

AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE DIAMANTES SINTÉTICOS PRODUZIDOS NO SISTEMA Mg-Ni-C¹

Apóstolos Jean Sideris Junior²
Guerold S. Bobrovitchii³
Ana Lúcia Diegues Skury⁴

Resumo

Estudos provaram que o sistema Mg-Ni-C permite a produção de diamantes com propriedades similares às obtidas no sistema Mg-C, principalmente semicondutividade elétrica e morfologia cúbica, com a vantagem de exigir menores níveis de pressão e temperatura. Os resultados apresentados mostram que diamantes obtidos no sistema Mg-Ni-C também influenciam sobre o rendimento do processo de síntese, aumentando assim a produtividade quando comparada ao sistema Mg-C. As ligas metálicas produzidas com diferentes composições foram utilizadas como catalisadores-solventes na síntese de diamantes sob altas pressões (5,5 GPa a 7,7 GPa) e altas temperaturas (1.250°C a 1.700°C). Os resultados obtidos provam que as diferentes composições de ligas utilizadas tiveram influência direta sobre o processo, provando a influência do Ni no rendimento da síntese dos cristais de diamantes. Maiores rendimentos foram alcançados para composições de 85, 77% at. e 66% at. de Ni.

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

ASSESSMENT OF PRODUCTIVITY OF SYNTHETIC DIAMOND PRODUCED IN THE SYSTEM Mg-Ni-C

Abstract

Studies have shown that the system Mg-Ni-C allows the production of diamond with properties similar to those obtained in the Mg-C, mainly electrical properties and cubic morphology, with the advantage of requiring lower pressure and temperature levels. The results show that diamonds synthesis from the Mg-Ni-C system also influence on the synthesis yield, thereby increasing productivity when compared to the Mg-C. The alloys produced with different compositions were used as solvent-catalysts in the diamond synthesis under high pressure (5.5 GPa to 7.7 GPa) and high temperatures (1250 °C to 1700 °C). The results show that different compositions of alloys used had a direct influence on the process, proving the influence of Ni on the diamond process yield. Higher yields were achieved for compositions of 85, 77 and 66% at. of Ni.

Key words: High pressure; Diamond; Alloy; Metal.

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

² Mestrado, Eng. Materiais – LAMAV – CCT – UENF

³ Doutorado, Eng. Materiais – LAMAV – CCT – UENF

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

1 INTRODUÇÃO

A procura por novos catalisadores-solventes que permitam obter cristais com propriedades físico-químicas ainda não alcançadas, conduz a estudos de processos de síntese usando catalisadores elementares, e resultados muito interessantes têm sido alcançados com o magnésio (Mg). Os diamantes obtidos na presença do Mg têm apresentado propriedade semicondutora de eletricidade, além de possuir alta pureza e morfologia cúbica.⁽¹⁾ Entretanto, em adição a sua instabilidade, a síntese ocorre somente sob níveis de pressão e temperatura bastante elevados (7,7 GPa e 1.700°C).

Assim, considerando a qualidade dos cristais obtidos, o desenvolvimento de estudos relacionados à aplicação de ligas de Mg na síntese de diamantes é altamente relevante do ponto de vista tecnológico e científico, e, com o objetivo de minimizar o problema dos altos níveis de pressão e temperatura exigidos para a síntese, trabalhos recentes propuseram a adição de níquel (Ni) ao catalisador-solvente à base de Mg.⁽²⁾ A utilização da liga Mg-Ni permite obter parâmetros relativamente baixos no processo, além de propiciar, neste sistema, uma eficiente cristalização e crescimento dos cristais.

O presente estudo, portanto, aponta para a investigação do processo de síntese de diamantes no sistema Mg-Ni-C. O trabalho pretende apresentar que adições de Ni ao sistema Mg-C, também influenciam sobre o rendimento do processo, aumentando assim a produtividade quando comparada ao sistema Mg-C.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais empregados foram Ni e Mg em pó (pureza acima de 99,9%) com tamanho de grão de 50 μm a 100 μm . Foram produzidas ligas sob condições de alta pressão (1,0, GPa a 3,0 GPa) e alta temperatura (1.450°C) com composições no intervalo de 0,15% at. Mg + 0,85% at. Ni a 0,88% at. Mg + 0,12% at. Ni.

