

AValiação DOS PARAMETROS ESTRUTURAIS DO GRAFITE TRATADO EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS NO SISTEMA Zn-C-Ni-Mn*

Ana Lucia Diegues Skury¹
Luciana Lezira Pereira de Almeida²
Guerold S. Bobrovnitchii³
Sergio Neves Monteiro⁴

Resumo

Em investigação recente, verificou-se que a associação de zinco no sistema convencional de grafite e de liga metálica como matéria-prima utilizada para produzir diamantes em condições de alta temperatura e alta pressão, promove um aumento da produtividade durante o processo de síntese. A forma como a presença do zinco afeta o mecanismo de nucleação e crescimento dos diamantes ainda está aberto à discussão. O presente trabalho estudou a influência de Zn sobre os parâmetros estruturais de grafite em 4,7 GPa e 1300°C, utilizando a liga Ni-Mn como catalisador. Os resultados indicam que o Zn melhora a ação catalítica para o crescimento dos cristallitos de grafite. Outro ponto importante é que, provavelmente, o aumento do teor de zinco induza dois mecanismos concorrentes durante a evolução do processo de síntese: nucleação/crescimento dos cristais de diamante e recristalização do grafite.

Palavras-clave: Grafite; Estrutura; Parâmetros estruturais.

STRUCTURAL PARAMETERS EVALUATION OF GRAPHITE TREATY IN HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURES IN THE SYSTEM Zn-C-Ni-Mn

Abstract

In a recent study, it was found that the combination of zinc in the conventional system of graphite and metal alloy raw material used to produce diamond in high temperature and high pressure conditions, promotes an increase in productivity during the synthesis process. The way the presence of zinc affects the nucleation and diamond growth mechanism still open to discussion. This study investigated the influence of zinc on the graphite structure parameters 4.7GPa and 1300°C using a Ni-Mn alloy as catalyst. The results indicate that Zn improves the catalytic action for the growth of graphite crystallites. Another important point is, probably, the increase in zinc content induces two competing mechanisms during the evolution of the synthesis process: nucleation / growth of diamond crystals and recrystallization of graphite.

Keywords: Grafite; Structure; High pressure graphitization.

¹ Bacharelado e Licenciatura em Física, Doutora, Professora, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Licenciatura em Física e Matemática, Mestre, Doutoranda, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Engenheiro, PhD, Professor Emérito, LAMAV/Setor de Materiais de Alta Dureza, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacaze, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro, PhD, Professor, Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

1 INTRODUÇÃO

A influência tanto do tratamento térmico quanto do tratamento combinado de alta pressão e alta temperatura sobre a estrutura e propriedades dos materiais carbonáceos é reportada por vários autores [1-3]. De acordo com estes estudos estes materiais podem ser classificados em grafitáveis e não grafitáveis.

Modelos estruturais para os materiais grafitáveis e não-grafitáveis tornaram-se clássicos [4]. Nestes modelos as unidades estruturais básicas são constituídas de pequenos cristalitos contendo poucas camadas de planos. Esses cristalitos são caracterizados por parâmetros estruturais: L_c (comprimento), L_a (largura) e L (dimensão efetiva do cristalito).

Esses parâmetros juntamente com a tensão estrutural do material carbonáceo são de extrema importância para a compreensão do mecanismo de grafitação e do processo de nucleação e crescimento do diamante [5].

Zhaoyin e colaboradores [6], ao estudarem a relação entre o grafite recristalizada e o crescimento do diamante, no sistema Ni – C e Fe – C, mostraram que existem três tipos de morfologia para a grafite recristalizada: dendritos, esferóides e placas, que variam com a temperatura e pressão, bem como de uma relação entre o cristal de diamante e grafite recristalizada esferóide, onde o carbono pode primeiro recristalizar em grafite e então se transformar em diamante sob a ação catalítica das ligas metálicas em alta pressão e alta temperatura.

A possibilidade de formação de diamante foi ser estimada por Skury e colaboradores [5] pelo parâmetro PHP, baseado na Porcentagem de Perfeição Hexagonal. Um valor crítico de PHP, provavelmente 50% ou em torno deste valor, é necessário para formação do diamante. Todavia, este valor não é suficiente para que ocorra formação de diamante. Cristalitos menores, associados com maior perfeição do grafite é aparentemente uma condição mais efetiva para a formação de diamante que a posição P-T no diagrama de equilíbrio.

