

METODOLOGIA PARA MEDIÇÃO DA TEMPERATURA NOS DISPOSITIVOS DE ALTA PRESSÃO COM GRANDE VOLUME USADOS NA SÍNTESE DOS DIAMANTES ⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovitchii⁽²⁾
William da Silva Vianna⁽³⁾

Resumo

Durante a síntese dos diamantes são aplicadas as altas pressões (até 8 GPa) e temperaturas elevadas (até 1800 °C) nos chamados dispositivos de alta pressão (DAP). O rendimento do processo depende dos valores exatos da pressão e principalmente temperatura. A medição da temperatura com utilização do termopar é um processo bastante complicado e não pode ser aplicado em todas as operações para obtenção dos diamantes. Por isso, utiliza-se a calibração do DAP em função dos valores de corrente elétrica de aquecimento, $T=f(I)$. Para geração de alta pressão no dispositivo, ao nível citado, usa-se o meio comprimível sólido em forma de cápsula deformável feito de calcita ou outro material com propriedades semelhante que possibilite a formação da gaxeta. O fluxo do meio comprimível que ocorre durante a formação da gaxeta provoca a ruptura dos fios do termopar. Com a utilização da câmara de compressão de grande volume, o risco de ruptura aumenta devido ao aumento das deformações. O objetivo do presente trabalho foi elaborar uma metodologia para medir, corrigir e definir a curva de calibração de temperatura utilizando DAP tipo bigorna com concavidade central de grande volume. Além da proteção da junta quente e parte central do termopar feita por tubo isolante de Al_2O_3 , foi utilizada uma camisa de NaCl. O registro do sinal foi realizado por um sistema de supervisão controle e aquisição de dados (SCADA) desenvolvido, entre outros, para este fim. Foi confirmada a influência da alta pressão sobre o valor medido da temperatura. Esta metodologia foi utilizada com sucesso para determinar um dos parâmetros mais importantes para o aumento da produtividade do processo de síntese.

Palavras-chave: Temperatura; Alta pressão; Diamantes; SCADA.

¹ 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia - 25 a 28 de junho de 2005 em Belo Horizonte

² Eng. Mecânico. PhD. Professor Titular LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28025-630. E-mail: guerold@uenf.br

³ MSc. Professor CEFET Campos. Rua Dr. Siqueira 273. Pq. Dom Bosco. Campos dos Goytacazes – RJ. CEP 28030-130. E-mail: wvianna@cefetcampos.br

1 INTRODUÇÃO

A obtenção dos diamantes sintéticos e outros materiais superduros envolve em larga escala a técnica de alta pressão e alta temperatura. Atualmente as pressões utilizadas são da ordem de 4,0 a 8,0 GPa e as temperaturas chegam até 1.800 °C (Bundy, 1995). A geração da alta pressão é feita com uso dos dispositivos de alta pressão (DAP) que utilizam como meio comprimível material sólido com propriedades termo e eletro resistentes. O DAP, em conjunto com a prensa, promovem a diminuição do volume da câmara de compressão, dessa forma comprimido o corpo sólido (cápsula ou container). Entre as partes móveis do DAP é formada a gaxeta que desempenha o papel de vedação da câmara de compressão (Spain, 1977).

Não existem métodos diretos para medir, durante a síntese, os parâmetros pressão (P_2) e temperatura (T) na câmara de compressão. Nesse caso utiliza-se método indireto por meio da calibração do DAP em conjunto com cápsula e prensa (Walter, et al, 1995). A calibração da pressão é realizada com metais calibrantes (Strong, 1989).

Diversos pesquisadores (Walter, et al, 1995, Kindlein, et al, 1995, Strong, 1989 e 1961, Bundy, 1966, Kanneman, et al, 1966) desenvolveram métodos e técnicas para a calibração da temperatura utilizando como sensores termopares ou metais com ponto de fusão conhecido. Estes valores de temperatura são relacionados com a corrente, tensão ou potência elétrica para construção da curva de calibração da temperatura.

