

ESTUDO DO MECANISMO DE TRANSFORMAÇÃO DO GRAFITE EM DIAMANTE NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADO COM CARBONATO DE CÁLCIO À ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA¹

Ester Motta do Nascimento²

Ana Lúcia Diegues Skury³

Sérgio Neves Monteiro⁴

Guerold Serguevitch Bobrovnitchi⁵

Resumo

O uso de catalisadores permite a síntese de diamantes com parâmetros (pressão e temperatura) menos severos do que os necessários para a síntese direta devido a diminuição da energia de ativação da reação de transformação do grafite em diamante.⁽¹⁾ No presente trabalho foi utilizada a liga Ni-Mn como solvente-catalisador. O principal objetivo deste estudo foi investigar a influência da dopagem com carbonato de cálcio no mecanismo de transformação do grafite em diamante. A partir dos resultados da difração de raios-X e da microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar que os cristais de diamantes apresentam uma grande quantidade de defeitos devido a presença do dopante na mistura reativa elevar a velocidade de crescimento dos cristais. De forma que a presença de carbonato de cálcio na zona de crescimento aumenta o fluxo dos complexos atômicos não ocorrendo a ocupação preferencial das posições de energia mínima superficial no instante da sua união com o cristal em crescimento.

Palavras-chave: Mecanismo; Carbonato de cálcio; Defeitos; Velocidade de crescimento dos cristais.

STUDY OF THE MECHANISM OF TRANSFORMATION OF GRAPHITE INTO DIAMOND IN THE SYSTEM NI-Mn-C DOPED WITH CALCIUM CARBONATE AT HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES

Abstract

The use of catalysts allows the synthesis of diamonds with parameters (pressure and temperature) less stringent than those required for the direct synthesis due to decreased activation energy of the reaction of transformation of graphite into diamond.⁽¹⁾ In this paper we used the Ni-Mn as solvent-catalyst. The main objective of this study was to investigate the influence of doping with calcium carbonate in the mechanism of transformation of graphite into diamond. From the results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) can be observed that the diamond crystals have a large number of defects due to the presence of dopant in the reactive mixture to raise the rate of crystal growth. So that the presence of calcium carbonate in the growth zone increases the flow of atomic complexes may not occur at preferential occupation of the positions of minimum energy surface at the moment of its union with the crystal growth.

Key words: Mechanism; Calcium carbonate; Defects; Growth rate of crystals.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda, Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ DSc. Engenharia e Ciências dos Materiais, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

⁴ PhD em Engenharia e Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, RJ, Brasil.

⁵ PhD em Engenharia Mecânica, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O advento do diamante sintético possibilitou a obtenção de grãos de diamante com diferentes e extraordinárias propriedades mecânicas e físicas, modificando-se apenas o processo de síntese e sendo possível a produção de diamantes sintéticos na escala que abrange desde grãos menores que 3 μm a grãos maiores que 3 mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica, permitindo sua utilização em aplicações abrasivas, como o polimento de cerâmicas ou o corte das pedras de granito de alta dureza.⁽²⁾

A síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob altas pressões e altas temperaturas, constitui-se em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, tais como: material carbonáceo de partida, tipo de liga e dopante utilizados como solvente-catalisador, pressão, temperatura, tempo, dispositivo de alta pressão entre outros. Os fatores citados exercem significativa influência sobre a qualidade dos cristais obtidos.⁽³⁾ As taxas de nucleação e crescimento controlam a natureza e a quantidade de defeitos nos cristais crescidos que são responsáveis pela resistência mecânica do cristal de diamante. Altas taxas de crescimento resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físicas e mecânicas e particularmente, sua resistência. Dessa forma, altas taxas de crescimento podem ser atribuídas ao surgimento de cristais com faces irregulares, enquanto que baixas taxas de crescimento podem ser atribuídas ao surgimento de cristais com faces bem definidas.⁽⁴⁾

