

INTERAÇÃO ENTRE O ARRANJO DA CÉLULA REATIVA E PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE DIAMANTES SINTETIZADOS¹

Guerold Sergueevitch Bobrovnitchij²

Ana Lúcia Diegues Skury³

Rômulo Crespo Tardim⁴

Resumo

Através das propriedades físico-mecânicas dos diamantes sintéticos é possível inferir, em um grau significativo, a quantidade de inclusões metálicas em cristais. O estudo apresentado neste trabalho descreve a influência do arranjo dos componentes da síntese, grafite e metal solvente no espaço da célula reativa, sobre as propriedades magnéticas dos diamantes obtidos. As sínteses foram realizadas no sistema Ni-Mn-C sob pressões na faixa de 4,7 GPa, e temperatura de 1.50° C, por 10 minutos. As variações da mistura reativa foram: grafite e liga em forma de mistura homogênea; camadas alternadas de pó de grafite e pó de liga solvente. A proporção entre os pesos do grafite e da liga solvente foi igual para todos os experimentos. Os resultados obtidos mostraram que o arranjo de camadas alternadas de pó de grafite e pó de liga influenciam positivamente sobre a diminuição da quantidade de inclusões nas partículas de diamante produzidas. Isto possibilita utilizar o valor da susceptibilidade magnética como um indicador da quantidade de inclusões. A medição da susceptibilidade indicou o valor mínimo de $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Palavras-chave: Diamante; Grafite; Liga solvente; Susceptibilidade magnética.

INTERACTION BETWEEN THE REACTIVE CELL ARRANGEMENT AND SYNTHESIZED DIAMONDS PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

Abstract

It is possible to infer the test of metallic inclusions in synthetic diamonds through its physical-mechanical properties. The study here developed shows the influence of synthesis compounds arrangement in the reactive cell over the magnetic properties of the obtained diamonds. The synthesis was carried out through the Ni-Mn-C system, with pressure of 4,7 GPa and temperature of 1350° C, for 10 minutes. The difference between the arrangements was mainly in the reactive mixture setup: graphite and solvent alloy in an homogeneous mixture; or graphite and solvent alloy in alternating layers. The weight proportion of graphite and alloy was the same for all the experiments. The results have shown that the setup of alternating layers provides lower tests of inclusions. It allows one to use magnetic susceptibility as an indicator of inclusions. The lowest magnetic susceptibility value measured was $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Key words: Diamond; Graphite; Solvent alloy; Magnetic susceptibility

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

² *Professor Emérito do SMSD/LAMAV - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. CEP 28013-600*

³ *Professora Associada do SMSD/LAMAV - UENF.*

⁴ *Graduando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UENF*

1 INTRODUÇÃO

As propriedades físico-mecânicas dos diamantes sintéticos são influenciadas pela quantidade de inclusões metálicas nestes cristais. Esta condição não depende somente das condições termodinâmicas do processo de síntese e das propriedades dos materiais iniciais da mistura reativa (matérias-primas), mas também do arranjo da célula reativa.⁽¹⁾

Um exemplo é a liga Ni-Mn, utilizada como catalisador-solvente na indústria de produção de diamantes artificiais. Sob determinadas temperaturas, no seu estado fundido, pode ser observado o ordenamento atômico, conseqüente das suas propriedades magnéticas. Como a fonte básica das inclusões nos diamantes é o catalisador solvente, é notável que as propriedades magnéticas estejam estreitamente relacionadas com a quantidade de inclusões.^(2,3)

Como foi mostrado por Chepurnov, Fedorov e Sonin,⁽⁴⁾ as inclusões dos diamantes apresentam comportamento ferromagnético e paramagnético, sendo que a correlação entre eles é instável. A explicação mais provável para este comportamento está ligada tanto com a composição variável das fases de inclusões separadas, quanto com o diferente grau de ordenação da liga solvente acumulados nas arestas ou entre as camadas de átomos depositados durante seu crescimento.⁽⁴⁾

É certo que os diferentes estados das inclusões são condicionados pelos fatores ambientais locais de crescimento de cada cristal. Por este motivo, existe o interesse em avaliar a contribuição das inclusões em estado ferro-paramagnético nas propriedades magnéticas dos diamantes. Duas propriedades que podem ser medidas e interpretadas para tal fim são a magnetização de saturação e a susceptibilidade magnética dos pós de diamante.