Para determinação da temperatura do aquecimento da mistura reativa tipicamente utilizam-se termopares de cromel-alumel e platina-platina/ródio. Segundo Kanneman e Strong (1966), devido á variação da força eletromotriz térmica do sistema submetido a altas pressões, pode apresentar incertezas da medida de temperatura de 2% para o cromel-alumel e de até 5% para o platina-platina/ródio. Outros problemas ocorrem na determinação da temperatura em câmaras para síntese de materiais superduros e são eles: a não homogeneidade da distribuição do calor; a introdução do termopar no volume da reação promovendo perdas de calor por suas hastes; extrusão das gaxetas durante o processamento da amostra, muitas vezes ocasiona, devido ao grande fluxo do material, o rompimento do termopar. Alguns trabalhos relata-se que os termopares romperam-se antes de atingir a pressão de 4,0 GPa. As dificuldades crescem com o aumento do volume da câmara de compressão.

Entretanto é importante que a medição da temperatura seja realizada com pressões o mais próximo possível das pressões de trabalho, a fim de minimizar os erros de medida devido à diferença da força eletro-motriz térmica entre a pressão de síntese e a pressão de calibração. Estas pressões são elevadas e por muitas vezes, mesmo que não ocorra fluxo de material em uma direção preferencial, acontece o rompimento do termopar e/ou contato do mesmo com a bigorna inutilizando o teste de calibração (Kindlein, 1995).

Uma vez resolvidos os detalhes de montagem do termopar no interior da célula de reação, aplica-se a pressão até o patamar desejado, controlando-se a ocorrência de curto-circuito entre os fios do termopar e a câmara de alta pressão por intermédio de um ohmímetro. A resistência deve ser alta (maior que 20 k Ω). O equipamento de leitura pode ser danificado caso ocorra contato elétrico entre o termopar e a câmara de aquecimento. Ocorrendo um bom isolamento entre os fios do termopar e a bigorna, procede-se a calibração, que consiste em submeter à

célula a diferentes voltagens de valores crescentes, relacionando-se à potência correspondente (W) com a resposta do termopar em mV (Kindlein, 1995).

De posse desses dados medidos e registrados, levanta-se a curva de calibração da temperatura em função da corrente, tensão ou potência elétricas.

Em níveis de pressão diferentes, a resistência elétrica e condutividade térmica da célula reativa variam. Isto ocorre devido às mudanças macroestruturais que se fazem presentes, como: a redução da porosidade para um aumento da pressão. Nos trabalhos de Levitas, et al (1989) e Kindlein (1995) os resultados mostram que o aumento da pressão no interior da câmara de compressão faz-se necessário uma maior potência para a obtenção da mesma temperatura interna na célula de reação.

A partir das curvas de calibração é possível estimar e corrigir o valor de temperatura em função da pressão existente no interior do DAP. Dessa forma, possibilitando o controle dos parâmetros (P e T) dentro da região necessária para a transformação da grafite em diamante durante o decorrer da síntese. Entretanto esses valores são pontuais, pois existem gradientes de temperatura no interior da câmara de compressão do DAP. Esses gradientes são gerados devido à grande perda de calor por condução térmica (Kindlein, et al, 1996, Samoylovitch e Sanjerlinskii 1987, Novikov e Levitas, 1983).

No trabalho de Abreu (2001) foi utilizada simulação computacional para avaliar a distribuição da temperatura durante a síntese de diamante sintético usando camadas alternadas de grafite e liga solvente/catalisadora (Ni-Mn). Na simulação foi considerada a presença do condutor de grafite e tampas isolantes elétricas e térmicas. Conforme pode ser observado na Figura 1, os resultados indicam que a região de maior temperatura esta concentrada na área de contato elétrico entre o condutor de grafite e a bigorna. Mas a temperatura no centro corresponde às medições feitas com utilização do termopar, justificadas pela síntese dos diamantes e morfologia dos cristais.

