

AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DO GRAFITE INDUZIDAS PELO TRATAMENTO TERMOBÁRICO EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS¹

Angélica da Cunha dos Santos²

Ana Lúcia Diegues Skury³

Márcia Giardinieri de Azevedo⁴

Resumo

Em estudos recentes, verificou-se que a associação de zinco com o sistema convencional de grafite e liga metálica, usado para produzir diamantes em alta pressão e alta temperatura condições, promove um aumento na produtividade do processo de síntese. O mecanismo pelo qual o zinco afeta a nucleação dos cristais de diamante ainda não está muito claro. Em termos de nucleação do diamante, é sabido que o tamanho dos cristalitos de grafite influencia sobre o grau de formação diamante. O presente trabalho estudou a influência do zinco sobre a parâmetros estruturais de grafite em 4,7 GPa e 1300°C. Os resultados indicam que o zinco potencializa o crescimento dos cristalitos de grafite. Foi observado também que quanto maior a quantidade de zinco maior é o tamanho dos cristalitos. Para 5% zinco, no entanto, o número de cristalitos do grafite tende a diminuir.

Palavras-chave: Grafite; Diamante; Parâmetros estruturais.

STRUCTURAL MODIFICATION IN GRAPHITE TREATED AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURES IN ZN-C-NI-MN SYSTEM

Abstract

In recent investigation it was found that the association of zinc with a conventional system of graphite and catalyst metallic alloy, used to produce diamond at high pressure and high temperature conditions, promotes an increase in synthesis productivity. The mechanism by which Zn affects the diamond nucleation is still open to discussion. In terms of diamond nucleation, it is well known that the size of the graphite crystallite influences the degree of diamond formation. The present work studied the influence of Zn on the structural parameters of graphite at 4,7 GPa and 1300°C, in contact with Ni-Mn as catalyst alloy. The results indicate that Zn greatly improves the catalytic action for the growth of graphite crystallites. It was also founded that the larger the amount of Zn, the larger the size of the crystallites. Beyond 5% Zn, however, the number of graphite crystallites tends to decrease.

Key words: Graphite; Diamond; Structural parameters.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Aluno de Graduação – LAMAV/CCT/UENF, angelicacunha.com@gmail.com

³ D.Sc. Professora, LAMAV - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil, lucia@uenf.br

⁴ DSc., Técnica, LAMAV/CCT/UENF, mgazevedo@uenf.br

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 diversos autores.⁽¹⁻¹²⁾ 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.^(3,4) Nestes modelos as unidades estruturais básicas são constituídas de pequenos cristalitos contendo poucas camadas de planos, conforme mostra a figura 1. Esses cristalitos são caracterizados por parâmetros estruturais: L_c (comprimento), L_a (largura), L (dimensão efetiva do cristalito), que são mostrados na Figura 2.

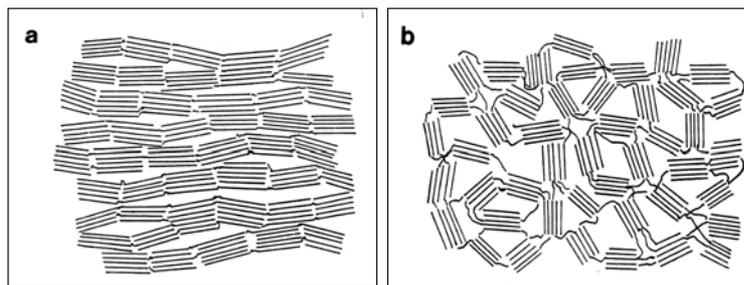


Figura 1 – Modelo estrutural para materiais grafitáveis (a) e não grafitáveis (b).

