

**“ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA  
Ni - Mn - C COM ADIÇÃO DE FERRO”**

**QUÉSIA DE FREITAS SILVA FONSECA RODRIGUES**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
OUTUBRO – 2011**

### **FICHA CATALOGRÁFICA**

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**13/2012**

Rodrigues, Quésia de Freitas Silva Fonseca

Estudo do processo de síntese de diamantes utilizando o sistema Ni-Mn-C com adição de ferro / Quésia de Freitas Silva Fonseca

Rodrigues. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xviii, 93 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)

-- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Ana Lúcia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 85-93.

1. Síntese 2. Diamante 3. Altas pressões 4. Altas temperaturas l.

**“ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA  
Ni-Mn-C COM ADIÇÃO DE FERRO”**

**QUÉSIA DE FREITAS SILVA FONSECA RODRIGUES**

“Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Ana Lúcia Diegues Skury**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Outubro - 2011

**“ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA  
Ni-Mn-C COM ADIÇÃO DE FERRO”**

**QUÉSIA DE FREITAS SILVA FONSECA RODRIGUES**

Aprovado em 17 /10/2011.

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Márcia Giardinieri de Azevedo  
(DsC, Engenharia Química) – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof<sup>o</sup> Luiz Augusto H. Terrones  
(DsC., Engenharia de Materiais) – LAMAV/CCT/UENF

---

Prof<sup>o</sup> João José de Assis Rangel  
(DsC., Engenharia de Materiais) – UCAM

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Lúcia Diegues Skury  
(DsC., Engenharia de Materiais) – LAMAV/CCT/UENF (Orientadora)



“A oportunidade... junto ao aprendizado dinâmico,  
é como um cristal lapidado, um diamante”.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que esteve trilhando um caminho seguro de Luz, discernimento perseverança, me agraciando com muitos amigos, me trazendo orientações de diversas formas.

A todos os amigos que de forma positiva me ajudaram a concretizar este trabalho, a vocês minha gratidão, pois foi possível por causa da ajuda de vocês.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Lucia Diegues Skury, que com todo o seu dinamismo, sabedoria e paciência conduziu este trabalho, a você minha admiração e respeito.

Ao Prof. Guerold Bobrovnitchii por seus conselhos, orientações, de uma sabedoria e conhecimento capazes de promover ciência pela satisfação de dissipar informação, alvo do meu respeito e admiração.

Aos membros da banca examinadora, os quais muito contribuíram para o aperfeiçoamento do trabalho final.

Aos técnicos, em especial Renan da Silva Guimaraes do LAMAV, pela atenção e colaboração. À Luciana Lezira (LAMAV) e Maristela (LCQUI) pelo auxílio na execução das diversas análises que se fizeram necessárias nesta dissertação.

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, em especial à Shirlene Chagas, Secretária do Laboratório, sempre amiga.

As amigas: Priscila, a maior incentivadora da inscrição de seleção para aquisição da vaga de mestrado. A Hellen Cristina, Cristiane, Valdinéia Chicareli e Gabriela, pessoas que acreditaram na execução desse trabalho e me apoiaram.

As amigas, Simone, Luciana Sá, Marta, Cristina, Angélica, Fernanda, Márcia, Beth, Ester, Maria da Paz, Rosa Nery, Vanilda, Márcia e sua filha Vívía, pelo carinho.

Amigos do Setor de Polímeros, entre eles cito: Paula, Camila, Elaine, Emilene, Mirian e tantos outros dos demais setores.

A todos os professores que já passaram pela minha vida de estudante e profissional, assim como demais funcionários da educação que ajudaram a construir o alicerce dessa conquista.

As amigas que me ajudaram com os meus filhos, Alice Rodrigues, Rosa Helena, Maria Laviola, Cláudia e Maria das Graças, Claudiane, D. Geralda, D. Aparecida,

Eloísa, a minha e a família do meu esposo Pedro Paulo, obrigada pela ajuda, paciência e amor. Minha irmã Keila, sobrinho Elias, pelo aprendizado pessoal.

Aos professores do LAMAV, do CCT, em especial a Prof. Lioudmila M,tlakhov e Sergio N. Monteiro pela amizade.

Amigos de Luz... agradeço pela conquista, a dissertação!