Neste trabalho, pretende-se avaliar a influência do arranjo da célula reativa sobre a quantidade e composição das inclusões retidas pelos cristais de diamante sintético durante o seu crescimento no processo de síntese, realizado na UENF.

2 METODOLOGIA

Para realização dos processos de síntese foi utilizado o dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna com concavidade de 55 mm de diâmetro, adaptado à prensa de 2500 toneladas de força.⁽⁵⁾ Para a série de experimentos foram fabricadas cápsulas deformáveis de calcita que encerram os componentes da célula reativa.

Os esquemas do arranjo das células estão apresentados na Figura 1. Todas as células possuem tampas aquecedoras feitas com 50% de pó de grafite eletrodo e 50% de pó de calcita, homogeneizados e compactados a 800 MPa.

A célula "a" possui, entre as tampas, um bloco de mistura reativa homogênea de catalisador solvente e grafite. O grafite utilizado é da marca "Nacional 100", e o catalisador solvente é a liga Ni₆₀Mn₄₀, misturados na proporção 1:1.

A célula "b" possui camadas compactadas alternando discos de grafite e discos de liga solvente.

Na célula "c" encontra-se a mesma mistura reativa contida no arranjo da célula "a", mas ao seu redor existe um forno de grafite eletrodo no formato de tubo.

O arranjo da célula reativa "d" consiste no tubo de grafite com as mesmas dimensões da célula "c", que envolve as mesmas camadas da célula "b".

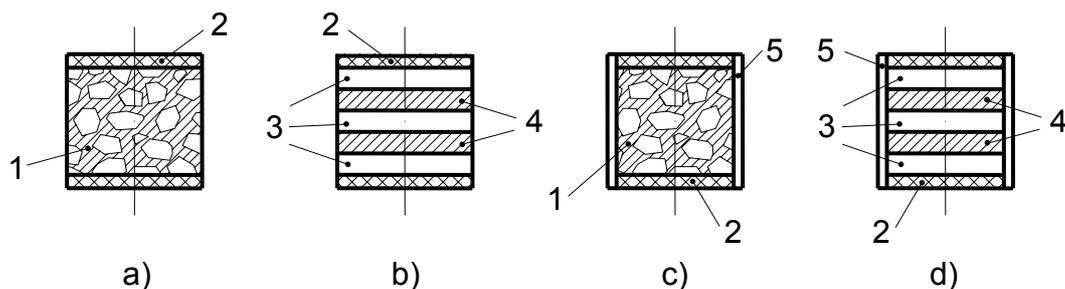


Figura 1. Variações no arranjo da célula reativa: 1 – mistura reativa; 2 – tampa de calcita; 3 – camadas de liga catalisadora solvente; 4 – discos de grafite; 5 – forno aquecedor de grafite.

A correlação entre massas do grafite e da liga catalisadora, e o volume da célula reativa (20 cm^3) é a mesma para todos os experimentos. As sínteses foram realizadas sob a mesma pressão de $4,7^{+0,1} \text{ GPa}$, mesma temperatura de $1.350^{\pm 20^\circ} \text{ C}$ e mesmo tempo de 10 minutos, todos estes parâmetros controlados pelo sistema automático da prensa.⁽⁶⁾ Depois de encerrado o processo de síntese, os produtos foram triturados. Os diamantes foram extraídos quimicamente e depois classificados pela peneiragem, separando a granulometria de $250/200 \mu\text{m}$ até $400/315 \mu\text{m}$.⁽⁷⁾