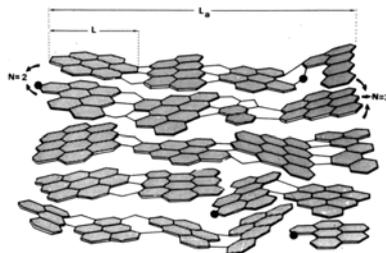


Figura 2 – Representação esquemática das unidades estruturais com seus respectivos parâmetros estruturais.^(3,4)

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.⁽⁴⁾

No método de síntese catalítica, os diamantes são obtidos na região de estabilidade termodinâmica do diamante, limitada pela temperatura eutética do sistema Me – C (TE) e a temperatura de transição de fases (TF), sendo as mesmas dependentes do grau de perfeição da estrutura do material carbonáceo.⁽³⁻⁸⁾ Além disso, o tipo e a quantidade de diamantes formados é também dependente do material carbonáceo utilizado no processo de síntese⁽¹¹⁾.

Zhaoyin⁽⁹⁾ a estudar a relação entre a 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.

Investigações no comportamento de vários tipos de grafite, que foram submetidos a condições de alta pressão e alta temperatura, mostraram que o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais de diamante são diretamente associados com a capacidade de recristalização dos grafites ⁽⁸⁻¹¹⁾.

A possibilidade de formação de diamante foi ser estimada por Skury, Bobrovnitchii e Monteiro⁽¹⁰⁾ 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 da 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.

Por exemplo, Novikov⁽²⁾ mostrou que quanto maior a quantidade de carbono na solução metálica menor será o tamanho dos cristais obtidos. Entretanto, ele observou que o grau de transformação, nesse caso, da grafite em diamante é maior. Através de suas pesquisas ele determinou que é possível reduzir o número de centros de cristalização e, portanto, aumentar o tamanho dos cristais, através da introdução de “substâncias diluentes” na composição da mistura reativa. Em seus experimentos Novikov⁽²⁾ utilizou zinco como diluente.

Em recentes pesquisas⁽¹¹⁾ realizadas pelos autores do presente trabalho 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 as condições de pressão e temperatura similares àquelas utilizadas no processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C.

2 METODOLOGIA

Para a realização do presente trabalho, foi utilizado grafite russo, liga Ni-Mn e Zinco, marca VETEC PA, como catalisadores/solventes do processo. A mistura reativa inicial composta por Ni-Mn e grafite foi preparada utilizando mitorador do tipo-Y dispendo 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.

Após a montagem das células de reação foi então realizada a calibração de pressão e temperatura do conjunto célula-dispositivo de alta pressão. Todos os tratamentos foram realizados sob a pressão de 4,7GPa e 1.300°C, com duração de 10 minutos.

A determinação dos parâmetros estruturais 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° 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 k_{α} do Cobalto. Todas as medidas foram efetuadas nas mesmas condições de operação do equipamento.

A distância interplanar (d_{002}), foi calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras, através da equação de Bragg. A determinação do valor PHP – Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita⁽¹²⁾ foi realizada à partir da seguinte relação:

$$PHP = \frac{I_{112}}{I_{110}} \frac{100}{1,5}$$

Onde I_{110} e I_{112} são as intensidades das linhas no espectro de raios-X nas direções [110] e [112].

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos c (L_c) e a (L_a – plano basal) é calculado a partir dos picos (002) e (100), respectivamente, usando a equação de Scherrer:⁽¹¹⁾

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad e \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde:

- λ é o comprimento de onda da radiação característica do cobalto (1,78897 nm);
- β é a largura do pico a meia altura

A dimensão efetiva dos cristalitos (L) pode ser calculada a partir da relação:

$$L = \left[\left(\frac{\pi}{4} \right) (L_a)^2 \cdot L_c \right]^{1/3}$$

O número médio de camadas por empilhamento \bar{n}_s é obtido pela relação entre o parâmetro (L_c) e a distância interplanar, d_{002} através da aproximação de Scherrer.⁽¹¹⁾

$$\bar{n}_s = \frac{L_c}{d_{002}}$$

A densidade também pode ser estimada a partir dos dados de difração de raios-X pela seguinte expressão:⁽¹²⁾

$$\rho = \frac{ZAm_H}{a_c(a_c\sqrt{3}/2)c}$$

Onde:

- Z é número de carbono numa célula unitária;
- A é o peso atômico do carbono;
- m_H é a massa do hidrogênio atômico ($1,66 \times 10^{-24}$ g);
- a_c é o parâmetro de rede do grafite (2,456).