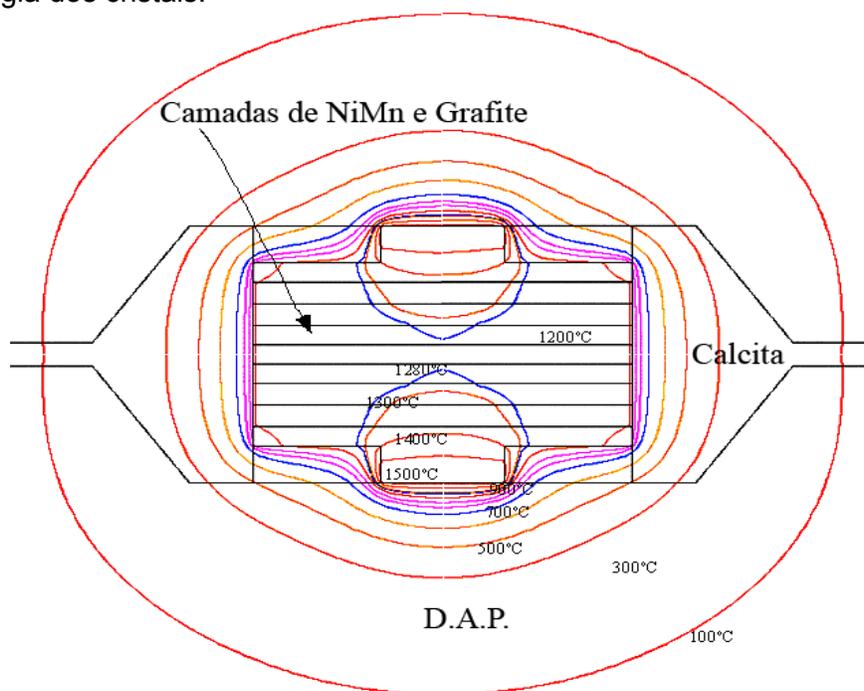


Figura 1. Perfil do gradiente de temperatura para aquecimento direto e camadas alternadas. Dimensões: diâmetro 10 mm; altura = 3,4 mm. Tempo = 11,93 min (Abreu, 2001).

Comparando os resultados de Abreu (2001) e Samoylovitch (1987), pode-se concluir que as tampas isolantes podem diminuir o gradiente de temperatura na célula reativa.

Desta forma, pode-se afirmar que a curva de calibração de temperatura apenas apresenta valores próximos do real, porém esses gradientes devem ser considerados.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver técnica experimental de calibração de temperatura para DAP tipo bigorna com concavidade que possui volume útil inicial para a mistura reativa de 17 cm³ (no presente trabalho, este volume foi um cilindro de 24 mm de altura por 30 mm de diâmetro). Esta técnica deve garantir a integridade dos fios do termopar na pressão de medição.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Os seguintes materiais e equipamentos básicos foram utilizados para construir a curva de calibração de temperatura: DAP tipo bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm feito de aço rápido; cápsulas deformáveis com mistura reativa homogênea contendo grafite e liga (Ni_{42%} + Mn_{58%} em peso) e dimensões 30 mm de diâmetro e 30 mm de altura; fios de termopar cromel e alumel de 0,5 mm; NaCl; tubo de alumina (Al₂O₃) com diâmetro externo 2,0 mm e interno 0,5 mm; milivoltímetro e termômetro digital com certificados de calibração emitidos pela Rede Brasileira de Calibração (RBC); tabela de geração de milivoltagem para o termopar tipo K; mufla com temperatura até 1200°C; prensa hidráulica industrial de força 2500 Ton, instalada na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) e sistema SCADA projetado e implementado para referida prensa.

Os seguintes procedimentos básicos foram executados: calibração do termopar tipo K; montagem do termopar nas cápsulas deformáveis, experimentos, análise dos dados, construção da curva de calibração.

CALIBRAÇÃO DO TERMOPAR

Na calibração do termopar foram utilizados três termopares com junta quentes soldada, três com junta quente apoiada e dois termopares calibrados. Utilizando a mufla os termopares foram submetidos a temperaturas entre 26 e 1000 °C com incrementos de 100 °C. Após estabilização da temperatura em cada ponto os valores de milivoltagem e temperatura foram anotados.

MONTAGEM DO TERMOPAR NA CÁPSULA

A montagem do termopar na cápsula deformável com a utilização de técnicas já aprovadas não foi possível atingir pressões elevadas durante a medição da temperatura. Os fios do termopar romperam-se devido à quebra do tubo isolante ou devido a grandes alongamentos provocados pelo fluxo do material da cápsula durante na formação da gaxeta. Para eliminar o rompimento do termopar foi utilizada uma camisa de NaCl em todo o diâmetro inicial da cápsula, que garantiu redução no atrito entre os meio comprimíveis, tubo isolante e fios do termopar. A Figura 2 apresenta o novo esquema de montagem do termopar na cápsula deformável com tubo isolante de diâmetro externo de 2 mm. As operações de montagem foram: furação da cápsula montada com mistura reativa utilizando broca de diâmetro 2,8 mm; preparação da junta quente do termopar; instalação de ambos os fios do termopar no interior do tubo isolante; instalação do termopar isolado no interior da cápsula; enchimento do espaço vazio entre tubo, fio e cápsula com NaCl com

utilização de vibração; fechamento dos orifícios da cápsula com massa plástica, testes de continuidade.