Para avaliação da influência do arranjo da célula reativa sobre a quantidade e a composição das inclusões adquiridas pelos cristais durante o crescimento, foi realizado o desenvolvimento das fórmulas para determinação dos valores de magnetização saturada (MS) e susceptibilidade magnética (SM). O teor de inclusões nos cristais obtidos foi determinado pelo método da análise magnética de fração, usando separador isodinâmico magnético SIM-2 (VNIILMAZ, Moscou). Além disso, foram realizados testes de resistência dos cristais de diamante depois do tratamento sob alta temperatura, em conformidade com metodologias já apresentadas em trabalhos.^(8,9)

2.1 Determinação dos Valores de MS e SM

Os valores de MS e SM foram calculados pelo método de mínimos quadrados, tendo como base o resultado das medições dos valores de SM diferencial determinados pela teoria de Faraday sobre campos magnéticos com tenacidade acima de 6 kOe (quilo oersted), utilizando as fórmulas:

$$J_s = \frac{n \sum H_i^{-1} - \sum H_i^{-1} \cdot \sum \chi_i}{n \sum (H_i^{-1})^2 - (\sum H_i^{-1})^2} \quad (1)$$

$$\chi_\infty = \frac{\sum \chi_i - J_s \sum H_i^{-1}}{n} = \chi_n + \chi_d \quad (2)$$

Onde: J_s - magnetização saturada, $10^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; n - número de medições; H_i - tenacidade do campo magnético sob o qual foi medida a SM, kOe; χ_i - SM sob a tenacidade dada do campo, $10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; χ_∞ - SM em campos magnéticos infinitos, $10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; χ_d - susceptibilidade diamagnética da matriz de diamante, $10^{-6} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em estudos⁽²⁾ realizados durante os anos 70 do século passado, foi determinado que os pós de diamante podem apresentar um teor variável de inclusões. Como consequência disso, a sua SM pode ser alterada em limites amplos (de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ até $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$).⁽⁴⁾

A pesquisa sobre propriedades magnéticas que foi realizada neste trabalho mostrou que a localização dos componentes iniciais da mistura reativa influencia significativamente sobre a magnitude de J_s , χ_n e χ_i , e portanto, sobre o teor das inclusões.

O menor de todos os teores de inclusões, inclusive as ferromagnéticas, foi o observado em diamantes obtidos pelo arranjo com camadas alternadas e forno aquecedor. Nas Figuras 2, 3, 4 e 5 são mostradas as grandezas correspondentes para os diamantes com granulometria $400/315 \mu\text{m}$. Dependência similar também foi observada para os diamantes das outras faixas granulométricas estudadas.

