

# PARTICULARIDADES DA OBTENÇÃO DE DIAMANTES COM ELEVADA RESISTÊNCIA MECÂNICA <sup>1</sup>

*Guerold Sergeivitchi Bobrovnitchii*<sup>2</sup>  
*Ana Lúcia Diegues Skury*<sup>3</sup>  
*Sergio Neves Monteiro*<sup>3</sup>

## **Resumo**

Sabe-se que as propriedades dos diamantes, tais como morfologia, granulometria e resistência mecânica são diretamente dependentes do tipo de dispositivo de alta pressão utilizado. Além disso, as propriedades dos cristais são também dependentes do tipo de arranjo da célula reativa, ou seja, da forma como a mistura grafite/metal é colocada na célula: sob a forma de mistura homogênea ou em camadas alternadas. Neste trabalho foi realizado o estudo das particularidades do processo de síntese de diamantes com granulometria superior a 250µm, no DAP tipo bigorna com cavidade central. Foram utilizados dois tipos de arranjos da célula reativa: mistura homogênea e camadas alternadas. Os resultados mostraram que o arranjo com camadas alternadas permite a obtenção de diamantes de granulometria 250-500µm em duas vezes maior e sua resistência é superior em 20%.

**Palavras-chave:** Diamantes sintéticos; Defeitos cristalinos; Resistência mecânica.

## **DETAILS OF OBTAINING DIAMONDS WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH**

### **Abstract**

It is known that the properties of diamonds, such as morphology, particle size and mechanical strength are directly dependent on the type of DAP used. Furthermore, the properties of the crystals are also dependent on the type of arrangement of the cell reactive, or the way the mixing graphite / metal is placed in the cell: in the form of homogeneous mixing or alternating layers. This work was undertaken to study the peculiarities of the process of synthesis of diamonds with size exceeding 250 µ m in the DAP type anvil with central cavity. We used two types of arrangements of the cell reactive: homogeneous mixture and alternate layers. The results showed that the arrangement with m particle size 250-500 on twoµalternate layers allows the taking of diamonds times higher in their resistance is higher by 20%.

**Key words:** Synthesized diamonds; Crystalline defects; Mechanical strength.

<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> *PhD, Professor Emérito, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. [guerold@uenf.br](mailto:guerold@uenf.br).*

<sup>3</sup> *D.Sc. Professor, LAMAV/UENF*

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e industrial tem como um dos seus pilares a utilização eficiente dos materiais na confecção de ferramentas e instrumentos nos mais diversos campos.<sup>(1)</sup> A perfuração de poços de petróleo requer brocas que permitam suportar altos níveis de solicitações mecânicas e prover o melhor desempenho. A indústria de rochas ornamentais tem sua exigência no tocante a qualidade aumentada a fim de minimizar suas perdas durante as operações de corte e polimento. Desta forma fica evidente que para cada tipo de ferramenta existe a necessidade da utilização de diamantes com propriedades, tais como morfologia, granulometria e resistência mecânica, bem definidas.<sup>(2)</sup>

A obtenção de diamantes com propriedades pré-estabelecidas<sup>(3)</sup> é possível através da manipulação e controle de diversos fatores inerentes ao processo de síntese. Entre outros, pode-se citar o tipo de dispositivo de alta pressão (DAP) e o tipo de construção da célula reativa.<sup>(4)</sup> Atualmente na indústria são empregados três tipos de DAP: Belt, multipistões e bigornas com concavidade.<sup>(5)</sup> Para cada um destes tipos de DAP existem construções específicas da célula reativa, sendo que a utilização dos arranjos em mistura homogênea (MA) ou em camadas alternadas (CA) é comum a todos os três.<sup>(6)</sup>

Vale ressaltar que os dados disponíveis na literatura referem-se somente ao tipo de célula reativa utilizado e, portanto, informações acerca da influência do tipo de arranjo, objeto de estudo deste trabalho, sobre o rendimento do processo e qualidade dos cristais obtidos são escassas. A primeira tentativa de avaliação da influência do arranjo da célula reativa sobre o rendimento do processo de síntese de diamantes foi realizada utilizando o DAP do tipo bigornas com concavidade central<sup>(6)</sup>, onde foi mostrado somente o efeito da densidade da mistura reativa.