Substituindo Z, A, m_H e a_c obtém-se a seguinte expressão:

$$\rho = \frac{7,267}{d_{002}}$$

A tensão estrutural ao longo do eixo c (ϵ_c) foi avaliada a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{L_c(00l)} = L \cdot \frac{\epsilon_c}{2 \cdot d_{002}}$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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 da grafite

Amostrad	$d_{(002)}$ (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 3 está apresentado o gráfico da dependência da distância interplanar em função do teor de zinco adicionado à mistura reativa.

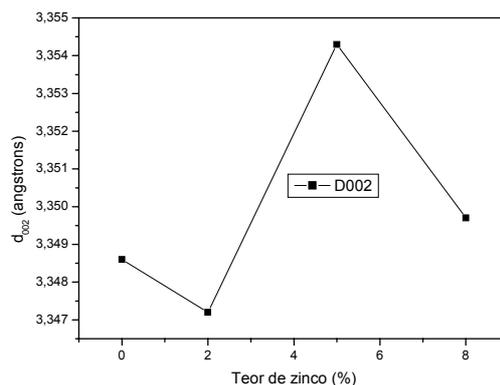


Figura 3 – Variação da distância interplanar em função do teor de Zinco.

A observação da Figura 3 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.

Na Figura 4 está apresentado o comportamento do PHP em função do teor de zinco.

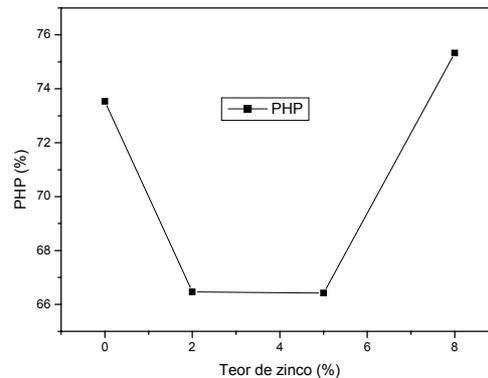


Figura 4 – Variação do PHP em função do teor de zinco.

Observa-se na Figura 4 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 conseqüentemente diminuindo a quantidade de grafite, de acordo com o que foi estimado por Skury⁽¹⁰⁾ e colaboradores.

Os valores típicos encontrados para a tensão estrutural estão graficamente apresentados na Figura 5. 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.

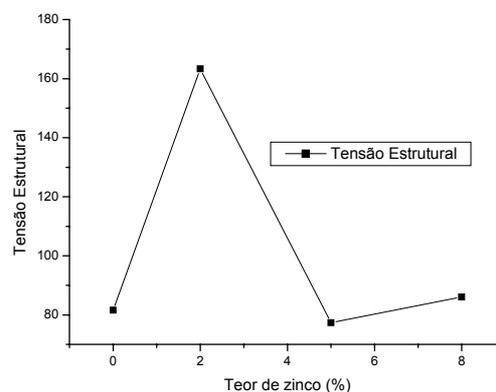


Figura 5 – Variação da tensão estrutural em função da pressão

As dimensões dos cristalitos obtidos através dos dados dos difractogramas de raios-x estão apresentadas graficamente na Figura 6. Para efeitos de uma melhor avaliação, na Figura 6 (d) está apresentado o gráfico que correlaciona todas as dimensões em função do teor de zinco.

A observação dos gráficos da Figura 6 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.