Durante as pesquisas relacionadas com o processo de síntese de diamantes em APAT, é essencial levar em consideração não somente a termodinâmica, mas também a cinética do processo. É necessário avaliar os valores de pressão, temperatura, tempo de processo, composição e tamanho de partícula dos componentes da mistura reativa e também a estrutura do material carbonáceo inicial. Esta avaliação deve ser feita tendo-se em vista as características (propriedades) que se deseja encontrar nos cristais produzidos.

Em recentes pesquisas realizadas pelos autores do presente trabalho [7] foi verificado que a presença de Zn na zona de formação dos diamantes promove, dentro de determinados teores, um significativo aumento na produtividade do processo. Desta forma, tendo-se em vista que o grau de transformação do grafite em diamante é dependente dos parâmetros estruturais, no presente trabalho foi realizada um estudo sobre a influência da adição de Zn sobre as alterações estruturais do grafite submetido às condições de pressão e temperatura similares àquelas utilizadas no processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho, foi utilizado grafite russo, liga Ni-Mn e Zinco, marca VETEC como catalisadores/solventes do processo. A mistura reativa inicial composta por Ni-Mn e grafite foi preparada utilizando misturador do tipo-Y dispondo de partes iguais de carbono grafite e solvente/catalizador (60%Ni-40%Mn). O Zinco foi adicionado em 2, 5, 8% em peso a esta mistura inicial a qual foi novamente submetida a novo processo de mistura.

Estes dois tipos de misturas foram compactados em uma matriz de 30mm de diâmetro com força de compactação de 12 toneladas, objetivando a formação de um pré-compacto da mistura reativa na cápsula deformável com dimensões de 30mm de diâmetro e 26mm de altura. A massa de 41g de mistura foi mantida em todas as células de reação montadas. Todos os tratamentos foram realizados sob a pressão de 4,7GPa e 1300°C, com duração de 10 minutos.

A determinação dos parâmetros estruturais [8,9] foi obtida a partir dos resultados das medidas de difração de raios x (DRX) realizadas nas amostras recuperadas após o processo de síntese. Para a realização das medidas por DRX as amostras foram trituradas, peneiradas para obtenção de uniformidade do pó, apresentando granulometria menor que 180 μm e então depositadas em lâmina de vidro. Para a fixação do pó foi utilizada vaselina em forma de gel. A varredura da amostra foi feita com 2θ variando de 0° a 80° com passo de varredura de $0,02^\circ$ por 1s de tempo de acumulação, em difratômetro de raios-x, marca Bruker-AXS D5005, equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, com radiação $\text{K}\alpha$ do Cobalto. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

3 RESULTADOS

Na tabela 1, estão apresentados os resultados obtidos a partir das análises de DRX para as amostras retiradas dos aglomerados obtidos após o processo de síntese de diamantes.

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do grafite

Amostra	$d_{(002)}$ (nm)	PHP (%)	L_c (nm)	L_a (nm)	L (nm)	Ns	ϵ_c (10^{-6})	Rend (ct)	d (g/cm ³)
A ₀	3,3486	73,54	49,50	60,29	52,09	148,	85,57	29,0	2,2776
A _{2%}	3,3472	66,46	36,29	88,56	60,69	108	163,3	38,2	2,2786
A _{5%}	3,3543	66,42	51,12	58,94	51,86	152	77,34	35,3	2,2737
A _{8%}	3,3497	75,33	51,32	65,92	55,91	153	86,05	30,25	2,2769

Na figura 1(a) está apresentado o gráfico da dependência da distância interplanar em função do teor de zinco adicionado à mistura reativa. A observação da figura 1(a) mostra que a adição de 2% de zinco provoca a queda da distância interplanar. Por outro lado, o aumento do teor de 2 para 5% observa-se o efeito inverso, ou seja, o aumento de zinco na zona de reação promove o aumento da distância interplanar. Isto pode indicar que, para esta concentração, o zinco está penetrando no espaço entre as camadas de grafite. Em adições de 5 para 8% novamente é observada a queda da distância

interplanar.

Desta forma, a tendência da variação da d_{002} sugere que a compressão ao longo do eixo “c” é significativamente afetada pela presença do zinco.