Portanto, diante dos comentários apresentados, o presente trabalho tem como objetivo a determinação da influência do tipo de arranjo utilizado para montagem da célula reativa sobre as propriedades dos diamantes sintéticos. Para este fim foi utilizada uma prensa especial que permite o monitoramento e registro automático dos parâmetros diretos e indiretos do processo de síntese.<sup>(7)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do processo de síntese foi utilizada a prensa de força 2500 toneladas, com DAP tipo bigorna com concavidade com diâmetro de 55 mm.<sup>(8)</sup> A cápsula deformável foi produzida a partir da compactação em matrizes adequadas, sob pressão de 500MPa, do pó de calcita e ligantes. As dimensões da cápsula estão apresentadas na Figura 1.

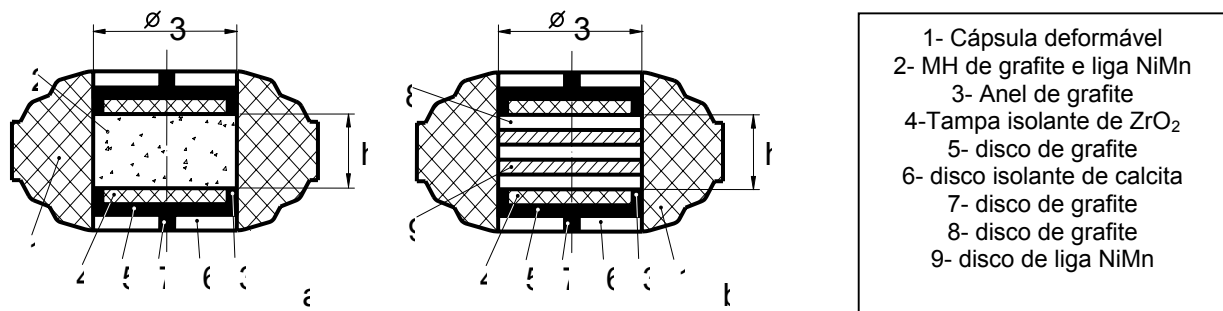


Figura 1 - Seção longitudinal da célula para os dois arranjos. (a) MH; (b) CA

Considerando-se que na câmara de compressão do DAP existe a presença de gradientes de pressão e de temperatura,<sup>(9)</sup> a montagem da célula de reação foi conduzida de forma a minimizar ao máximo a influência dos citados gradientes.

Foram preparados dois tipos de arranjos da célula reativa: mistura homogênea (MH) e camadas alternadas (CA). Para o arranjo MH, a mistura composta por grafite (UNIMETAL 100), com granulometria variando entre 0,1 a 0,3mm, e a liga Ni<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub> (%em peso), foi homogeneizada em um misturador do tipo Y por cerca de 30 minutos. A seguir a mistura foi compactada, sob pressão de 800 MPa, e transferida para o interior da cápsula deformável. Para o arranjo CA os discos de metal e grafite foram obtidos por compactação dos pós em matrizes adequadas.

O conjunto célula de reação, DAP e prensa, foi calibrados para o ajuste da pressão e da temperatura. Os detalhes deste procedimento encontram-se descritos em diversos trabalhos.<sup>(9-10)</sup> O processo de síntese foi executado sob pressão de 4,7-4,9 GPa e temperatura 1.230°C – 1.250°C. O tempo de síntese variou entre 2 minutos a 14 minutos. Para cada tempo foram realizadas três repetições. Deve ser ressaltado que, devido ao novo sistema de comando computadorizado, os parâmetros de síntese puderam ser mantidos com precisão de  $\pm 0,5\%$ . Os ciclos de síntese foram monitorados sendo registrados automaticamente todos parâmetros do processo.