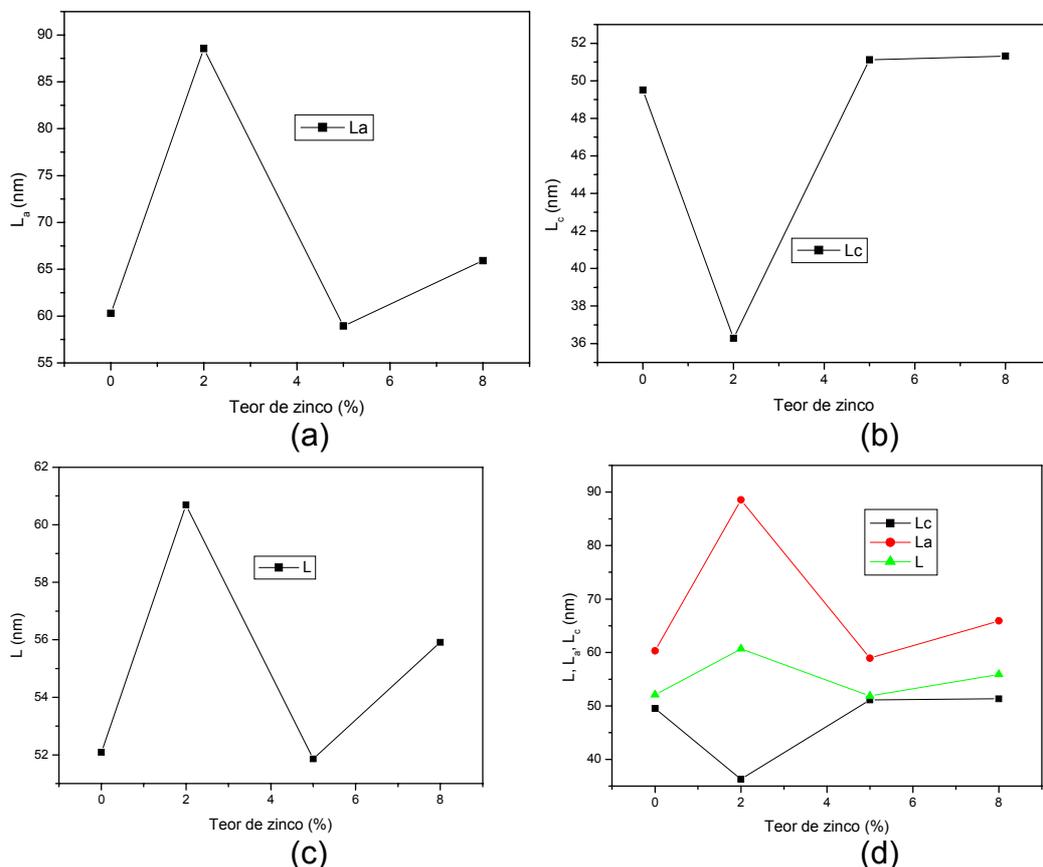


Figura 6 – Variação das dimensões dos cristalitos em função do teor de zinco.

Na Figura 7 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.

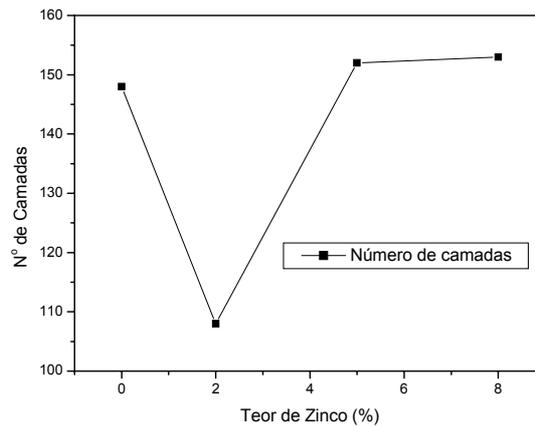


Figura 7 – Dependência do número de camadas pela pressão.

Conforme descrito na metodologia, a densidade das amostras pode ser estimada a partir dos dados dos difractogramas das amostras. A compressibilidade ($\Delta V/V_0$), ou melhor dizendo a variação de volume relativa, de materiais carbonáceos pode ser avaliada através da densidade relativa. A compressibilidade dos materiais carbonáceos é função do grau de ordenação estrutural, ou seja, a compressibilidade aumenta com o aumento do grau de ordenação estrutural. Conforme pode ser observado na Figura 8 e de acordo 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 da grafite. Este fato é mais evidente quando se avalia a alteração sofrida pelos cristalitos.