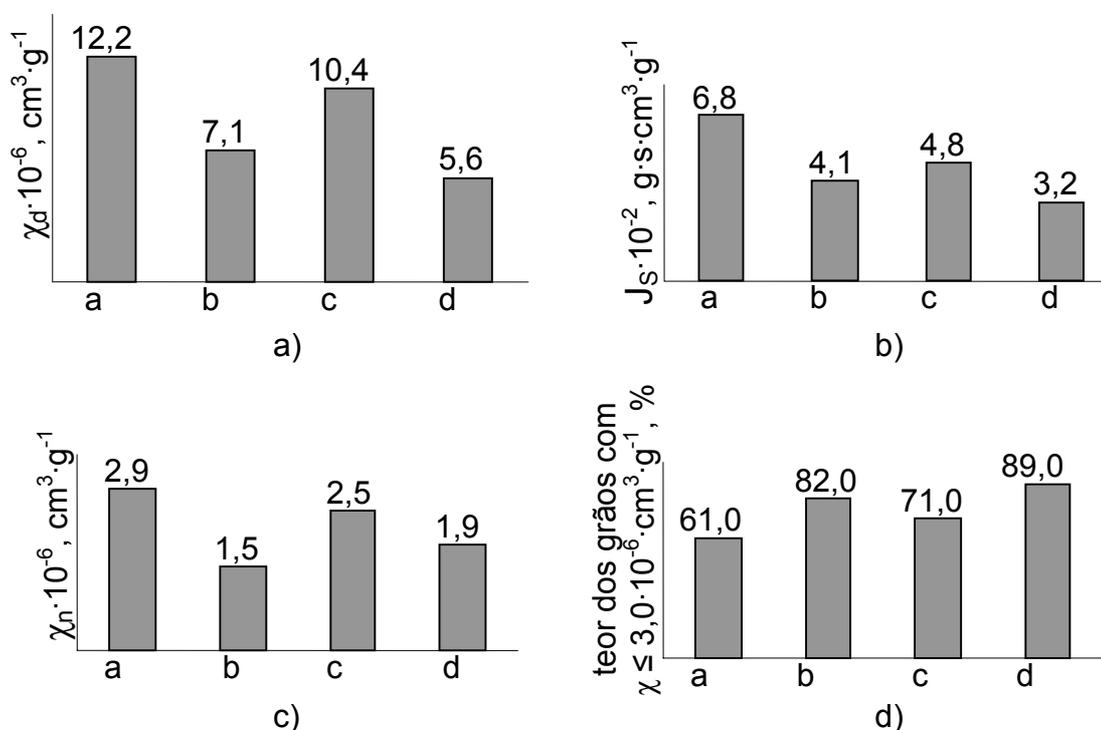


Figura 2. Propriedades magnéticas de amostras obtidas com os diferentes arranjos “a”, “b”, “c”, “d” da célula reativa: a) susceptibilidade magnética; b) magnetização saturada; c) susceptibilidade paramagnética; d) teor dos grãos, com $\chi \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, nas amostras em pó.

Como o ramo de ferramentas requer a aplicação de diamantes com menores teores de inclusões (menor que 0,1-0,2% que corresponde a $\chi \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), a realização da síntese deve ser feita usando o arranjo de camadas alternadas, principalmente o esquematizado na Figura 1, letra “d”.

Este fenômeno tem uma única explicação: as condições de supersaturação e flutuação dos átomos e complexos atômicos são mais favoráveis nos arranjos “b” e “d”.

Portanto, comparando as características magnéticas dos diamantes obtidos com diferentes arranjos da mistura reativa, ou com variações nos esquemas de localização dos componentes no volume da reação, é possível propor que o arranjo

com camadas alternadas “b” e “d” de grafite e catalisador solvente influencia positivamente sobre a mudança das condições locais de crescimento individual dos cristais. Este fato pode ser justificado pela diminuição da quantidade de inclusões nos diamantes, e o aumento do número de cristais no produto da síntese com baixo teor de inclusões.

Até o momento, as características magnéticas, como critério de qualidade dos diamantes obtidos via altas pressões e altas temperaturas, não obtiveram uma aplicação muito ampla. De qualquer forma, é racional avaliá-los através da correlação entre tais características e as propriedades de resistência mecânica.

Um método simples para esta avaliação é o aquecimento dos cristais até a temperatura de 1.200° C por 15 minutos, em uma atmosfera de hidrogênio.⁽¹⁰⁾

O estudo da correlação J_S/χ_n , e do coeficiente de diminuição da resistência dos diamantes após tratamento térmico, K_d , mostrou que a resistência mecânica é diferente para diamantes obtidos pelos diversos esquemas de arranjo da célula reativa (Figura 3). O arranjo “d” produziu as amostras com menor quantidade de inclusões e melhores propriedades mecânicas.