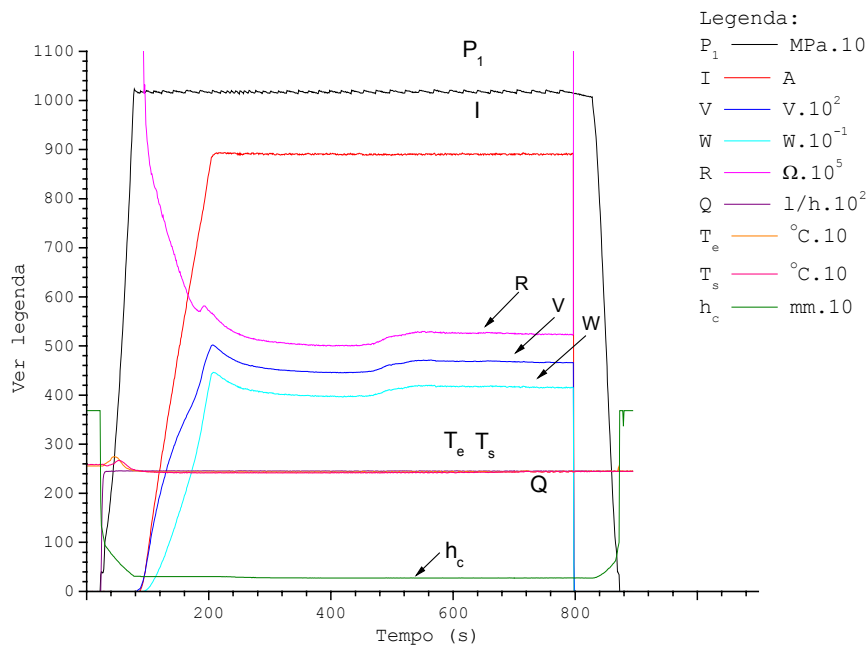
Após o processo de síntese, o aglomerado (composto por diamantes, grafite não transformado e outros compostos) foi triturado até a obtenção de tamanho de partícula de 0,8 mm - 1mm. Após a cominuição, o pó obtido foi submetido à ataque químico com vistas a extração e limpeza dos diamantes.<sup>(11)</sup> Segue-se então a pesagem dos diamantes, separação granulométrica e cálculo do grau de transformação do grafite em diamante. Foi também determinado o percentual em massa ( $\gamma$ ) das partículas com tamanho entre 250  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$ .

Os testes de resistência mecânica foram realizados no Friatester, com rotação de 2400 RPM por minuto e 300 ciclos. Para cada teste foram utilizados 0,2 g de cada granulometria obtida. Para efeitos de análise foram também calculados o grau de transformação do grafite em diamante para as granulometrias de maior incidência nos resultados para cada arranjo e sua relação com a resistência dinâmica (friabilidade).