Na preparação da junta quente do termopar as extremidades dos fios foram lixadas até a obtenção de uma superfície de aproximadamente 8 mm, estas foram sobrepostas e inseridas no interior do isolante de cerâmica feito de Al_2O_3 . Com esta montagem, observou-se que existe a possibilidade de escorregamento das duas superfícies sem perda de contato da junta quente. Entretanto isto não foi possível nas juntas quentes soldadas, pois quando submetidas à tração romperam inutilizando o experimento.

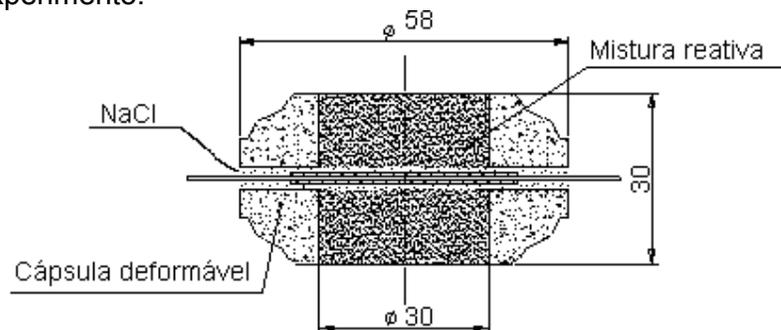


Figura 2. Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.

MEDIÇÃO DA TEMPERATURA

O sistema SCADA foi utilizado para registrar e gerar arquivos no formato ASCII que armazenem o registro em tempo real dos parâmetros do processo, desta forma permitindo uma análise posterior com utilização de software de tratamento matemático. A faixa do sinal medido pelo termopar convertida em 2^{15} bits permitindo uma sensibilidade menor que $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os registros dos parâmetros correntes e temperatura foram realizados simultaneamente em diferentes níveis de corrente para três amostras diferentes em níveis de pressão de 20, 30 e 40 MPa no cilindro principal. Os registros dos sinais foram feitos da seguinte maneira. Incrementos em degraus dos valores de corrente em patamares pré-determinados, mantendo-a estes valores de corrente até a obtenção da estabilidade do sinal da temperatura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os testes para calibração dos termopares, com os valores médios de milivoltagem dos três termopares para cada montagem, foram calculados os percentuais de desvios em relação ao termopar calibrado.

A Figura 3 apresenta as curvas do percentual de desvio dos termopares com junta quente soldada e apoiada em relação ao termopar calibrado.

Na Figura 3 observa-se que acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ os termopares apresentam um desvio negativo do valor da milivoltagem gerada. O termopar com junta quente apoiada apresentou um desvio menor do que o termopar com junta quente soldada podendo chegar a 3 % de desvio a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, logo causando um erro de aproximadamente $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir destas curvas foram determinadas as equações de correção da milivoltagem dos termopares que foram utilizados na etapa de calibração da temperatura. Estas equações do desvio (Figura 3) foram utilizadas para correção dos dados do registro da temperatura, logo reduzindo o erro de leitura gerado pelas impurezas ou diferenças na liga dos termopares utilizados.

