

NOVA LIGA SOLVENTE PARA A SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Mg-Ni-C⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovnitchii ⁽²⁾

Aleksander Sergueevitch Osipov ⁽³⁾

Apóstolos Jean Sideris Jr. ⁽⁴⁾

Resumo

Os estudos envolvendo a síntese de diamantes com propriedades semicondutoras requerem o uso de ligas à base de magnésio. Ligas do sistema Mg-Ni foram obtidas sob altas pressões de 1GPa, altas temperaturas acima de 1577K em processos com duração de 5 minutos. Um exame microestrutural dessas ligas confirmou que foram obtidas uma liga com a composição básica MgNi₂ e outra com 0,23at%Mg+0,77at%Ni. As fases identificadas na obtenção de ligas Mg-Ni sob alta pressão, confirmaram a efetividade da interação do componente inicial e sugeriram que o processo de cristalização ocorreu sob alta velocidade.

Palavras-chave: Alta pressão; Ligas; Síntese; Diamantes.

¹ 60º Congresso Anual - Internacional da ABM, Belo Horizonte – MG, 25 a 28 de Julho de 2005.

² Prof. Titular do Setor de Materiais Superduros, do Laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Estadual Norte Fluminense.

³ Físico PHD. Instituto de Materiais Superduros da AN – Ucrânia. Autozavodskaia, 2, Kiev, Ucrânia. E-mail: oas@i.com.ua.

⁴ Mestrando em Engenharia de Ciências dos Materiais no Setor de Materiais Superduros, Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual Norte Fluminense.

1 INTRODUÇÃO

O pó de diamante comercializado atualmente é produzido pelo método de alta pressão e alta temperatura na presença de ligas solventes de carbono (Sugano et al., 1996). O grafite é dissolvido no metal solvente para reduzir a energia de transformação do mesmo em diamante a valores próximos do equilíbrio termodinâmico. O grupo VIII dos metais de transição, junto com Mn, Cr e Ti, têm sido usados como solventes de carbono em suas formas elementares ou em ligas (Iizuka et al., 1996). As ligas mais utilizadas na produção de pó de diamante são Ni-Fe, Ni-Mn e Co-Fe, produzidas pelo aquecimento de metais até o ponto de fusão. O uso dessas ligas permite que a síntese seja realizada sob pressões iniciais de 4,5 GPa e temperatura de 1500 K. Entretanto, os diamantes obtidos com o uso desses sistemas são caracterizados por uma significativa quantidade de inclusões.

A procura por novos catalisadores que permitem obter cristais com qualidade aperfeiçoada, conduz a estudos de processos de síntese usando catalisadores elementares, e, resultados muito interessantes tem sido alcançados com Mg. Tem sido estabelecido que sob altas pressões e altas temperaturas, o Mg é um bom absorvente de nitrogênio. Os diamantes obtidos na presença do Mg tem apresentado propriedades semicondutoras (Shulzhenko et al., 1988). Entretanto, em adição à sua instabilidade, a síntese ocorre somente quando a pressão e a temperatura na célula reativa têm valores relativamente altos, acima de 7,0 GPa e 2000 K. Assim, devido à qualidade dos cristais obtidos, o desenvolvimento dos estudos relacionados à aplicação de ligas de Mg com outros metais e principalmente com Ni para a síntese de diamantes, é altamente relevante do ponto de vista tecnológico e científico. Contudo, ligas de Mg não são facilmente produzidas sob pressão atmosférica. Elas não podem ser produzidas na presença de oxigênio devido à alta reatividade do Mg com o oxigênio. Sob vácuo, ou em fornos com atmosfera inerte, há uma forte precipitação do Mg nos elementos aquecedores.