Este método de produção das ligas é inteiramente novo, permitindo obter composições pré-determinadas e precisas para a síntese de diamantes no sistema Mg-Ni-C, além de inibir a alta reatividade do magnésio com o oxigênio. O sucesso desse novo meio de produção permitiu um depósito de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) sob o número PI0703521-7.

Foram preparadas misturas estequiométricas dos pós de Mg e Ni obedecendo às composições referentes às fases definidas no diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica.⁽³⁾ As amostras são apresentadas na Tabela 1. Elas foram identificadas com índices que correspondem à porcentagem atômica de Mg.

As amostras de ligas do sistema Mg-Ni foram moídas em almofariz e pistilo até partículas de tamanho de 0,5 mm a 1,5 mm a fim de serem usadas na síntese catalítica de diamantes no sistema Mg-Ni-C numa prensa de 630 t.

As amostras de ligas metálicas em pó foram misturadas 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.

A temperatura e a pressão dentro da região de reação foram medidas seguindo os métodos descritos na literatura especializada.^(4,5)

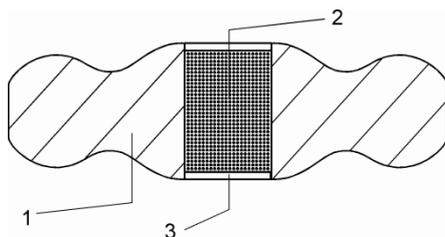


Figura 1 – Esquema da cápsula deformável montada: cápsula deformável (1); mistura reativa (2); tampas fabricadas com 50% de grafite e 50 % de calcita (3).

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

Amostra (Índice)	% at. Mg	% at. Ni
Amostra (15)	0,15	0,85
Amostra (23)	0,23	0,77
Amostra (33)	0,33	0,67
Amostra (40)	0,40	0,60
Amostra (50)	0,50	0,50
Amostra (66)	0,66	0,34
Amostra (70)	0,70	0,30
Amostra (88)	0,88	0,12

Para geração de alta pressão e alta temperatura, foi utilizada uma prensa de 630 t de força dotada de uma mesa rotativa com seis dispositivos de alta pressão do tipo bigorna toroidal com concavidade central de diâmetro 13,5 mm.

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 dispositivo 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).⁽⁶⁾

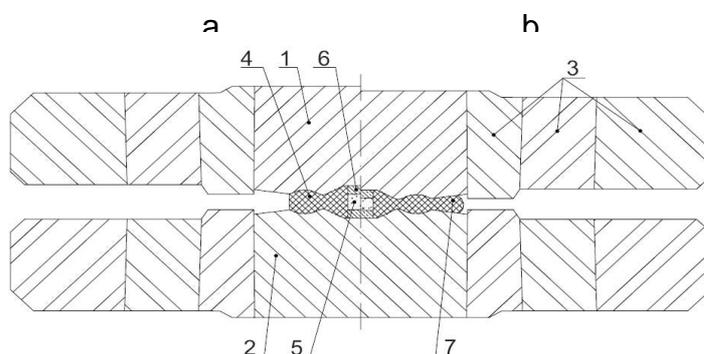


Figura 2 – Esquema do corte longitudinal do DAP da prensa de 630 t antes (a) e após (b) o carregamento da prensa.

Após a síntese, as amostras foram trituradas e submetidas à difração de raios-X com o objetivo de identificar as fases presentes no aglomerado (grafite –

diamantes – liga metálica – outros compostos). A análise dos resultados permitiu estudar o mecanismo de formação dos diamantes, os produtos resultantes do processo, assim como a produtividade.

Segundo metodologia descrita em Skury, Bobrovitchii e Monteiro,⁽⁷⁾ a avaliação da produtividade de diamantes pode ser feita a partir da seguinte relação:

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}}$$

Onde:

G_T - grau de transformação da grafite em diamante;

$I_{D_{111}}$ - intensidade do pico do diamante na direção [111];

$I_{G_{002}}$ - intensidade do pico da grafite na direção [002].

Os valores de $I_{D_{111}}$ e $I_{G_{002}}$ são obtidos a partir dos difratogramas de raios-X.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para todas as amostras, os difratogramas obtidos apresentaram resultados bastante próximos, ocorrendo variações apenas nas intensidades dos picos referentes à grafite e ao diamante. A Figura 3 apresenta o resultado de uma das amostras obtidas.