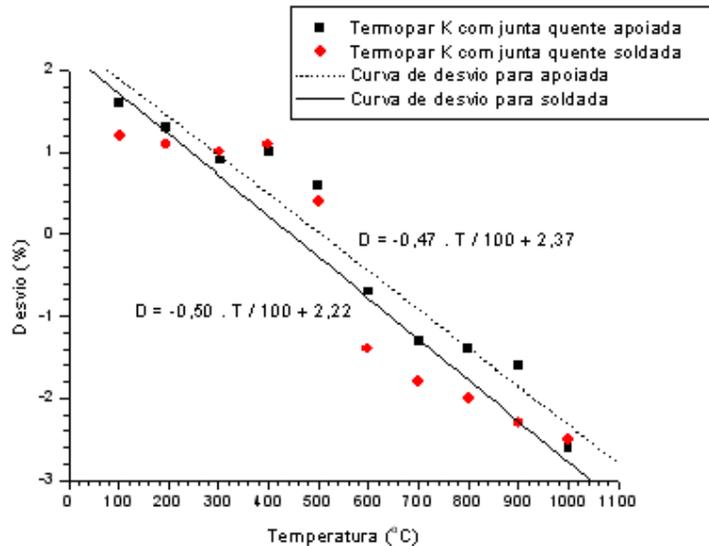


Figura 3. Percentual de desvio dos termopares e equações do percentual de desvio em relação ao termopar calibrado.

Após montagem e ensaios, foram obtidos gráficos dos registros da temperatura e corrente elétrica de aquecimento. O gráfico da Figura 4 foi construído a partir dos registros do sistema SCADA para pressão de 40 MPa no cilindro principal da prensa. Pode-se verificar que existe um tempo médio de três minutos para a estabilidade da temperatura. Após, tem-se um valor médio da temperatura que foi utilizado para a determinação da curva de calibração da temperatura. Todos os gráficos obtidos para diferentes níveis pressões têm aspecto semelhante.

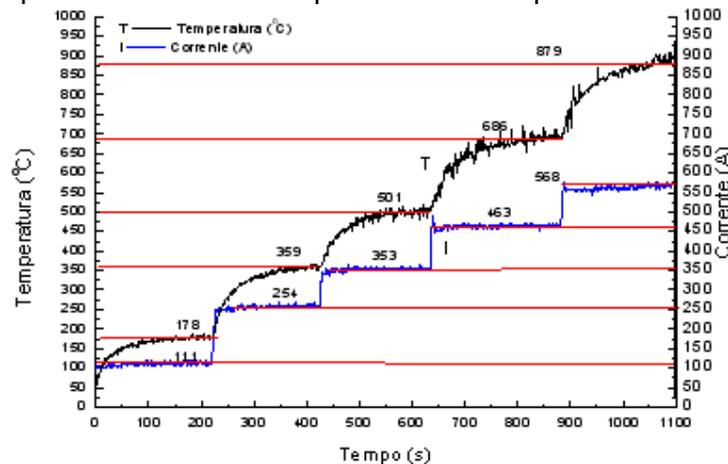


Figura 4. Gráfico de registro da temperatura e da corrente em função do tempo.

Durante os ensaios observou-se que o NaCl funcionou como apoio para o tubo isolante de Al_2O_3 evitando que o mesmo se rompesse, desta forma impedindo o curto circuito do termopar com a bigorna. Também foi observado que o NaCl depositado na região do furo do anel de calcita funcionou como lubrificante, desta forma reduzindo a possibilidade de ruptura devido à tração.

Após aquecimento, foi observada carbonização na região próxima a mistura reativa. A carbonização desta região pode gerar curto circuito do termopar em relação à bigorna, para evitar esse fato o comprimento do isolante de Al_2O_3 foi aumentado para garantir a isolação elétrica do termopar.

Os métodos utilizados possibilitaram executar a medida da temperatura em dispositivos de alta pressão com grande volume da câmara de compressão. Foi registrado que durante 22 experimentos o fio do termopar rompeu apenas uma vez.

O objetivo da calibração da temperatura foi relacionar a corrente elétrica de aquecimento com a temperatura atingida na interior da cápsula deformável, possibilitando assim, o uso do parâmetro corrente no controle da temperatura em operações para obtenção dos diamantes sintéticos.

Na figura 5 são apresentadas as curvas de calibração de temperatura para diferentes níveis de pressão. As curvas foram obtidas usando métodos estatísticos que envolveram três diferentes amostras e três pontos de temperatura para cada curva. As medições de temperatura foram corrigidas utilizando as equações de correção determinadas na etapa de calibração dos termopares. Além disso, com auxílio dos dados de Kanneman, et al, (1966) cada valor de temperatura foi corrigido em função da pressão aplicada.

As curvas mostram que em três diferentes níveis de pressão hidráulica existe uma mudança na inclinação das curvas de calibração. Logo este parâmetro deve ser considerado para a correção no ajuste da temperatura durante o processo de síntese. Este fato se explica devido à redução da porosidade da mistura reativa ocasionando aumento na condutividade elétrica e térmica da mistura reativa. Estas duas correções não foram citadas no trabalho de Kindlein (1995).