Ainda é questionável o mecanismo de transformação dos materiais grafiticos em diamante, na presença de solventes-catalisadores na região de estabilidade termodinâmica do diamante, não existindo uma uniformidade de opiniões sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamantes, persistindo a discussão sobre a influência dos solventes-catalisadores e dos materiais carbonáceos na transformação grafite em diamante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A mistura reativa foi composta por grafite de origem russa, liga Ni40Mn60 (% em massa), onde a proporção entre o grafite e liga foi de 1:1, e carbonato de cálcio de origem animal nos respectivos teores: 0,5%; 1%; 1,5% e 2%. Posteriormente a mistura foi homogeneamente misturada no misturador da marca Pyramid, por 30 minutos e então inserida no interior da cápsula deformável com auxílio de uma matriz especial, de 0,03 m de diâmetro, submetida à compactação por força de 12 toneladas. Após a inserção da mistura, a cápsula foi então fechada com os discos de proteção e condutor de grafite.

O pó de diamante utilizado no presente estudo foi sintetizado em uma prensa de 2.500 toneladas de força equipada com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade central. Os parâmetros do processo foram 4,7 GPa e 1.300°C. A calibração da pressão foi realizada em temperatura ambiente, utilizando sensores de bismuto (em 2,55 GPa) e de PbSe (em 4,3 GPa). Como a pressão no interior da câmara de alta pressão pode variar devido a diversos fatores, o valor real da pressão pode diferir do valor observado em cerca de 5%. A temperatura foi calibrada utilizando-se um termopar de cromel-alumel do tipo k diametralmente inserido no centro da célula de reação. Fez-se então uma correlação entre o valor da corrente elétrica e o valor temperatura medida pelo termopar.

Cada processo teve a duração de 10 minutos. Ao término do processo segue-se a etapa de extração e purificação dos diamantes. Após o processo de purificação os cristais foram pesados, separados por granulometria, e posteriormente caracterizados por microscopia eletrônica e de varredura (MEV) para obtenção de informações a respeito do processo de nucleação e crescimento dos cristais.

A partir do difratograma de raios-X foi calculado a velocidade de crescimento dos cristais que foi calculada através da equação de Feedoseev.⁽⁵⁾

Os testes de friabilidade foram executados no Frietester 1, fornecido pela empresa Composite Complex sediada em Kiev. Para a realização dos ensaios são pesados 2 quilates (0,4 gramas) de diamantes e colocados no recipiente apropriado que por sua vez é instalado no Frietester. Todos os testes foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, 2.400 rotações por minuto e 25 ciclos. Após o final do teste, as partículas foram novamente separadas por granulometria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Aspectos da Nucleação e Crescimentos dos Cristais

O cristal de diamante se precipita devido a supersaturação do grafite na liga fundida, que no presente estudo foi Ni-Mn. De forma que a nucleação do cristal depende da solubilidade do grafite na liga, logo na interface entre diamante e o grafite existe um filme metálico (Figura 1) caracterizado pelas manchas esbranquiçadas na face do cristal na região de fratura do aglomerado.