Altas pressões têm sido aplicadas na produção de algumas ligas. He D. (2001), discutem os resultados de um processo de cristalização de ligas de Al-Mn. Foi notado que, em adição à mudança estrutural, novas fases “baro-inversíveis” aparecem durante a cristalização do fundido sob condições de alta pressão. (Berlonis et al., 2001), por outro lado, apresentam resultados da produção de ligas de Mg-Ni e Mg-Fe pelo método de moinho de bolas de alta energia. Sob condições de alta pressão e alta temperatura, a fase Mg_2Ni foi encontrada para mostrar uma alta afinidade pela água (Chen et al., 2002). Em pesquisas envolvendo a busca por novos materiais para preparação de eletrodos de Mg-Ni, foi encontrado que o magnésio existe na superfície como um óxido, enquanto o níquel existe no estado metálico (Iwakura et al., 1999).

O bem conhecido diagrama de estado do sistema Mg-Ni sob pressão atmosférica (Feufel et al. 1995), é caracterizado pela presença das fases intermetálicas Mg_2Ni e $MgNi_2$ e a presença de duas fases eutéticas e uma peritética. Por outro lado, a influência da alta pressão nesse diagrama não é conhecida. Apenas poucos dados estão disponíveis sobre a variação da temperatura de fusão do Ni e Mg em função do aumento de pressão.

O presente estudo, portanto, aponta para a investigação do processo de fusão do sistema Mg-Ni sob condições de alta pressão, para produzir ligas de Mg-Ni com composições pré-determinadas para aplicação subsequente em processos de síntese de diamante. É esperado que sob compressão hidrostática, os componentes

do sistema interajam completamente sem contato com o oxigênio, e que a difusão dos átomos de magnésio no estado gasoso seja inibida.

2 PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais empregados foram Ni e Mg em pó (pureza acima de 99,9%) com um tamanho de grão de 50 μm a 100 μm . Misturas estequiométricas das ligas intermetálicas foram preparadas sob pressão atmosférica, por exemplo, 0,667at%Mg+0,333at%Ni; 0,333at%Mg+0,667at%Ni e 0,23at%Mg+0,77at%Ni.

As misturas foram então compactadas em forma de disco com diâmetro de 26 mm e altura de 10 mm que foram colocados dentro de cápsulas deformáveis junto com aquecedores em forma de bucha, dois discos de grafite e duas tampas isolantes. Cada conjunto foi instalado num dispositivo tipo bigorna em alta pressão com concavidade de 55 mm de diâmetro (Novikov et al., 1982). A temperatura e a pressão dentro da região de reação foram medidas seguindo os métodos descritos na literatura especializada (Spain et al., 1977) e (Getting et al., 1970). A Figura 1 representa a secção diametral da montagem da célula de alta pressão usada na produção das ligas Mg-Ni sob condições de alta pressão e alta temperatura.

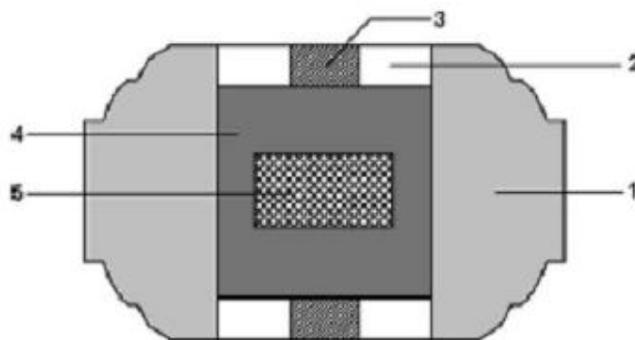


Figura 1. Célula de alta pressão: (1) cápsula de calcita; (2) anel isolante; (3) disco de grafite; (4) pó de grafite; (5) mistura reativa.