Com base nos coeficientes de inclinação encontrados a partir das curvas de calibração de temperatura a níveis de pressão de 20, 30 e 40 MPa, foi determinada a equação que define a inclinação da curva em função da pressão hidráulica aplicada sobre a amostra.

A partir da equação foi feita uma projeção para a pressão de 100 MPa.

$$y = -0,095 \cdot \ln(x) + 1,837$$

Onde: y - coeficiente de inclinação; x - pressão em MPa

Com base nestes resultados, foi construída a curva de calibração de temperatura em função da corrente elétrica para pressão de 100 MPa no cilindro principal da prensa (Figura 5), valor médio o qual a síntese foi realizada.

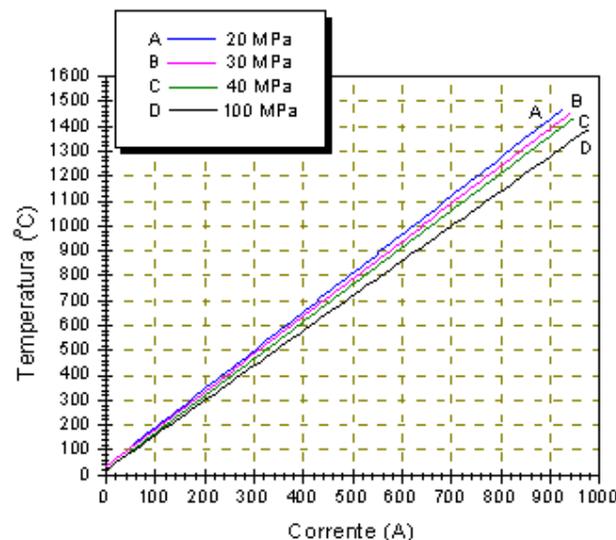


Figura 5. Curvas de calibração de temperatura para níveis de pressão de 20, 30, 40 e 100 MPa.

4 CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma técnica para medição da temperatura nos dispositivos de alta pressão com grande volume da câmara de compressão usados para obtenção dos diamantes sintéticos.

Foram apresentados dados que justificam a necessidade da calibração prévias dos termopares utilizados nos ensaios.

Foram confirmados os dados da literatura em relação à dependência do valor da temperatura medida em relação à pressão. Isto possibilitou construir a curva de calibração de temperatura $T=f(P)$ na pressão necessária para a transformação da grafite em diamante.

Foi notado que sob aquecimento ocorre carbonização da cápsula deformável na região próxima a mistura reativa. Desta forma aumentando a área de possível passagem de corrente elétrica.

Os resultados experimentais da medição e calibração da temperatura mostraram que existem grandes dificuldades na instalação do termopar na cápsula deformável. Após diversas tentativas foi desenvolvido um método para instalação do termopar usando como camisa de proteção do termopar com NaCl.

O sistema de calibração aqui demonstrado está sendo utilizado na obtenção de diamantes no Laboratório de Materiais Avançados do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Agradecimentos

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUNDY, F.P. "The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon". *Materials Resource Sympy Proc.*, V. 383, p. 3. 1995.
2. SPAIN I. L. Ultrahigh Pressure Apparatus and Technology. In: Ian L. Spain and Pac Paauwe, *High Pressure Technology – Equipament Design, Materials, and Properties*, Marcel Dekker, USA, v. 1, p. 395 – 419, 1977.
3. WALTER M. J., THIBAUT Y., WEI K., LUTH R. W. Characterizing Experimental Pressure and Temperature Conditions in Multi-Anvil Apparatus, *Canadian Journal Physics*, 73: 273 – 286, 1995.
4. STRONG H. M. Early Diamond Making at general Electric, *AM. Journal Physical*, E.U.A., v. 9, n. 57, p. 794-802, 1989.
5. KINDLEIN, W. J., CASANOVA, C. A. M., THUM, R. L. & JORNADA, J. A. H. Calibração de temperatura sob alta pressão em câmara para síntese de materiais superduros, *Anais do 12^o CBCIMAT, Águas de Lindóia – SP*, pp. 1121-1124, 1995.
6. BUNDY F. P. Effect of Pressure Dependence of EMF of Thermocoupler, *Journal Appl. Physical*, v. 2, n. 37, p. 612-614, 1966.
7. KANNEMAN R. E., STRONG H. M. Pressure dependence of the thermocouples, *Journal Application Physical*, v. 37, n. 2, p. 212-214, 1966.
8. STRONG, H. M. High temperature methods at high pressure, *General Eletric Reserch Laboratory*, p. 93-117, 1961.
9. LEVITAS, V. I., IDESMAN, A. V., LESHCHUK, A. A. & POLOTNYAK, S. B. Numerical Modeling of Thermomechanical Processes in High Pressure Apparatus Applied to Superhard Materials Synthesis., *Institute for Superhard Materials, UkrSSR Academy os Sciences Kiev, USSR*, pp. 38 – 40, 1989.