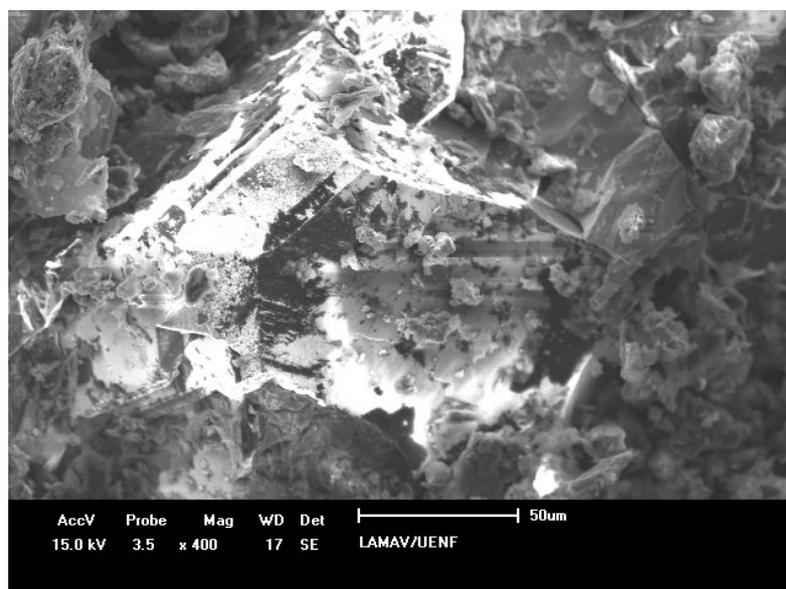


Figura 1. Filme metálico disposto sobre a face do cristal de diamante com teor 1% de carbonato de cálcio.

O comportamento da distribuição da granulometria (Figura 2) deixa evidente que a presença de carbonato de cálcio na zona de reação altera as condições de nucleação e crescimento dos cristais elevando a energia de ativação da reação de transformação de grafite em diamante, diminuindo o rendimento do processo. E promovendo o deslocamento do pico em direção às maiores granulometrias. Assim pode-se dizer que a adição de carbonato de cálcio na mistura reativa exerce grande influência sobre a velocidade de crescimento dos cristais que é comprovado através do gráfico ilustrado na Figura 3.

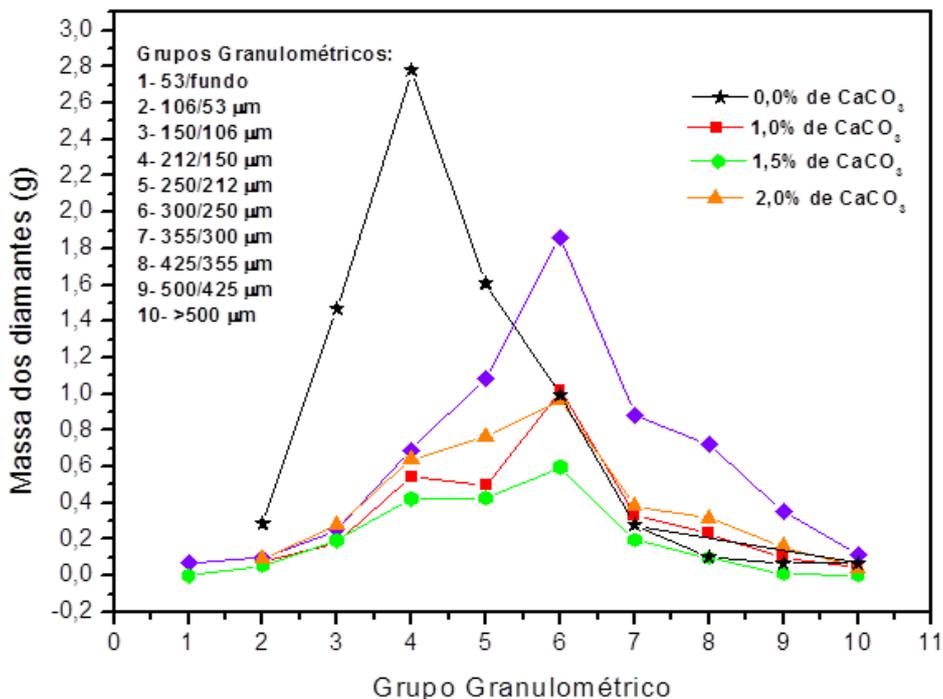


Figura 2. Distribuição dos cristais de diamante.