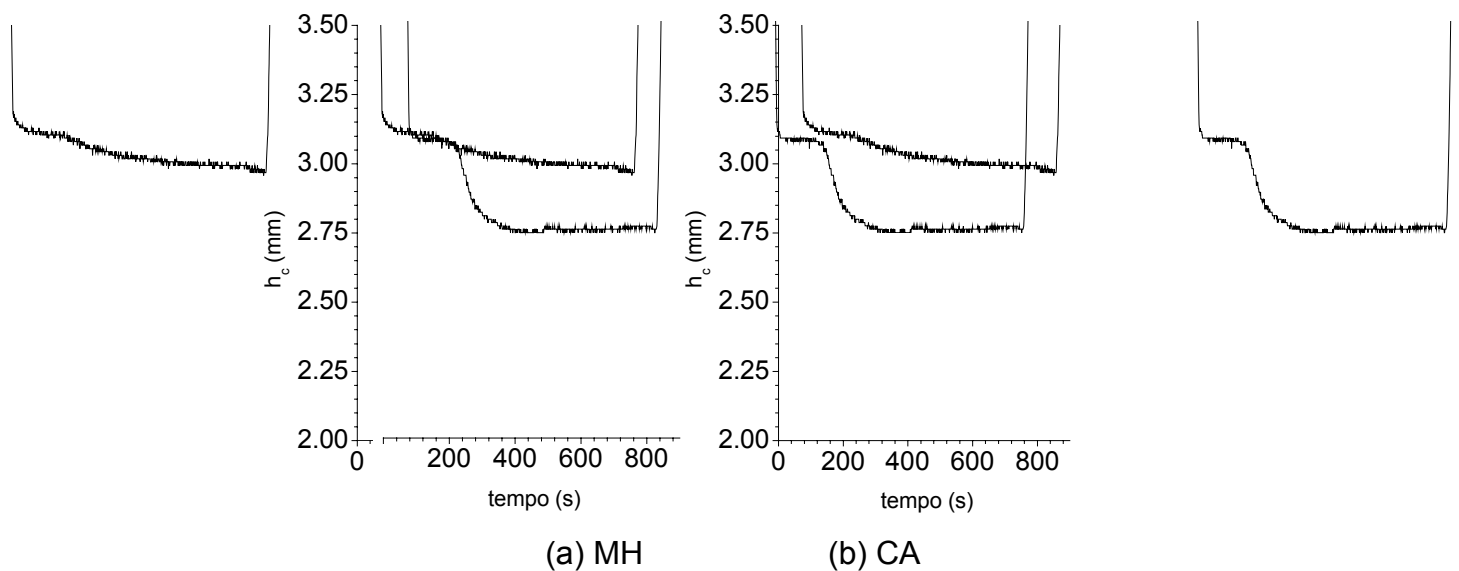
### 3 RESULTADOS

Um exemplo do gráfico obtido com os registros dos parâmetros de síntese de diamantes para ambos os arranjos da célula reativa são apresentados na Figura 2.

Observando-se as curvas apresentadas na Figura 2 pode-se concluir que o comportamento da pressão no cilindro principal da prensa é igual para ambos os arranjos enquanto a curva da corrente elétrica I tem comportamento diferente. A curva de aproximação das partes do DAP, ou indicador de espessura crítica ( $h_c$ ) da gaxeta (Figura 3) mostra que ocorreram algumas mudanças da pressão na câmara de compressão do DAP para ambos os arranjos.

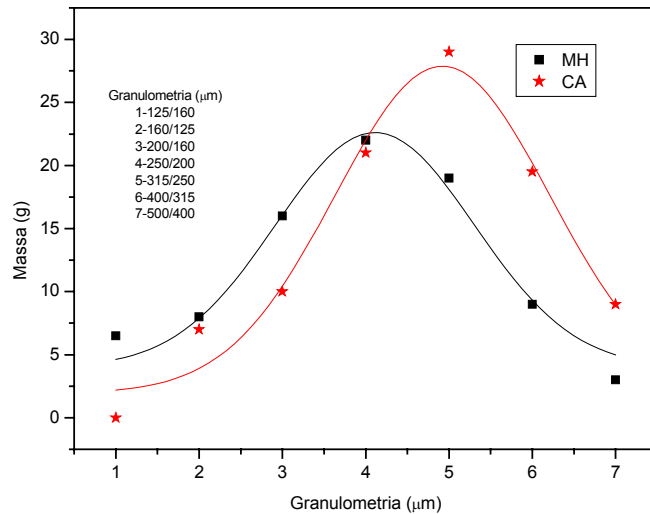


**Figura 2** – Registro de parâmetros indiretos na síntese de diamantes.

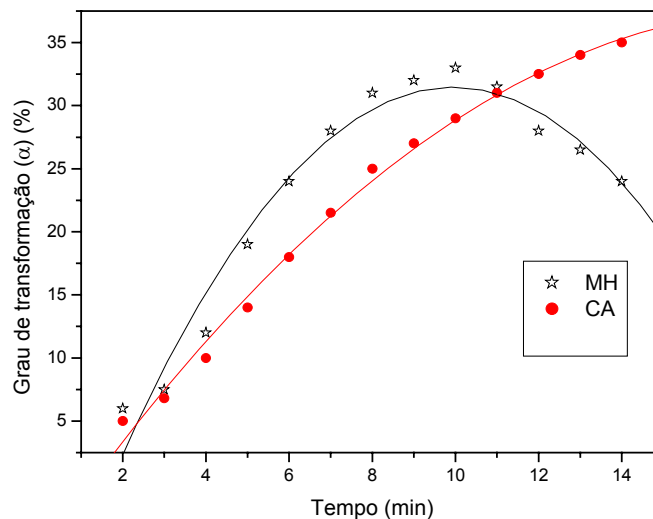


**Figura 3** – Variação da altura crítica em função do tempo de síntese

A análise destas curvas comprova que o mecanismo da transformação do grafite em diamante para ambos os arranjos é diferente. Avaliando-se as curvas da Figura 3 pode-se supor que a nucleação dos diamantes no arranjo MH, em relação ao CA, é mais intensa e com elevada velocidade de formação dos cristais, atestada pela variação da altura crítica (variação da pressão na câmara de compressão). A quantidade de diamantes das frações médias é relativamente grande no produto da síntese (14 min) dependendo significativamente do arranjo da célula reativa. Na Figura 4 é apresentado o aumento do conteúdo das frações das partículas de diamantes obtidas para ambos os arranjos.