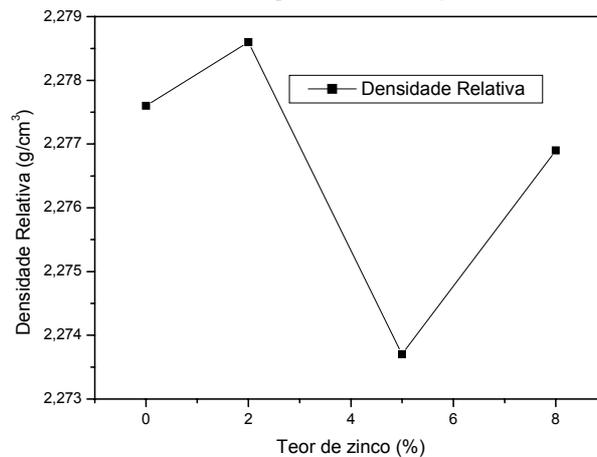


Figura 8 – Correlação entre densidade relativa e teor de zinco.

Na Figura 9 está apresentado o gráfico que correlaciona os parâmetros estruturais (L_c , L_a , L , ϵ), PHP e rendimento do processo de síntese de diamantes em função do teor de zinco adicionado.

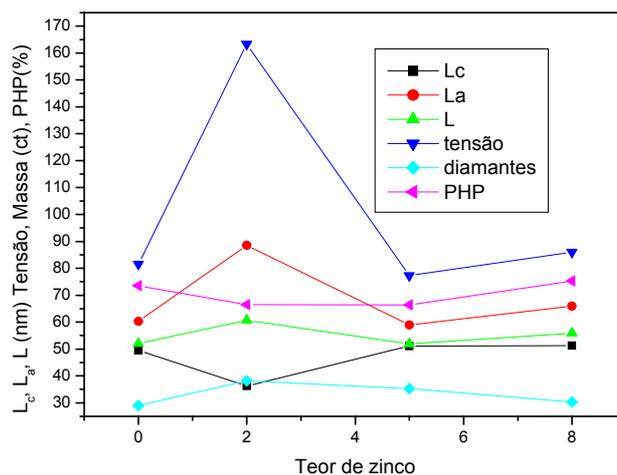


Figura 9 - Parâmetros estruturais (L_c , L_a , L , ε), PHP e rendimento do processo de síntese de diamantes em função do teor de zinco adicionado.

Analisando-se a Figura 9 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. Pode-se inferir que, para as condições estudadas no presente trabalho, o rendimento é inversamente proporcional ao 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. Por outro lado, uma análise criteriosa da Figura 9, juntamente com os dados da tabela 1, mostra que o efeito como um co-catalisador do processo de nucleação dos diamantes é evidente. 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 10). 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.

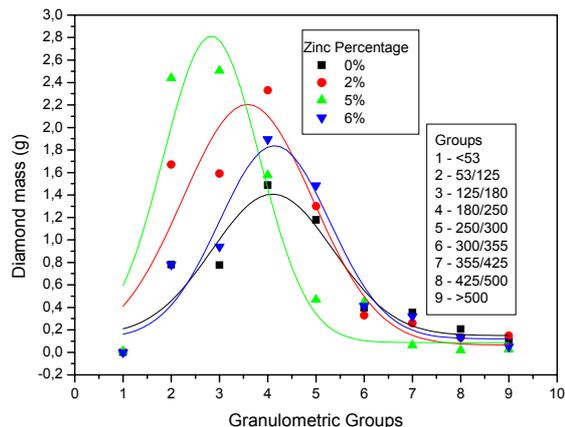


Figura 10 – Distribuição da granulometria dos cristais de diamante.

O aumento do teor de zinco provoca elevação da viscosidade da fusão metálica. Isto implica em menor velocidade de difusão dos átomos e em menor solubilidade do carbono na fusão, resultando em baixa velocidade de crescimento resultando em cristais de baixa granulometria e na criação de condições energeticamente mais favoráveis para o crescimento dos cristalitos e na recristalização da grafite.