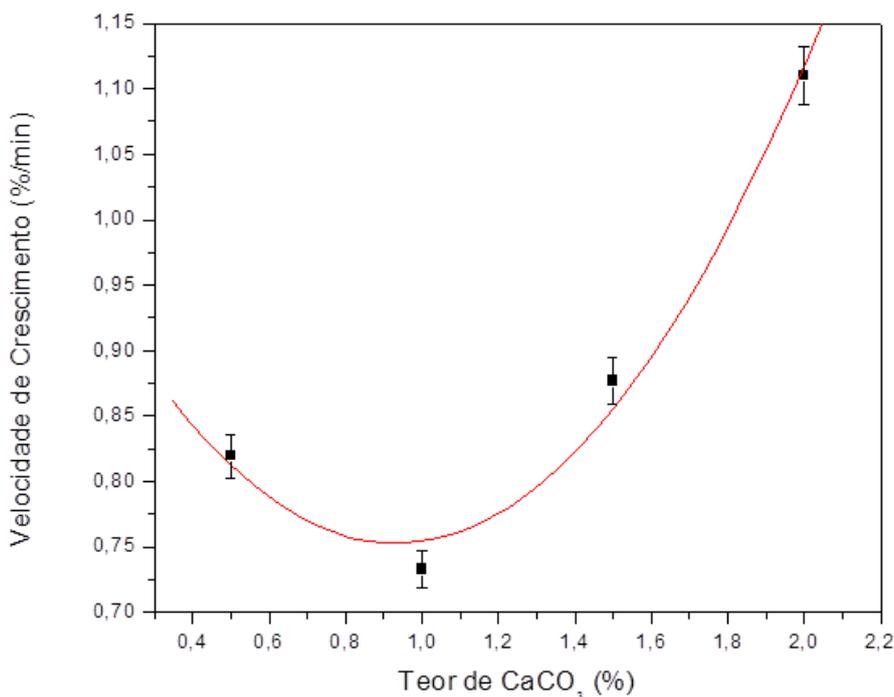


Figura 3. Variação da velocidade de crescimento dos cristais em função do teor de carbonato de cálcio.

Os diamantes sintetizados no sistema Ni-Mn-C apresentam os hábitos octaédrico (111) e cúbico (100), enquanto o diamante sintetizados em sistemas de carbonato apresentam apenas o octaédrico (111).⁽⁶⁾ Logo existe uma tendência de crescimento nos planos (111) devido a adição do carbonato de cálcio como dopante, evidenciado na Figura 4 para os diferentes teores de carbonato de cálcio estudado.