**Figura 4** - Frações das partículas de diamantes obtidas com o arranjo de camadas alternadas.



**Figura 5** – Influência do tempo da síntese sobre o grau de transformação do grafite em diamante.

Analisando os dados da Figura 4 pode-se concluir que o arranjo de CA apresenta melhor desempenho em relação a obtenção dos diamantes com granulometria maior, diminuindo significativamente o aparecimento da granulometria fina. Isto mais uma vez comprova que as condições para a transformação do grafite em diamante são totalmente diferente e estas condições favorecem a síntese das frações maiores de diamantes.

A Figura 5 mostra que existe dependência entre a produtividade e o tempo de síntese que está mostrando que as condições de transformação do grafite em diamante mudam as velocidades de crescimento dos cristais. Se no início da síntese, entre 2 min e 4 min, a produtividade é quase igual, o fim do processo está mostrando que para o arranjo MH tem limites de produtividade, 10 min – 33%, e para o arranjo CA tem a tendência de aumentar a produtividade com velocidade menor de crescimento dos cristais. Matematicamente pode ser previsto que o pico de produtividade do diamante no arranjo CA pode aparecer em 19/20 min.

É interessante analisar a dependência entre tempo de síntese e distribuição granulométrica, a qual está apresentada na Figura 6

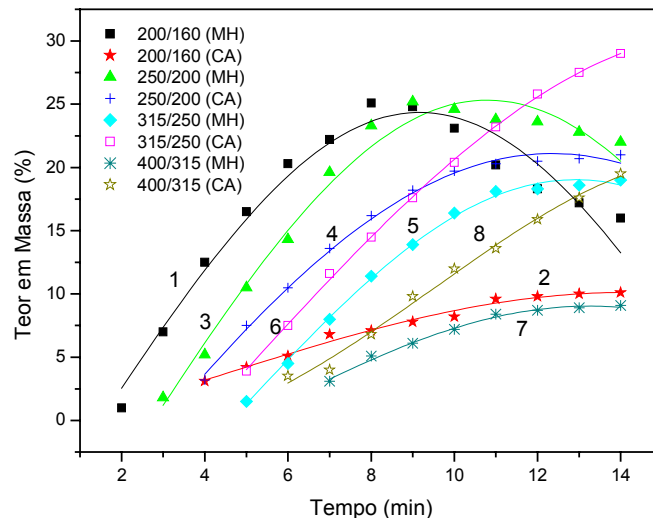


Figura 6 – A influência do tempo de síntese sobre a quantidade das frações no produto da síntese, em %.

O comportamento da curva referente as varias granulometrias mostra que para arranjo MH, mesmo se tentando criar as mesmas condições de sínteses, há provavelmente outro mecanismo de transformação do grafite em diamante, a penetração do metal no sentido radial. E para o arranjo CA a penetração no sentido axial. Isto influencia tanto na supersaturação quanto na mudança da velocidade de crescimento.

O arranjo MH tem limites no tempo de síntese ligados com a diminuição da supersaturação e aparecimento de grafitização dos diamantes aparecidos, principalmente para as frações menores, curva 1. O tempo otimizado para este tipo de grafite, liga-solvente e DAP pode ser estimado em 9-10min, exibindo para todas as frações um grau máximo de transformação do grafite em diamante.

Com o arranjo CA é possível diminuir a velocidade de nucleação e crescimento dos cristais, obtendo-se maior granulometria e melhoria na qualidade dos cristais. Mas neste caso também existem algumas condições diferentes na célula reativa durante a síntese que dificultam a formação da granulometria homogênea para os diamantes.