Baseado nas concentrações de Ni e Mg mencionadas acima e considerando que a razão $\partial T_m/\partial P$ é igual a 70K/GPa para o Mg e 33 K/GPa para o Ni, foi determinado que a temperatura de aquecimento da mistura não deveria exceder 1600K para assegurar a fusão dos componentes da mistura. Tal valor de temperatura foi fornecido na célula de alta pressão. Devido à natureza exploratória desse trabalho ficou decidido executar todos os experimentos sob uma pressão de 1GPa. O tempo de tratamento das amostras foi de 5 min e a taxa de aquecimento e resfriamento foi mantida na faixa de 20 K/s a 30 K/s. No final de cada tratamento o dispositivo foi desmontado e as amostras removidas. As superfícies das amostras foram polidas com auxílio de lixas. As amostras foram então preparadas para análise com microscópio óptico por ataque químico com uma solução aquosa de H_2SO_4 .

As microestruturas foram avaliadas usando um microscópio óptico Neophot e as fases foram identificadas por análise de difração de raios x usando radiação K_{α} de Cu. Depois, as amostras de ligas do sistema Mg-Ni foram moídas em partículas de tamanho de 0,5 mm a 1,5 mm. Então essas partículas foram usadas na investigação

da cristalização espontânea possível do diamante do sistema Mg-Ni-C em condições de alta pressão e alta temperatura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fases identificadas nas ligas de Mg-Ni obtidas sob alta pressão confirmaram a efetividade da interação dos componentes iniciais, sugerindo que o processo de cristalização ocorreu em alta velocidade. A Figura 2 mostra um difractograma da liga obtida de composição 0,667at.%Mg + 0,333at.%Ni, mostrando as fases Mg_2Ni , $MgNi_2$ e Mg. A análise qualitativa do difractograma (Figura 2) indicou que os constituintes Mg e Mg_2Ni foram praticamente idênticos. A análise de difração de raios x das ligas obtidas da mistura de 0,333at.%Mg + 0,677at.%Ni (Figura 3) confirmou a formação de fases de $MgNi_2$ e Mg_2Ni , mas não identificou a presença de Mg ou Ni. A base da liga é composta de $MgNi_2$ intermetálico. Os mesmos poucos constituintes da fase Mg_2Ni foram detectados na liga obtida.

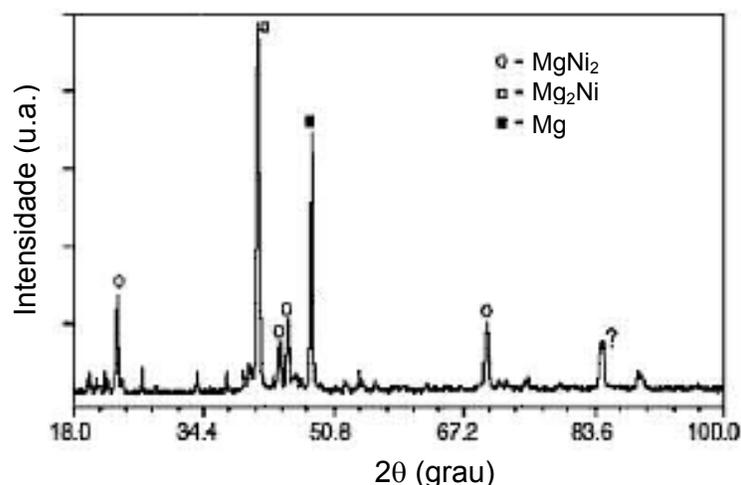


Figura 2. Difractograma de amostras com composição de 0,667at.%Mg + 0,333at.%Ni.

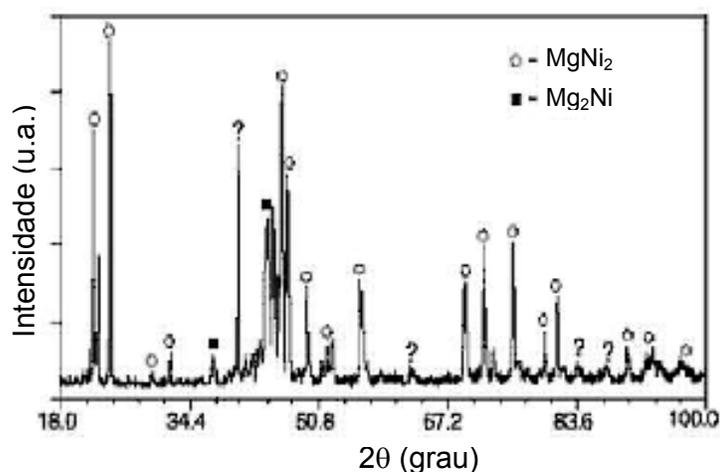


Figura 3. Difractograma de amostras com composição de 0,333at.%Mg + 0,677at.%Ni.