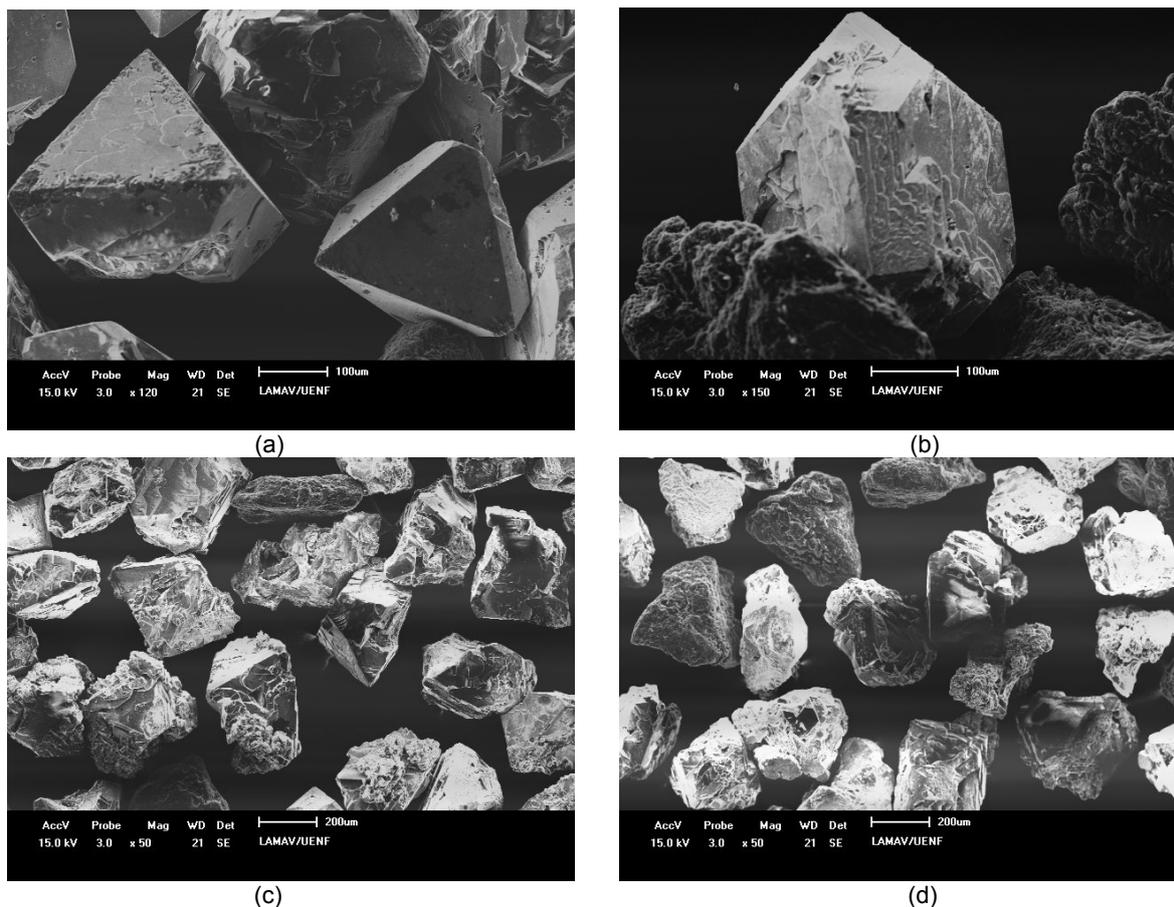


Figura 4. Morfologia para o cristais do grupo granulométrico de 250 μ m a 300 μ m com adição (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5%; e (d) 2% de carbonato de cálcio.

O crescimento preferencial das faces é proporcional à energia superficial: quanto menor a energia maior a facilidade de crescimento. Assim o efeito do carbonato de cálcio sobre as marcas de crescimento observadas na superfície dos cristais está, provavelmente, associado com a adsorção seletiva de moléculas de carbonato de cálcio (CaCO_3) nas faces do cristal que apresentem maior valor de energia superficial. No caso dos cristais de diamante a face de maior energia superficial é a referente ao plano (100). Isto pode causar uma mudança na anisotropia da energia interfacial das diferentes faces, criando assim as condições energéticas favoráveis para o desenvolvimento das marcas observadas.⁽⁷⁾

As marcas de crescimento observadas na Figura 5a são denominadas “camadas de núcleos” que crescem e avançam sobre a superfície cobrindo toda a face do cristal. Isto demonstra que, a partir de certo momento, os cristais já formados passam a atuar como “sementes”. Estas camadas estão ligadas apenas fisicamente a semente, ou seja estão adsorvidas na face do cristal (Figura 5b). Deve ser notado que e o processo de crescimento não ocorre de forma indefinida, uma vez que maior o fluxo de carbono em direção ao cristal em crescimento induz à incompleta formação do cristal e alta velocidade de crescimento implica em formação de cristais com elevado teor de inclusões.

A partir do teor de 1% de carbonato de cálcio, a velocidade de crescimento passa a ser tão grande que as camadas de núcleos deixam de ser aderidas nas áreas de menor energia superficial e o hábito octaédrico se perde formando cristais resinóides.