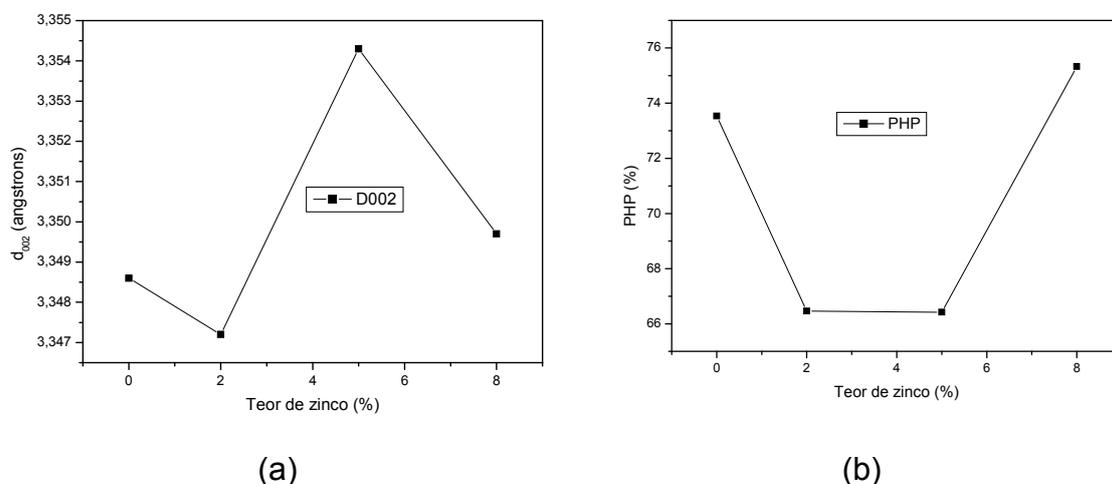


Figura 1 – Variação da (a) distância interplanar e (b) do PHP em função do teor de zinco.

Na figura 1(b) está apresentado o comportamento do PHP em função do teor de zinco. Observa-se que o aumento do teor de zinco para 2% provoca a queda nos valores do PHP. De outra forma, aumentado-se o teor de zinco de 2 pra 5% o valor do PHP permanece constante. Em adições a partir de 5% é observado novamente o aumento nos valores do PHP. Provavelmente, isto pode indicar que o aumento do teor de zinco está influenciando de alguma forma o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante, ou seja, aumentando a possibilidade de formação de diamante e consequentemente diminuindo a quantidade de grafite, de acordo com o que foi estimado por Skury e colaboradores [5].

Os valores típicos encontrados para a tensão estrutural estão graficamente apresentados na figura 2. Observa-se que o aumento do teor de zinco provoca elevação nos valores da tensão estrutural. Provavelmente esta observação indica que o zinco ao participar do processo de dissolução da grafite na fusão metálica está de alguma forma induzindo o aparecimento de tensões ao longo da rede cristalina da grafite. A máxima tensão estrutural foi obtida para 2% no teor de zinco, observando-se uma redução considerável nos outros teores analisados.

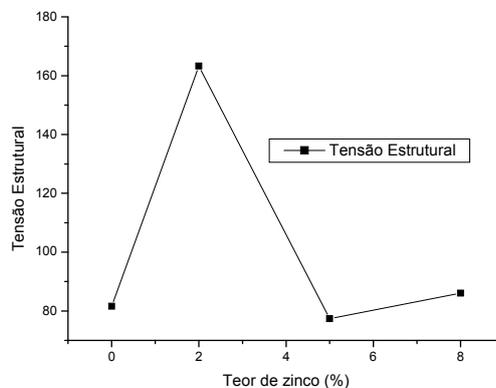


Figura 2 – Variação da tensão estrutural em função da pressão

As dimensões dos cristalitos obtidos através dos dados dos difractogramas de

raios-x estão apresentadas graficamente na figura 3. A observação do gráfico da figura 3 indica que a elevação do teor de zinco promove o aumento do tamanho dos cristalitos na direção basal e, conseqüentemente, no tamanho efetivo dos cristalitos (L). Por outro lado para teores de 2% observou-se a diminuição do tamanho dos cristalitos na direção axial (L_c). Observa-se também que L_a é significativamente mais sensível do que L_c em relação às adições de zinco.