A Figura 4 mostra um difractograma das amostras obtidas da liga de 0,23at.%Mg + 0,77at.%Ni, correspondendo a uma composição eutética desse sistema sob pressão ambiente e uma temperatura de cristalização de 1418 K.

Quatro fases foram identificadas: Mg, Ni, MgNi₂ e Mg₂Ni, entretanto alguns dos picos não puderam ser identificados porque eles podem corresponder a fases de alta pressão “baro-inversível”. A caracterização desses picos, como também a identificação de novas fases formadas, ficam fora do alcance da investigação presente.

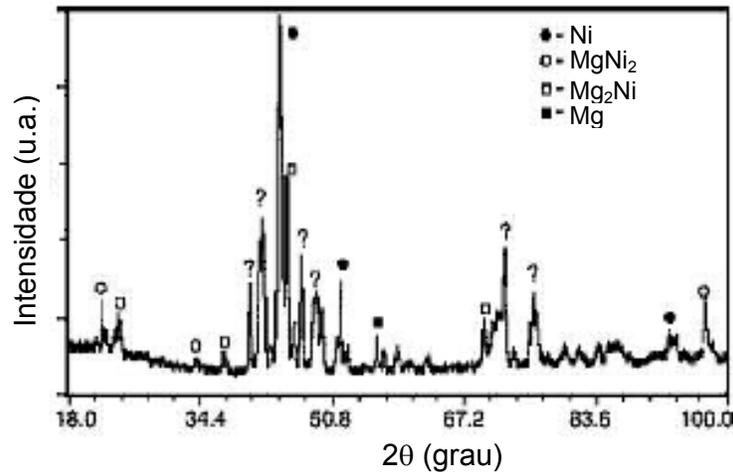


Figura 4. Difractograma de amostras com composição de 0,23at.%Mg + 0,77at.%Ni.

A microestrutura da liga na Figura 5, composta basicamente de MgNi₂ e correspondendo a uma composição de 0,333at.%Mg + 0,677at.%Ni, é caracterizada pela clara presença de dendritas, confirmando a ocorrência de cristalização mais rápida do que os processos de difusão.

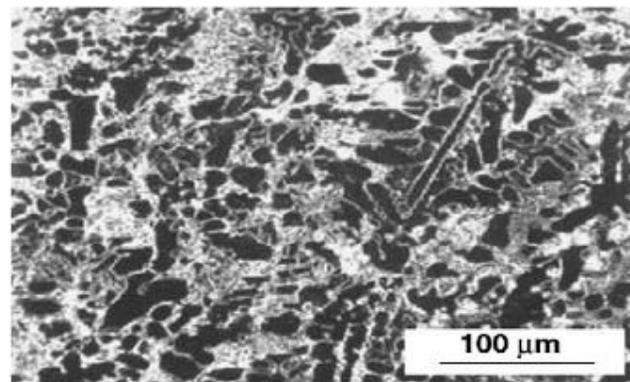


Figura 5. Microscopia óptica de uma amostra com composição de 0,333at.%Mg + 0,677at.%Ni.

Uma análise microestrutural da liga correspondente à composição eutética (Figura 6), revelou grãos com aparência característica de bicristalitos eutéticos, quando as duas fases cristalinas simultaneamente mostram um complexo sistema de ramificações.