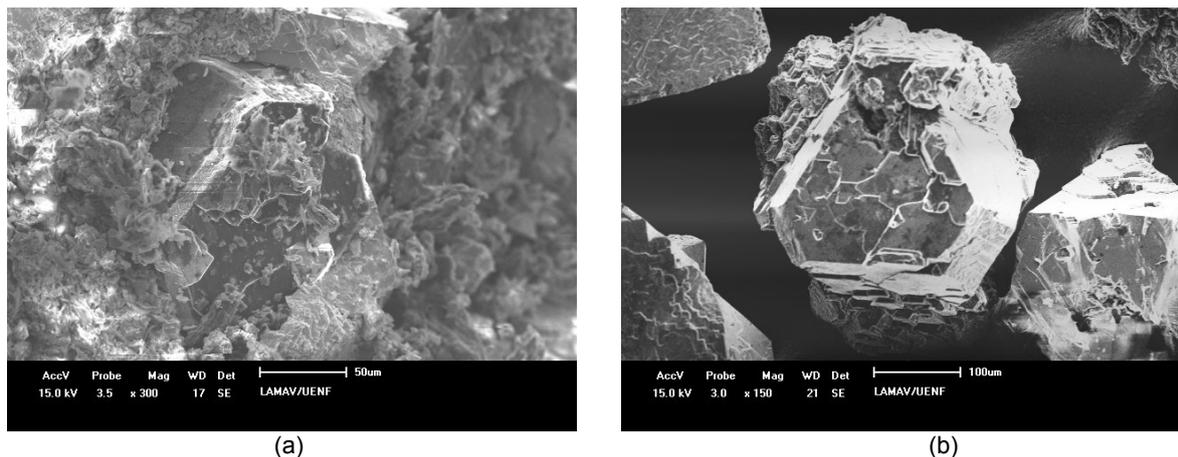


Figura 5. Marcas de crescimento (a) e camadas aderidas sobre o cristal semente; e (b) no cristal de diamante com teor de 1% de carbonato de cálcio.

3.2 Morfologia Após o Teste de Friabilidade

Na análise das micrografias feitas após a realização do teste de friabilidade, observa-se que uma fração dos cristais de diamante sofreu separação entre a semente e a parte aderida a esta. Onde alguns cristais se apresentaram na forma cúbica.

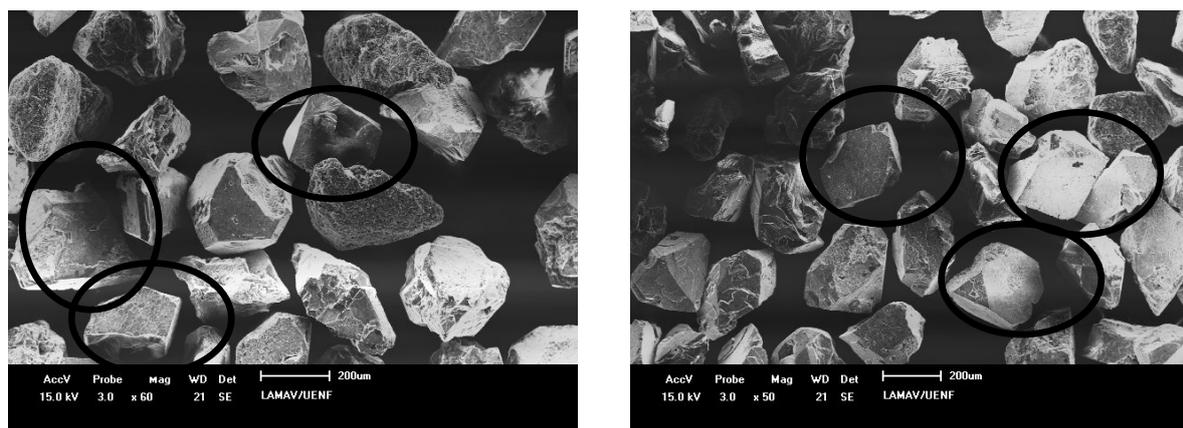


Figura 6. Morfologia dos cristais após a realização do teste de friabilidade para o teor de 0,5% de carbonato de cálcio na faixa granulométrica 212 µm a 250 µm.