É interessante mostrar as particularidades da formação das granulometrias de 200/160  $\mu\text{m}$  e 400/315  $\mu\text{m}$  para ambos os arranjos, MH e CA:

- os tamanhos de 200/160  $\mu\text{m}$  de diâmetros, no caso do arranjo MH aumentam intensamente a sua quantidade a partir de 2 min de síntese até 8-9 min, já no arranjo CA não apresentam a mesma capacidade, crescendo a partir de 4 min até o final da síntese.
- os grãos de diamantes de diâmetro 400/315  $\mu\text{m}$  para arranjo MH a partir de 7 min de síntese possuem quase o mesmo aumento de quantidade dos cristais com 200/160  $\mu\text{m}$  (Figura 3).
- o aumento da quantidade de cristais de 400/315  $\mu\text{m}$  de 6 min até o final da síntese para arranjo CA é rápido. Isto pode ser explicado pelo fato que para o arranjo CA é necessário um tempo maior para nucleação e que depois de 4-5 min de síntese as condições na câmara de compressão permitem produzir os cristais de tamanhos maiores.

- os dados publicados na literatura sobre a difusão dos solventes são contraditórios.<sup>(12)</sup> Alguns publicam sobre a influência da pressão sobre o aumento da difusão do carbono na fusão metálica, outros acham que difusão diminui com o aumento da pressão.<sup>(8)</sup> Encontram-se poucos dados sobre fluxos convencionais no líquido, no caso metal-líquido.<sup>(13)</sup>

Os controles dos gradientes de temperatura e pressão, condições básicas para o aparecimento dos fluxos convencionais no metal-líquido quando existem são imprecisos. Pois a velocidade do crescimento do cristal na solução é determinada pela difusão volumétrica, a qual deve depender linearmente da supersaturação. Devido a baixa molhabilidade do carbono na fusão metálica forma-se uma distribuição não favorável para o crescimento dos cristais do carbono solúvel no volume reativo, quando a concentração máxima forma-se, ou probabilidade de surgimento do núcleo do diamante, na fronteira da liga-solvente sendo a presença mínima de grafite solúvel, na fronteira de crescimento, por exemplo, na fase do cristal em crescimento.

As propriedades mecânicas e térmicas dos diamantes obtidos utilizando-se o sistema Mn-Ni-C são relacionadas com a quantidade de inclusões metálicas no cristal de diamante. Tudo indica que os vários estados são determinados pelas condições locais do crescimento isolado dos cristais.

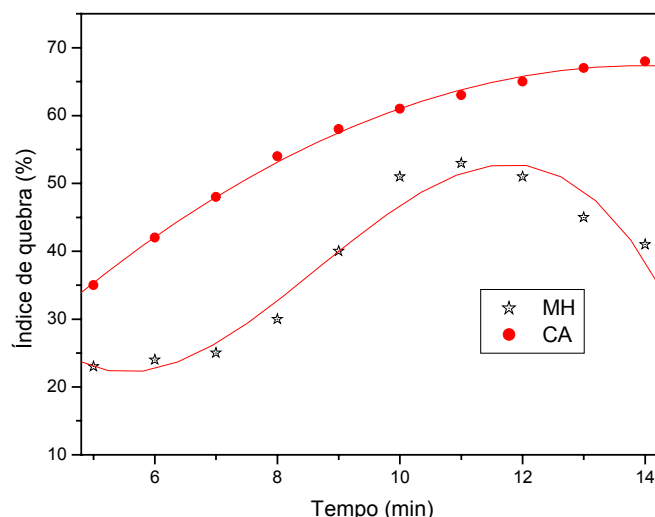
A localização inicial dos componentes da mistura reativa influencia significativamente sobre a quantidade e teor de inclusões. O arranjo CA apresenta menor quantidade de inclusões.

A realidade de formação da estrutura do diamante confirma tal fato, que as baixas temperaturas de sínteses de Ni-Mn-C provocam o aparecimento de cristais de cor preta com forma cúbica cheios de defeitos e tamanhos aumentados. Isto pode ser explicado pela cristalização do diamante que realiza-se por centro de complexos atômicos os quais não possuem tempo para ocupar o estado privilegiado até que eles tornam-se parte da composição do diamante.<sup>(10)</sup>

Como é conhecido, o diamante natural sob pressão atmosférica transforma-se em grafite a 1700-1900K.<sup>(14)</sup> Na zona de contato do diamante com metais a transformação citada torna-se mais intensa e ocorre sob temperaturas mais baixas.

Dessa forma, no trabalho de Yurg, Kailer e Klauss<sup>(14)</sup> foi comprovado que a grafitização dos volumes internos dos cristais de diamante que possuem inclusões com altas concentrações de Ni, é possível no resultado da transformação de fase diamante em grafite que ocorra na região de estabilidade termodinâmica do diamante. Tal transformação pode ocorrer por meio direto ou recristalização através da camada do metal.