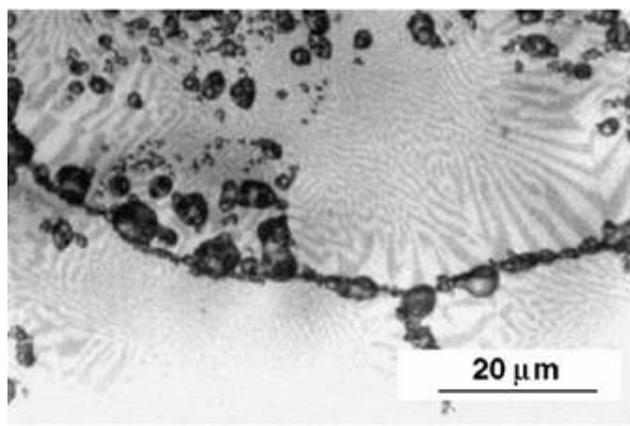


Figura 6. Microscopia óptica de uma amostra com composição de 0,23at.%Mg + 0,77at.%Ni.

A Figura 7 apresenta uma foto-micrografia de uma amostra após o ataque químico na superfície polida, revelando claramente os contornos de grão e mostrando que as imagens são limitadas por planos cristalográficos. A microestrutura da mesma amostra obtida por luz polarizada mostra a presença de inclusões isoladas. A estrutura não homogênea confirma a formação de um sistema não balanceado originado de uma refrigeração muito rápida imposta na amostra.

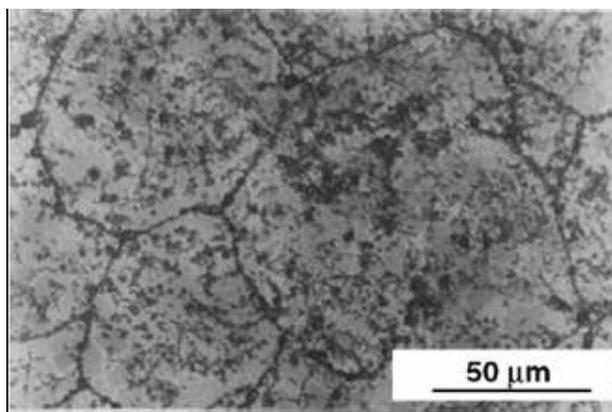


Figura 7. Microscopia óptica de uma amostra com composição de 0,23at.%Mg + 0,77at.%Ni.

As amostras da liga da mistura 0,333at.%Mg + 0,667at.%Ni mostram um melhor resultado da estrutura homogênea na composição intermetálica de $MgNi_2$.

As ligas foram usadas na síntese de pó de diamante com o propósito de delimitar as regiões de pressão e temperatura no sistema Mg-Ni-C onde ocorre a formação do diamante. Os diamantes mostrados na Figura 8 foram obtidos na presença da liga $MgNi_2$ sob alta pressão e alta temperatura.

Os cristais de diamantes foram obtidos sob uma pressão mínima de 5,8 GPa e máxima de 7,7 GPa, com temperaturas de 1573 K e 2073 K respectivamente. O melhor resultado foi alcançado utilizando a liga $MgNi_2$, onde foram formados cristais octaédricos com superfície lisa e tamanho de 140 μm .

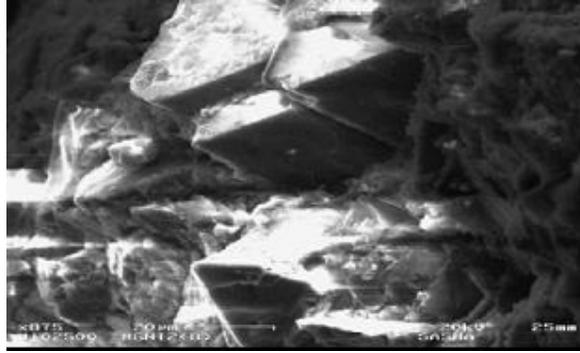


Figura 8. Microscopia eletrônica de diamantes obtidos a partir de uma liga $MgNi_2$ sob pressão de 7,7 GPa e temperatura de 2073 K.