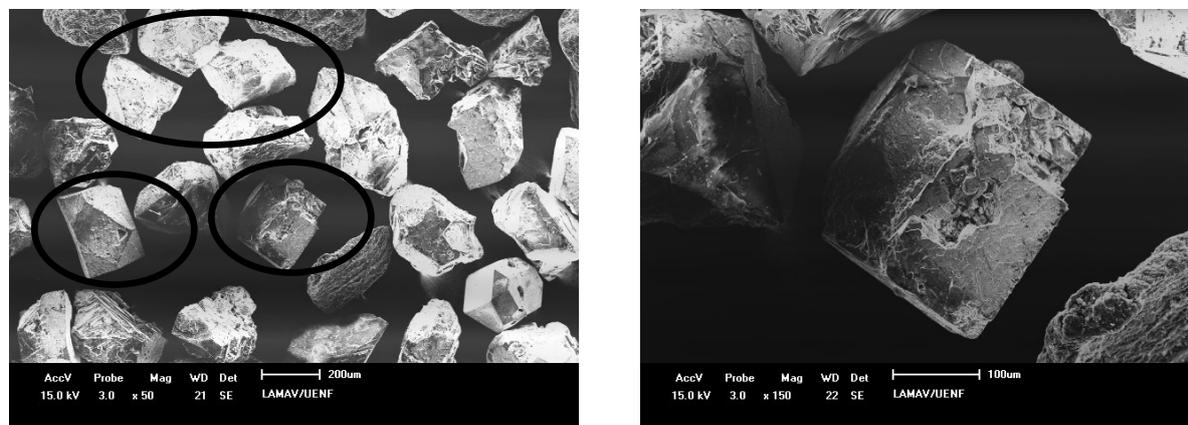


Figura 7. Morfologia dos cristais após a realização do teste de friabilidade para o teor de 1% de carbonato de cálcio na faixa granulométrica 212 µm a 250 µm.

Obviamente que as alterações na morfologia dos cristais foi provocada pelo impacto sofrido entre os cristais e a esfera de cominuição no interior da jarra utilizada nos testes de friabilidade.

Este resultado está de acordo com a literatura, que afirma que em sistemas de síntese de diamante com carbonatos é necessário o uso de sementes.

4 CONCLUSÕES

A presença do carbonato de cálcio na zona de reação altera as condições de nucleação elevando a energia de ativação e exerce grande influência na velocidade de crescimento dos cristais. Estes têm tendência a apresentar o hábito octaédrico, porém com o aumento do teor de carbonato de cálcio a velocidade de crescimento passa a ser tão grande que as camadas de núcleos deixam de ser aderidas nas áreas de menor energia superficial e o hábito octaédrico se perde formando cristais resinóides.

As marcas de crescimento revelaram que a partir de um determinado momento, os cristais já formados passam a atuar como sementes, onde os núcleos de camadas são adsorvidos no cristal semente, que foi comprovado através do teste friabilidade, onde alguns cristais voltaram a apresentar a morfologia cúbica.

REFERÊNCIAS

- 1 BUNDY, F. P. Behavior of elemental carbon up to very high temperatures and pressures. High Pressure Science and Technology. Proceedings of the XI AIRAPT International Conference, Kiev, v.1, n.1, p. 326-332, jun.1989.
- 2 DAVIS, P. R., FISH, M. L., PEACOCK, S., WRIGHT, D. N.; An indicator system for saw grit. Industrial Diamond Review, v.56, n. 570, p. 78-87, oct.1996.
- 3 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 J. of Refractory Metals and Hard Materials, v.21, n.3, p. 155-158, Jul. 2003.
- 4 Turkevich, V. Z. Phase diagrams and synthesis of diamond. International Journal Pressure Research, Baden, v.22, n. 3, p. 525-529, aug.2002.
- 5 FEDOSEEV, D. V., DERYAGIN, B. V., VARCHAVSKAJA, I. G. The Crystallization of Diamond, 1 ed., Moscow: Ed. Nauka, 1984.
- 6 LITVIN, Y. A., LITVIN, V. Y., KADIK, A. A. Experimental Characterization of Diamond Crystallization in Melts of Mantle Silicate–Carbonate–Carbon Systems, at 7.0–8.5 GPa, Geochemistry International, v. 46, n. 6, p. 531–553, march. 2008.
- 7 PEREVERTAILO, V., LOGINOVA, O., KULIK, O. Capillary Phenomena, Phase Interaction at the Graphite-Metal Melt Interface and Diamond Synthesis. Chemistry and Materials Science, v.22, n. 200, p. 295-308, sep. 1996.