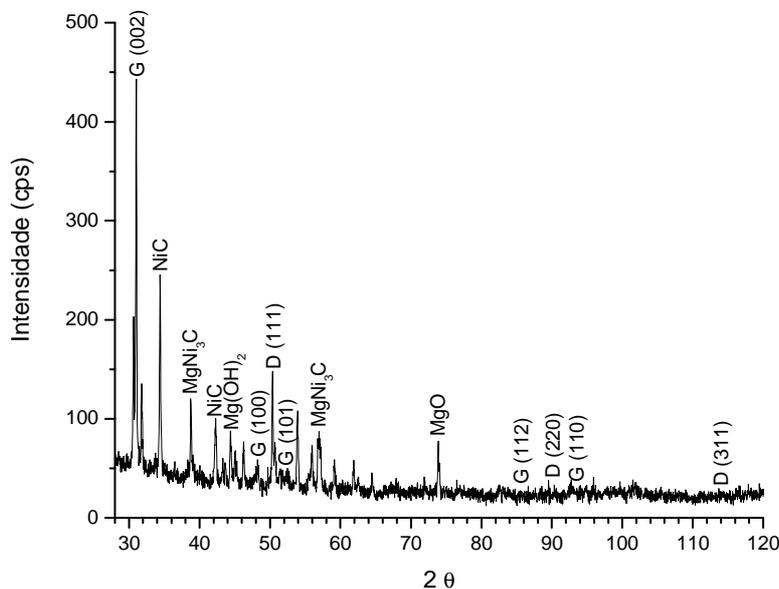


Figura 3 – Difratograma de raios-X representativo das amostras após processo de síntese.

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível calcular, para cada amostra sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura, o grau de transformação da grafite em diamante (Tabela 2).

Tabela 2 - Grau de transformação da grafite em diamante: P – Pressão em GPa; T – Temperatura em °C e G – grau de transformação da grafite em diamante em %

.P	T	Misturas reativas utilizando amostras de (índices)							
		(15)	(23)	(33)	(40)	(50)	(66)	(70)	(88)
		G (%)	G (%)	G (%)	G (%)	G (%)	G (%)	G (%)	G (%)
7,7	1.700	0,66	0,65	0,66	0,45	0,38	0,16	0,17	0,14
	1.550	0,67	0,63	0,70	0,51	0,33	0,35	0,15	0,20
	1.400	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.250	-	-	-	-	-	-	-	-
6,5	1.700	0,50	0,50	0,45	0,30	0,36	-	-	-
	1.550	0,43	0,49	0,45	0,46	0,31	-	-	-
	1.400	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.250	-	-	-	-	-	-	-	-
5,5	1.700	0,31	0,35	0,22	-	-	-	-	-
	1.550	0,33	0,28	0,28	-	-	-	-	-
	1.400	0,30	0,40	0,19	-	-	-	-	-
	1.250	-	-	-	-	-	-	-	-

A partir da análise da Tabela 2 e da Figura 4, nota-se que, para os mesmos valores de pressão e temperatura, a composição do catalisador-solvente Mg-Ni influenciou no rendimento do processo de síntese de diamantes, sendo os melhores resultados obtidos com baixas porcentagens de Mg, ou seja, abaixo de 0,4% at. Mg.

Os maiores rendimentos foram atingidos para pressão de 7,7 GPa e temperaturas de 1.550°C e 1.700°C, apresentando resultados muito próximos. Sendo assim, a realização da síntese de diamantes sob menor valor de temperatura (1.550°C) resulta numa maior economia de energia, além de aumentar a vida útil dos dispositivos. Foi provado, mais uma vez, o sucesso da utilização de Ni como catalisador-solvente, uma vez que o sistema Mg-C exige para o mesmo nível de pressão, temperaturas da ordem de 1.700°C.⁽⁸⁾