10. KINDLEIN, W. J., BALZARETTI, N. M., JORNADA, J. A. H. Obtenção e caracterização de diamantes sintéticos monocristalinos de alta qualidade por altas pressões. 51º Congresso Anual da ABM, Porto Alegre – RS, n. 5, p. 339-346, 1996.
11. SAMOYLOVITCH, M. I., SANJERLINSKII, N. G. As particularidades da transição direta do grafite em diamante e a cristalização da diamante de solução supersaturada do carbono. Síntese dos minerais. Ed. Nedra, Moscou, v. 1, p. 301-316, 1987.
12. NOVIKOV, N. V., LEVITAS, V. I. Modelamento do campos elétrico, da temperatura e termotensões em DAP pelo modelo de elementos finitos. Journal Super Hard Materials, n. 3, p. 3-8, 1983.
13. ABREU, A. M. M., (2001). Aplicação da simulação computacional para avaliação da temperatura durante a síntese de diamante sintético usando camadas alternadas de grafite e metal solvente/catalisador. Dissertação de mestrado. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes. Brasil, c. 4.

METHODOLOGY FOR MENSURATION OF THE TEMPERATURE IN THE DEVICES OF HIGH PRESSURE WITH GREAT VOLUME USED IN THE SYNTHESIS OF THE DIAMONDS ⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovitchii⁽²⁾
William of Silva Vianna⁽³⁾

Abstract

During the synthesis of the diamonds they are applied the high pressures (up to 8 GPa) and high temperatures (up to 1800 °C) called us devices of high pressure. The revenue of the process depends on the exact values of the pressure and mainly temperature. The mensuration of the temperature with use of the thermocoupler is a quite complicated process and it cannot be applied in all the operations for obtaining of the diamonds. That, the calibration of the device of high pressure is used (DAP) in function of the values of electric current of heating, $T=f(I)$. Para generation of high pressure in the device, at the mentioned level, uses the half solid compress in form of capsule deformable calcite fact or other material with properties fellow creature that facilitates the formation of the gask. The flow of the half compressible that happens during the formation of the gask provokes the rupture of the threads of the thermocoupler. With the use of the camera of compression of great volume, the rupture risk increases due to the increase of the deformations. The objective of the present work went elaborate a methodology to measure, to correct and to define the curve of temperature calibration using DAP type anvil with central concavity of great volume. Besides the protection of the hot committee and it leaves central of the thermocoupler done by insulating tube of Al_2O_3 , a shirt of NaCl it was used. The registration of the sign was accomplished by a supervision system it controls and acquisition of data (SCADA) developed, among other, for this end. The influence of the high pressure was confirmed on the measured value of the temperature. This methodology was used with success to determine one of the most important parameters for the increase of the productivity of the synthesis process.

Key-words: Temperature; High pressure; Diamonds; SCADA.

¹ 60° Annual Congress of the Brazilian Association of Metalurgia - 25 to June 28, 2005 in Belo Horizonte

² Eng. Mechanic. PhD. Titular Teacher LAMAV/CCT/UENF. Av. Alberto Lamego 2000. Horto. Campos of Goytacazes - RJ. ZIP CODE 28025-630. E-mail: guerold@uenf.br

³ MSc. Teacher CEFET Campos. Street Dr. Siqueira 273. Pq. Talent Bosco. Campos of Goytacazes - RJ. ZIP CODE 28030-130. E-mail: wvianna@cefetcampos.br