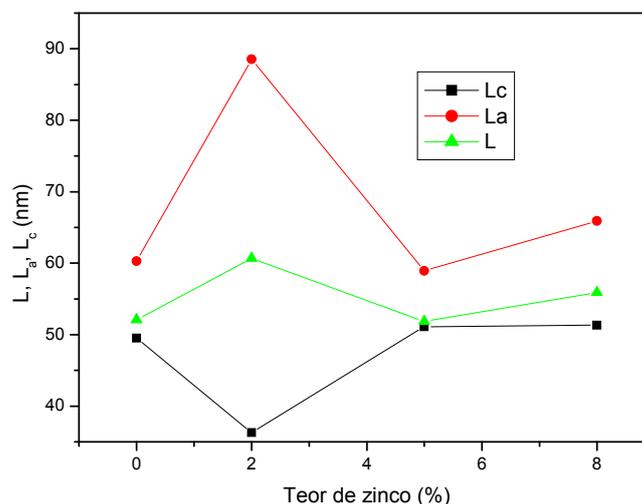


Figura 3 – Variação das dimensões dos cristalitos em função do teor de zinco.

Na figura 4 está apresentado o gráfico correspondente à variação do número de camadas (n_s) em função do aumento do teor de zinco. O comportamento de n_s foi similar àquele observado para L_c . Portanto, pode-se inferir que o aumento no tamanho dos cristalitos (L) ocorre principalmente na direção basal, ou seja, aparentemente os cristalitos estão crescendo devido ao processo de coalescência dos cristalitos.

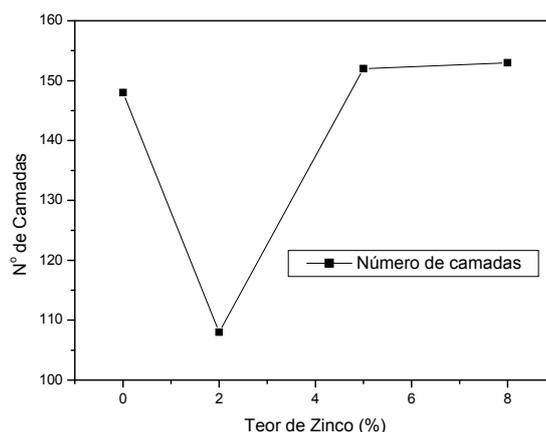


Figura 4 – Dependência do número de camadas pela pressão.

De acordo com a figura 5 e com os dados da tabela 1, a queda da densidade é de 0,21% quando o teor de zinco passa de 2 para 5%. Isto significa que a adição de zinco promove alterações na microestrutura do grafite. Este fato é mais evidente quando se avalia a alteração sofrida pelos cristalitos.

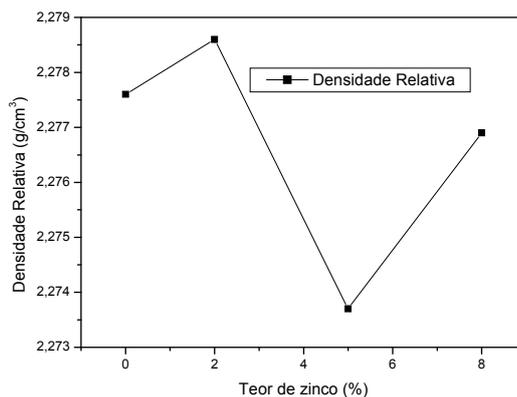


Figura 5 – Correlação entre densidade relativa e teor de zinco.

Analisando-se os resultados dos parâmetros estruturais, nota-se claramente que o rendimento do processo pode ser associado às alterações estruturais. Ele indica também que o aumento do teor de zinco na zona de formação dos diamantes induz mecanismos diferentes de nucleação e crescimento dos cristais. Nota-se também que o rendimento apresenta comportamento inverso ao do PHP. Levando-se em consideração que há formação de diamantes é de se esperar que a quantidade de grafite nas amostras diminua, o que explica a queda do PHP. É importante ressaltar o efeito como um co-catalisador do processo de nucleação dos diamantes. Entretanto, o rendimento do processo cai em função do aumento da concentração de zinco. Neste ponto é possível levantar a hipótese de que dois processos ocorrem durante a execução do processo de síntese: nucleação/crescimento dos cristais de diamante e recristalização do grafite. A luz desta hipótese pode-se então fazer a seguinte análise:

- para 2% de zinco, o processo de nucleação e crescimento dos cristais é favorecido em relação ao processo de recristalização do grafite;
- para 5% inicia-se a predominância do processo de recristalização do grafite
- para 8% o processo de recristalização do grafite é mais favorecido do que o processo de nucleação e crescimento dos cristais

Esta análise torna-se evidente quando são comparadas as distribuições da granulometria dos cristais para cada teor de zinco, figura 6. Observa-se que, exceto para 5%, quanto maior é o teor de zinco, ocorre o deslocamento da distribuição em direção às frações de menor tamanho.