Os resultados deste trabalho nos permitem propor que é possível produzir outros tipos de ligas por altas pressões e temperaturas, começando com elementos leves que possuem baixa energia de sublimação e que reagem com meios gasosos.

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 encontrado que as regularidades da cristalização das ligas de Mg-Ni sob altas pressões mostram um comportamento similar ao processo de cristalização de ligas sob condições normais.

Os estudos aqui conduzidos sob altas pressões podem servir como base para experimentos subseqüentes que visam o estudo da influência da cinética de aquecimento e da refrigeração do sistema inicial de metais para obter ligas com composições bem definidas.

As ligas obtidas foram utilizadas nas sínteses dos diamantes a partir do sistema Mg-Ni-C. Os melhores resultados foram obtidos usando a liga-solvente $MgNi_2$. Isto permite propor a continuação das pesquisa nesta direção para obter as ligas que possibilitarão diminuir os parâmetros de pressão e temperatura da síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Sugano T., Ohashi N., Tsurumi T., Fukunaga O., *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 29;
- 2 Iizuka M., Ikawa H., Fukunaga O., *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 38;
- 3 Shulzhenko A.A., Novikov N.V., Chipenko G.V., *J. Superhard Mater.* (1988) 10;
- 4 He D., He M., Kiminami C.S., *J. Mater. Res.* 4 (2001) 910;
- 5 Berlonis L.E.A., Cabrera E., E. Hall-Barientos, P.J. Hall, *J. Mater. Res.* 1 (2001) 45;
- 6 Chen J., Sakai T., Vitamura N., *J. Alloys Comp.* 330 (2002);
- 7 Iwakura C., Inoue H., Zhang S.G., Nohara S., *J. Alloys Comp.* (1999) 653;
- 8 Feufel H., Sommer F., *J. Alloys Comp.* 224 (1995) 42;
- 9 Novikov N.V., Prikhna A.I., Borimsky A.I., in: *High Pr. Res. Ind.* 8 216 AIRAPT Conference, vol. 2, 1982, p. 790;
- 10 Spain I.N., Pazuwa J., *High Pr. Technol.* 1 (1977) 281;
- 11 Getting I.C., Kennedy G.C., *J. Appl. Phys.* 11 (1970) 4552.

NEW ALLOY SOLVENT FOR THE DIAMOND SYNTHESIS IN THE Mg-Ni-C SYSTEM ⁽¹⁾

Guerold S. Bobrovitchii ⁽²⁾

Aleksander Sergueevitch Osipov ⁽³⁾

Apóstolos Jean Sideris Jr. ⁽⁴⁾

Abstract

Studies involving the synthesis of diamonds with semiconductor properties require the use of Mg-based alloys. Alloys of the Mg–Ni system were obtained under high pressures of 1.0 GPa, high temperatures of up to 1577K and 5 min processing. A microstructural examination of these alloys confirmed that an alloy with a basic MgNi₂ composition and another with a 0.23 at.% Mg + 0.77 at.% Ni composition were obtained. The phases identified in the Mg–Ni alloys produced under high pressure confirmed the effectiveness of the interaction of the initial component, suggesting that the crystallization process occurred at high velocity.

Key-words: High pressure; Alloys; Synthesis; Diamonds.

¹ 60th Annual Congress - International, 25 - 28 July, 2005 – Belo Horizonte – MG – Brazil.

² Prof. Titular of Sector de Materials Superhard, Laboratory of Materials Advanced, University North Fluminense Staten.

³ Physicist PHD. Institute of Superduros Materials of the AN - Ukraine. Autozavodskaia, 2, Kiev, Ukraine. E-mail: oas@i.com.ua;

⁴ Student of graduate in Metallurgical and Materials Engineering of Laboratory of Materials Advanced, University North Fluminense Staten.