4 CONCLUSÕES

A partir das considerações teóricas e dos resultados experimentais apresentados na presente monografia pode-se concluir que o zinco como co-catalisador no processo de síntese sob altas pressões (4,7 GPa) e altas temperaturas (1.300°C) pode ser utilizado como uma alternativa viável o aumento da produtividade.

De acordo com o que foi observado, o rendimento do processo em relação à mistura de zinco cai em função do aumento da concentração de zinco. Pode-se então levantar a hipótese de que 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 da grafite. Dessa forma, em termos de rendimento, uma comparação entre a amostra sem zinco com as demais mostra que quando 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.

Para as condições estudadas, percebeu-se que o rendimento foi inversamente proporcional ao percentual de estrutura hexagonal perfeita (PHP). Uma vez que houve a formação de diamantes era de se esperar que a quantidade de grafite nas amostras diminuísse, explicando então a queda no PHP e estando de acordo com o que foi visto na teoria segundo Skury⁽¹⁰⁾ e colaboradores.

Os dados obtidos sugerem que a adição de zinco promoveu alterações na microestrutura da grafite, o que pode ser comprovado ao se 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.

REFERÊNCIAS

- 1 Novikov, N.V. and Shulzhenko A.A., (1990). "In Science and Technology of New Diamond". Edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KYK Sci/Terra Sci., Tokyo), pp. 239-243.
- 2 Novikov, N.V., Shulchenko, A.A., Katsai, M.I., Nikit In, I.Y., (1984). Superhard Materials N3, Pp 15-18.
- 3 Onodera A., Terashima K., Urushihara T., Suito K., Sumiya H., Satoh S., (1997). "High-pressure synthesis of diamond from phenolic resin", Journal of Materials Science, vol 32, n 16, pp. 4309-4318(10), Kluwer Academic Publishers.
- 4 Onodera, A., Nakatani, M., Kobayashi, M., Nisida, Y., Mishima, O., (1993). "Pressure dependence of the optical-absorption edge of cubic boron nitride". Phys. Rev. B 48,4 2777-2780.
- 5 Palatnik, L.S., Gladkikh, L.I., (1972). "Mechanism Of Structural Transformation In Carbon-Metal System". Sou Physic-Doklady 16(9), 763.
- 6 Pavel, E., Baluta, G., Giurgiu, C. Ilie, G., Barb, D. Et Al. (1993). Diamond And Related Materials 2., P 500.
- 7 Pavel, E., (1998). "Combinative mechanism of Hp-Ht catalytic synthesis of diamond". J. Physica B. Condensed. Matyer. 245, pp 288.
- 8 Rodjanskij, V.M., Nikitin, A.V., Sanzarlinskij, N.G., et al, (1979). "Features of the spontaneous crystallization of the diamond in the presence of combined nitrogen". Superhard Mater., 2, p.8-11.
- 9 Zhaoyin, H., Yufei, C. and Lizue, C., (1994) *Relation between recrystallized graphite and diamond growth. J. of Crystal Growth, pp 370-372.*
- 10 Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N., (2003) *The role of the 'graphitization degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis. Diamond and Related Materials, 12, pp 1999-2002*
- 11 SKURY, Ana Lúcia D BOBROVNITCHII, Guerold Sergueevitch ;; MONTEIRO, Sérgio Neves ; MEDEIROS, G S D . Efeito da adição do zinco sobre o rendimento do processo do processo da síntese dediamantes em condições de altas pressões e temperaturas. Diamond and Related Materials, v. 12, p. 284-289, 2007.
- 12 Skury Ana Lucia D., Guerold S. Bobrovnitchii, Sergio N. Monteiro (2004). Effect of the graphite perfection on the HP–HT diamond synthesis in a Ni–Mn–C system *Diamond and Related Materials, Volume 13, Issue 9, September 2004, Pages 1725-1730*