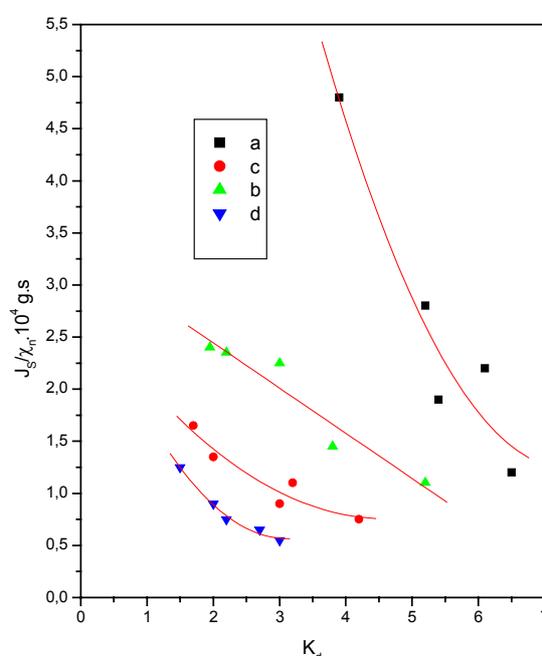


Figura 3. Correlação entre J_S/χ_n e coeficiente de diminuição da resistência dos diamantes após o tratamento térmico: ■ - amostras obtidas pelo arranjo “a” da célula reativa; ▲ - arranjo “b”; ◆ – arranjo “c”; ▼ – arranjo “d”.

Portanto, a diferença em condições locais de crescimento dos cristais é provocada pelo esquema do arranjo e leva à mudança do grau de ordenação da liga catalisadora solvente que está presente nos diamantes como inclusão.

4 CONCLUSÕES

- Foram estudadas as conseqüências da síntese de diamantes em quatro arranjos da célula reativa da cápsula deformável do dispositivo de alta pressão e alta temperatura tipo bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm: mistura homogênea de grafite e partículas da liga $Ni_{60}Mn_{40}$; camadas alternadas de grafite e liga catalisadora; mistura homogênea e camadas alternadas em aquecedor tubular de grafite;

- A avaliação da quantidade de inclusões foi feita pelo método de análise magnética fracional;
- Os melhores resultados do ponto de vista da diminuição das inclusões nos cristais de diamante foram obtidos usando o arranjo da célula reativa com camadas alternadas de grafite e liga solvente catalisadora, encaixadas no forno de grafite tubular;
- As características magnéticas como avaliadoras das inclusões nos cristais podem servir como critério de qualidade de diamantes do ponto de vista da resistência mecânica.

REFERÊNCIAS

- 1 SKURY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S., MONTEIRO, S.N. A parametric relationship for synthesized diamond powder. **Diamond & Related Materials**, 2006, n. 15, p. 61-66.
- 2 BOGATYREVA, G.P., KRUK, V.B., NEVSTRUEV, G.F. A influência da concentração de níquel na liga Ni-Mn-C sobre algumas propriedades físico-mecânicas dos diamantes sintéticos. **Journal of Synthetic Diamond**, 1976, n. 3, p. 12-14.
- 3 BEZRUKOV, G.N., et al. Synthetic Diamond. Moscou: Ed. Nedra, 1979, p. 119.
- 4 CHEPURNOV, A.I., FEDOROV, I.I., SONIN, V.M. Experimental modelling of the diamond formation processes. Novosibirsk: Siberian Branch RAS, 1997, p. 192.
- 5 Patente da Ucrânia n° 5087, ICL Bo1j 3/06. High pressure device. Prikhna, A.I.; Borimsky, A.I.; Nagorny, P.A. Publ. 28.12.94, bul. n° 7-10.
- 6 VIANNA, W.S., BOBROVNITCHII, G.S. Optimization of the process of industrial diamond synthesis. In: 6th World Congress of Structural and Multidisciplinary Optimization, Rio de Janeiro, 2005, v. 1, p. 117-121.
- 7 BOGATYREVA, G.P., et al. Estudo da microestrutura dos aglomerados do sistema "grafite - liga NiMn - diamante". **Journal of Superhard Materials**, 1994, n. 2, p. 15-19.
- 8 VORONIN, G.A., MALHEV, V.I., NEVSTRUEV, G.F. A influência das inclusões sobre a resistência dos diamantes sintéticos sob altas temperaturas. **Journal of Superhard Materials**, 1984, n. 2, p. 33-37.
- 9 GARGIN, V.G. A influência da durabilidade do aquecimento sobre a resistência dos diamantes sintéticos. **Journal of Superhard Materials**, 1980, n. 6, p. 23-25.
- 10 SHULZHENKO, A.A., VARGA, L., HIDASI, B. Strength and thermal resistance of synthetic diamonds. **Refractory Metals and Hard Materials**, 1992, 11, p. 285-294.