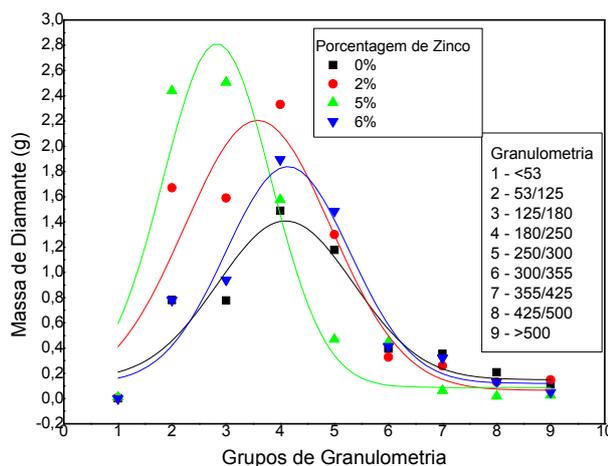


Figura 6 – Distribuição da granulometria dos cristais de diamante.

3 CONCLUSÃO

A partir das considerações teóricas e dos resultados experimentais apresentados pode-se concluir que o zinco pode ser utilizado como co-catalisador no processo de síntese sob altas pressões e altas temperaturas como uma alternativa viável para o aumento da produtividade.

O aumento do teor de zinco induz dois mecanismos concorrentes durante a evolução do processo de síntese: nucleação/crescimento dos cristais de diamante e recristalização da grafite.

Em termos de rendimento, a amostra sem zinco em relação as que são adicionados 2% de zinco na mistura reativa, o grau de transformação da grafite em diamante apresentou um aumento de 43%. Obtendo, dessa forma, o melhor resultado em rendimento no processo.

Os dados obtidos sugerem que a adição de zinco promoveu alterações na microestrutura do grafite, o que pode ser comprovado ao analisar a queda da densidade de 0,21% quando o teor de zinco passa de 2 para 5% e principalmente quando se avalia a alteração sofrida pelos cristalitos. Neste caso, aumentando o teor de zinco o tamanho dos cristalitos na direção basal aumenta e conseqüentemente, o tamanho efetivo dos cristalitos (L) também.

A observação da distância interplanar torna-se interessante quando se confrontam os dados obtidos com a tensão estrutural. A tendência da variação da d_{002} sugere que a compressão na direção axial (L_c) é afetada de forma significativa pela presença do zinco. Isto pode ser reforçado em função do aumento de 91% na tensão estrutural da amostra com 2% de zinco em relação à amostra sem a presença de zinco.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos à Faperj, CNPq pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Franklin, R. E. Acta Cryst., 4: 253, 1951
- 2 Oberlin, A. Carbonization and graphitization, Carbon, v. 22, n. 6, p. 521-541, 1984.
- 3 Akaishi, M., Kanda, M., Yamaoka, S., "Synthesis of Diamond Using Non-metallic Catalysts", In: New Diamond Science and Technology. MRS. Int. Conf. Proc. , pp. 111 -116, 1991.
- 4 Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M., Wentorf, R.H., "Man made diamonds", Nature, n. 176, pp. 51-55, 1955.
- 5 Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N, (2004). "Effect of the perfection on the HP – HT diamond synthesis in a Ni-Mn-C system." Diamond and Related Materials, vol. 13, pp.1725-1730.
- 6 Skury, A.L.D., Bobrovnitchii, G.S., Monteiro, S.N., Mendonça, F.A.C.N, "Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a synthetic process", International Journal of Refractory Metals, v. 21, pp. 155-158, 2003.
- 7 Skury, A. L. D., et al. (2007). "Zinc adition efect in diamond yield process in high pressure high temperature conditions." Revista Matéria, vol. 12, No 2
- 8 Skury, A. L. D. et al. (2002). "The role of the 'graphitacion degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis. Diamond and Related Materials", No 12, pp 1999-2002
- 9 Emmerich, F. G. (1995). "Evolution with treatment of crystallinity in carbons". Carbon, no. 33, pp. 1709-1715