, acima de 1550°C e com 7,7 GPa de pressão, o diamante foi encontrado em todas as amostras. Um resultado relevante foi que, para o menor nível de pressão considerado, a síntese de diamante ocorreu apenas para a menor quantidade: 15, 23 e 33%at. Mg na liga do catalisador. Deve-se notar na Tabela 1 que, como uma tendência geral, para transformar diamantes com o aumento da porcentagem de Mg na liga, é necessário aplicar pressões mais altas.

Passando por condições semelhantes de síntese de alta pressão e alta temperatura, usando Mg puro como catalisador, Spain e Pazuwa [10] descobriram que uma pressão mínima de 7,7 GPa e 1700°C tinha que ser usada para uma transformação efetiva de diamante. Os resultados deste estudo (Tabela 1) revelam claramente uma perspectiva de reduzir a pressão e a temperatura na síntese de diamantes se o Mg for substituído pela liga de Ni-Mg. Como mostrado em Tabela 1, os diamantes crescem mesmo a 5,5 GPa e 1400°C, mas as ligas de Ni-Mg contendo 67 a 85% de Ni são necessárias para preservar a nucleação de diamantes nestas condições.

As condições para a síntese de diamantes foram também analisadas em comparação com a linha de equilíbrio P-T (pressão-temperatura) para a transformação de diamantes. A Figura 4 mostra o diagrama de carbono P-T com a linha grafite-diamante proposta por Bundy [11,12], bem como os pontos experimentais correspondentes às condições utilizadas no presente trabalho.



Deve ser mencionado que a linha de fusão tracejada (2) para a liga de Ni-Mg é hipotética ao longo do intervalo de pressões mais elevadas, e baseado no conhecido que para cada liga de catalisador-solvente existe um ponto de fusão característico associado. A possibilidade de transformação de diamantes, a uma pressão de 5,5 GPa, dentro da região de estabilidade termodinâmica do grafite, foi explicada em outra parte [12].

Sugere-se que a introdução do níquel modifique as condições de molhamento do grafite e interfira no processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

3 CONCLUSÃO

- Os diamantes foram sintetizados com sucesso usando uma mistura reativa com ligas de Ni-Mg como catalisador / solvente. Em comparação com o Ni puro, os diamantes foram obtidos em níveis relativamente baixos de pressão e temperatura.
- Aumentando o teor de Ni foi favorecida uma diminuição nos parâmetros de processamento de alta pressão e alta temperatura. Como consequência, o diamante poderia ser obtido em condições tão baixas quanto 5,5 GPa e 1400°C associadas à região de estabilidade termodinâmica da grafite.
- Com base na evidência por difração de raios X, o que indica a formação do mecanismo de carbeto de Ni-Mg de dissolução de grafite seguido de difusão de carbono poderia explicar a nucleação mais eficaz de cristais de diamante no carboneto fundido.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras: CNPq, FAPERJ e CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf. Preparation of diamond. *Nature*. 1959; 184:1094-1098.
- 2 A. V. Andreyev, H. Kanda. Diamond formation and wettability in a Mg-Cu-C system under high pressure and high temperature. *Diamond and related materials*. 1997; 6(1):28-32.
- 3 N. V. Novikov. New trends in high-pressure synthesis of Diamond. *Diamond and related materials*. 1999; 8(8-9):1427-1432.
- 4 V. L. Solozhenko, E. Gregoryanz. Synthesis of superhard materials. *Materials Today*. 2005; 8(11):44-51.
- 5 A. L. D. Skury, G.S. Bobrovnitchii, S. N. Monteiro. The graphitization process and the synthesis of diamonds from C-Ni-Mn system. *Carbon*. 2004; 42(12-13):2369-2373.
- 6 A. J. Sideris Jr, G. S. Bobrovnitchii, A.L.D. Skury. Some properties of diamonds synthesized in the new Mg-Ni-C system. *High Pressure Research*. 2009; 29(4):6-11.
- 7 A. A. Shulzhenko, N. V. Novikov, G. V. Chipenko. Peculiarities of diamonds growth in the system based on Mg. *Journal of Superhard Materials*. 1998; 206(3):10-11.
- 8 O. S. Osipov, A. L. D. Skury, G. S. Bobrovnitchii. Influence of high sintering pressure on the microhardness and wear resistance of diamond powder and silicon carbide-based composites. *Materials Research*. 2004;7(2):335-337.
- 9 F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. U. Mao, A. F. Goncharov. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbo*. 1996; 34(2):141-153.
- 10 N. Spain, J. Pazuwa, *High Pressure Technology*. 1 (1977) 281.
- 11 I.C. Getting, G.C. Kennedy, *Journal Applied Physics*. 11 (1970) 4552.
- 12 A. J. Sideris Jr. Obtenção de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas utilizando ligas Mg-Ni como catalisadores-solventes. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes/RJ. 2007. p.143.