A influência expressiva sobre a quantidade de diamantes com granulometria de 315/250  $\mu\text{m}$  e resistência dinâmica está relacionada com o tempo do processo de síntese. Mais uma vez foi confirmado (Figura 7) que para arranjo H é melhor parar a síntese depois de 10-12 min de processo. Aumentando o tempo, mais de 20 min, ocorre a diminuição da quantidade dos cristais com tamanho acima de 250  $\mu\text{m}$ .

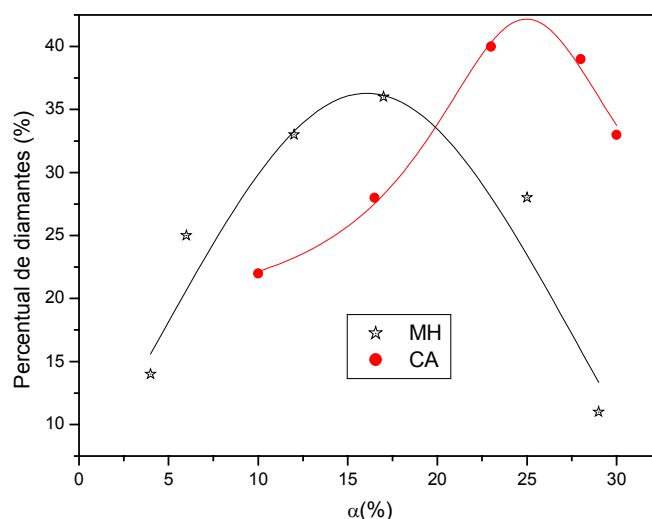


**Figura 7** – A influencia do tempo de síntese sobre indicador da resistência dinâmica dos pós de diamante com granulometria de 315/250  $\mu\text{m}$  para ambos os arranjos, H e CA.

O aumento da resistência dos diamantes é obtido pela diminuição dos gradientes de temperatura na célula reativa o que é garantido pela escolha da construção da célula.

Desta forma a quantidade de diamantes de frações grandes diminui no produto de síntese, pois com diminuição do gradiente de temperatura diminui também a velocidade de crescimento dos cristais.

A influência do grau de transformação do grafite em diamante sobre a quantidade de frações grande também é necessário considerar durante a escolha da tecnologia da síntese (Figura 8).

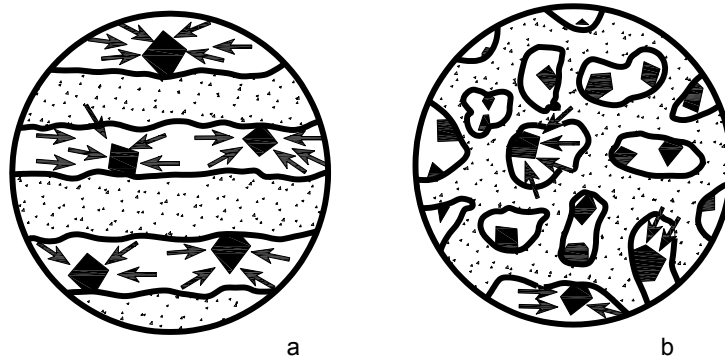


**Figura 8** – Influência entre o grau de transformação “ $\alpha$ ” do grafite em diamante e quantidade de diamantes de granulometria 315/250  $\mu\text{m}$  + 400/315  $\mu\text{m}$  em aglomerado para arranjo H e CA.

Os resultados obtidos podem ser esclarecidos da seguinte maneira. No caso da mistura homogênea a liga-solvente funde-se formando um volume fechado. A forma, tamanho e quantidade das inclusões dependem deste volume. Em um volume relativamente grande os átomos e complexos tem mais possibilidades de se formar um cristal, pois a supersaturação termina rápido devido ao volume fechado.



Se o volume for pequeno é impossível a formação de cristal grande ou perfeito (Figura 9). No caso de camadas alternadas é possível a formação de grandes cristais pois o volume do solvente fundido é elevado. Possivelmente as condições de supersaturação em cada zona das camadas são similares, sendo somente pressão e temperatura dentro da câmara de compressão os fatores influenciadores sobre o processo de crescimento dos cristais. Isto também pode ser comprovado a partir da análise do comportamento das curvas apresentadas na Figura 6.