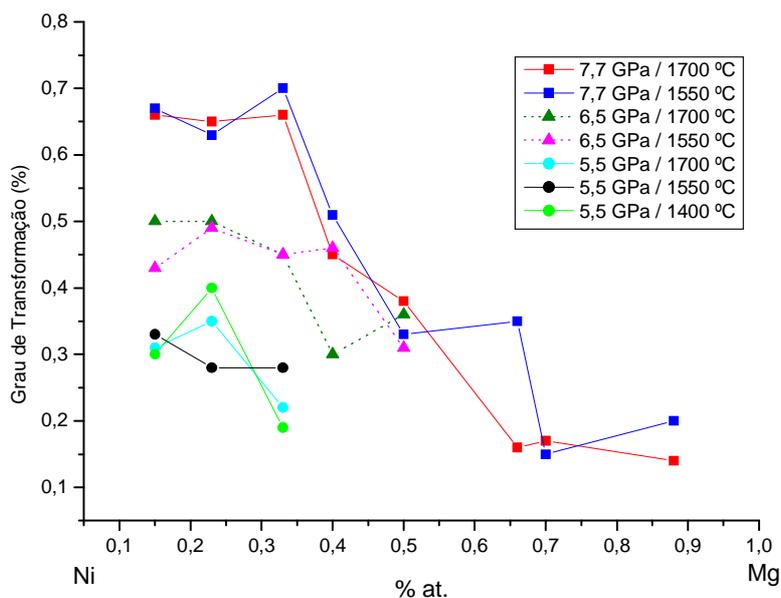


Figura 4 – Dependência do grau de transformação em função da porcentagem de Mg e Ni no sistema Mg-Ni-C para diferentes níveis de pressão e temperatura.

Também foi notado que, para uma mesma composição, menores valores de pressão e temperatura resultam em menor produtividade, evidenciando a influência dos níveis de pressão e temperatura sobre o processo, conforme já notado por Singhal e Kanda.⁽⁹⁾ Já para uma mesma temperatura e mesma composição, o aumento de pressão resultou num aumento de produtividade.

Entretanto, de acordo com a Tabela 2 e a Figura 4, o rendimento não seguiu uma tendência coerente. Este comportamento evidencia a complexidade do processo e indica a existência de diferentes mecanismos de síntese, os quais dependem não somente dos parâmetros de pressão e temperatura e composição da liga catalisador-solvente, mas também de outras condições, tais como o molhamento da grafite pelo metal fundido, supersaturação da solução, distribuição de pressão e temperatura dentro da célula reativa e outras.

Uma outra explicação pode ser dada em função da densidade da mistura reativa. De acordo com Skury *et al.*,⁽¹⁰⁾ a densidade da mistura reativa influencia de forma marcante o rendimento do processo de síntese de diamantes. A variação de densidade foi observada em todos os diferentes tipos de composição utilizados. Isto se deve a diferença de densidade entre o Mg (1,74 g/cm³) e o Ni (8,9 g/cm³).

4 CONCLUSÕES

As liga Mg-Ni com variadas composições foram obtidas sob condições de alta pressão e alta temperatura com composições apropriadas para realizar as pesquisas da regularidade da síntese de diamantes do sistema Mg-Ni-C.

Foi realizada a síntese de diamantes no sistema Mg-Ni-C sob níveis de pressão e temperatura relativamente baixos e com a possibilidade de obtenção de cristais com propriedades semicondutoras devido à presença do Mg.

Os resultados mostraram que as diferentes composições de ligas utilizadas tiveram influência direta sobre o processo, provando a influência do Ni no rendimento da síntese dos cristais de diamantes.

Maiores rendimentos foram alcançados para composições de 85, 77 e 66 %at. de Ni.

REFERÊNCIAS

- 1 Shulzhenko A.A., Novikov N.V., Chipenko G.V., J. Superhard Mater. 206 3 (1988) 10. 207.
- 2 Bobrovnitchii, G. S., Osipov, A. S., Sideris, A. J., (2004). Preparation of Mg-Ni alloys through high pressure treatment. J. of Alloys and Compounds, vol. 372, pp. 88–91.
- 3 Okamoto, H., (2000). Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM, Materials Park, pp. 550-553.
- 4 I.N. Spain, J. Pazuwa, High Pr. Technol. 1 (1977) 281.
- 5 I.C. Getting, G.C. Kennedy, J. Appl. Phys. 11 (1970) 4552.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 Novikov, N. V. (1999). New trends in high pressure synthesis of diamond. Diamond and Related Materials, vol. 8, pp. 1427-1432.
- 9 Singhal, S. K., Kanda, H., (1995). Temperature dependence of growth of diamond from a Cu-C system under high pressure. J. of Crystal Growth, Vol. 154, pp. 297-302.
- 10 Skury, A.L.D., Bobrovnitchii, G.S., Monteiro, S.N., Mendonça, F.A.C.N. (2003). Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a synthetic process. International J. of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 21, pp. 155-158.