**Figura 9** – Esquema de migração dos átomos e complexos atômicos na fusão metálica

#### 4 CONCLUSÕES

- Arranjos das células de reação do DAP influenciam significativamente sobre a granulometria, qualidade, quantidade e propriedades dos diamantes obtidos no sistema Ni-Mn-C.
- O arranjo CA permite a obtenção de cristais com maior granulometria, menor teor de inclusões e resistência elevada. Por outro lado, o tempo exigido para o processo de síntese é maior. Isto implica em uma menor produtividade por unidade de tempo de síntese.
- Aparentemente os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais é uma particularidade de cada arranjo, tanto do ponto de vista da participação dos complexos atômicos quanto do nível de pressão na região de formação do cristal. Isto se reflete também na resistência mecânica dos cristais.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE.

#### REFERÊNCIAS

- 1 CAVENEY, R.J, (1992). “Limits to Quality and Size of Diamond and Cubic Boron Nitride Synthesized under High Pressure, High Temperature Conditions”. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, B 11, pp. 197-205.
- 2 CORY, C., TURNER, E.(2003). *Case Specifics designs improve drill bit performance*. Oil & Gas Journal, pp 56-59
- 3 NOVIKOV, N.V., NIKITIN, YU.I., BORINSKY, A.I., et al.(1990) *As características dos pós monocristalinos de diamante das marcas AS100, AS125, AS160*. J. SUPERHARD MATERIALS, N4, pp. 43-47

- 4 NOVIKOV, N.V., BORINSKY, A.I.(1991). *Peculiarities of phase transitions when synthesizing diamonds in various high pressure apparatus*. Euro. High Pressure Research Group. XXIX Annual Scientific Meeting. Abstract Book, pp 74-75
- 5 BUNDY, F.P. (1988), *High pressure apparatus*. J. Phys Rev, V167, n3, pp. 133-176.
- 6 SKURY, A. L. D, BOBROVNITCHII, G. S AND MENDONÇA, F. A. C. N., (2002). "Influência da Compactação da Mistura Reativa sobre o Rendimento do Processo de Síntese de Diamantes. In: Congresso Em Ciência De Materiais Do Mercosul - Sulmat 2002, 2002, Joinville. Anais Do Sulmat 2002, P. 1-10;
- 7 BOBROVNITCHII, G.S., VIANNA, W.S., (2006) Optimizations of the industrial diamond synthesis. In WCSM06 – 6<sup>th</sup>World Congress on Structural an Multidisciplinary Optimizations. V1, pp. 50-55.
- 8 PRIKNA, A.I., BORIMSKY, A.I., NAGORNY, P.A., (1994). High pressure-high temperature device. PATENT Ucrânia, N5087, ICI B01J3/06.
- 9 NOVIKOV, N.V., LEVITAS, V.I., LESHCHUK, A.A., (1991). Mathematical Modeling of diamond synthesis process. High Pressure Research, pp.195-197
- 10 SKURY, A.L.D., 2001. "Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes Sintéticos e Elaboração de Procedimento Experimental de sua Obtenção a Partir de Grafites Nacionais no Sistema Ni-Mn-C". Tese de Doutorado, CCT/LAMAV/UENF, p. 258.
- 11 SKURY, A.L.D. ; BOBROVNITCHII, G. S ; AZEREDO, M.A.A . Processo de Extração e Purificação de Diamantes Obtidos Por Síntese em Altas Pressões e Altas Temperaturas. 2001. INPI, PATENTE N 00030. 28/12/2001.
- 12 CHEPUROV, A.I., FEDOROV, I.I., SONIU, V.M., (1997). Simulação experimental dos processos de formação dos diamantes. Ed. Soran, Novosibirsk, pp 148. (em russo).
- 13 SHULZHENKO, A.A., VARGA, L., HIDASI, B., (1992). "*Strength and Thermal resistance of synthetic diamonds*". REFRACTORY METALS & HARD MATERIALS, 11, pp 285-292.
- 14 YURG G.G., KAILER, A., KLAUSS, G.,(1999). Transformation of diamond to graphite. NATURE, V401, pp. 31-36