*Aos meus pais, Vicente e Lúdia,  
exemplos de condut, meu respeito e a minha admiração.  
Meu esposo Pedro Paulo,  
Meus Filhos, Pedro Junior e Maria Paula, grandes amores.*

Resumo da dissertação apresentada ao CCT/UENF como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

## **ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA Ni–Mn–C COM ADIÇÃO DE FERRO**

**Quésia de Freitas Silva Fonseca Rodrigues**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Ana Lucia Diegues Skury

A produção de diamante sintético é complexa e influenciada por vários fatores. Na presente dissertação foram realizados estudos referentes à influência da dopagem da mistura reativa com ferro. O processo de síntese foi executado em 4,5GPa e 1250°C, sendo estes parâmetros mantidos por 10 minutos. Foram aplicados percentuais de ferro variando de 1 a 5%. Como resultado foram obtidos cristais com granulometria variando entre 53 a 500µm e com morfologia variada. Porém notou-se que dependendo do teor de ferro adicionado ocorre a formação preferencial de cristais com granulometrias de 250/212µm e 300/250µm, sendo este efeito mais pronunciado para teores de 3% de Fe. Notou-se também a influência do ferro tanto sobre o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais quanto sobre o rendimento do processo. Outra característica observada refere-se ao fato de que para teores de 2 a 4% existe uma nítida tendência para o deslocamento do pico em direção às menores granulometrias. Provavelmente, o ferro atua como uma espécie de catalisador sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais. Este efeito fica evidente quando se observa a superfície dos cristais, onde são observadas distintas marcas de crescimento.

Abstract the dissertation presented to the CCT / UENF as part of the requirements for the degree of Master of Engineering and Materials Science.

## **STUDY OF THE PROCESS OF SYNTHESIS OF DIAMOND USING THE SYSTEM Ni-Mn-C ADDED IRON**

**Quésia de Freitas Silva Fonseca Rodrigues**

Advisor: Prof<sup>a</sup>. Ana Lucia Dieguez Skury

The synthetic diamond production is complex and is influenced by many factors. In this dissertation studies were conducted to evaluate the influence of the doping of the reactive mixture with iron. The synthesis process was executed at 4,5 GPa and 1250°C, with those parameters kept for 10 minutes. Were applied percentages of iron varying from 1 up to 5%. As results were obtained crystals with particle size varying between 53 and 500 µm and with varied morphology. But it was noticed that depending on the quantity of iron addition, happens a preferential formation of crystals with particle size of 250/212 µm and 300/250 µm, with this effect more pronounced for quantities of 3% of iron. Was noticed too the influence of iron in both the nucleation and growth of the crystals as the yield of the process. Other observed characteristic was the fact that for quantities with 2 to 4%, exists a clear tendency to the variation of the peak to small particle size. Probably, the iron acts as a specie of catalyst in the process of nucleation and growth of the crystals. This effect becomes evident when is observed the surface of the crystals, where are observed the distinct marks of growth

## SUMÁRIO

|                              |         |   |       |
|------------------------------|---------|---|-------|
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>      |         |   | xi    |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>      |         |   | xvii  |
| <b>LISTA DE ABREVEATURAS</b> |         |   | xviii |
| <b>CAPÍTULO</b>              | 1       | INTRODUÇÃO  | 1     |
|                              | 1.1     | JUSTIFICATIVAS  | 2     |
|                              | 1.2     | OBJETIVOS   | 2     |
| <b>CAPÍTULO</b>              | 2       | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA   | 3     |
|                              | 2.1     | INTRODUÇÃO  | 3     |
|                              | 2.2     | EFEITOS DOS PARÂMETROS TECNOLÓGICOS SOBRE O PROCESSO DE SÍNTESE                             | 4     |
|                              | 2.2.1   | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O PROCESSO DA NUCLEAÇÃO                            | 6     |
|                              | 2.2.2   | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O PROCESSO DE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE DIAMANTE | 6     |
|                              | 2.2.3   | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE OS CRISTAIS SINTETIZADOS                           | 8     |
|                              | 2.2.3.1 | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O RENDIMENTO                                       | 10    |
|                              | 2.2.3.2 | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE TAMANHO DE PARTÍCULA                               | 11    |
|                              | 2.2.3.3 | EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA                             | 12    |
|                              | 2.2.4   | EFEITO CATALISADOR SOBRE O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS CRISTAIS                 | 15    |
| <b>CAPÍTULO</b>              | 3       | METODOLOGIA   | 22    |
|                              | 3.1     | PREPARAÇÃO DA MISTURA REATIVA   | 22    |
|                              | 3.2     | CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE ALTA PRESSÃO DO  | 25    |

|                 |   |           |
|-----------------|---|-----------|
|                 | TIPO BIGORNA COM CONCAVIDADE                                      |           |
|                 | 3.2.1 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO                                       | 25        |
|                 | 3.2.2 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA                                   | 26        |
|                 | 3.3 PARÂMETROS DE SÍNTESE   | 27        |
|                 | 3.4 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS DIAMANTES A PARTIR DOS AGLOMERADOS | 28        |
|                 | 3.5 CARACTERIZAÇÃO  | 29        |
|                 | 3.5.1 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA              | 29        |
|                 | 3.5.2 ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DO RAIO X                              | 29        |
|                 | 3.5.2.1 CÁLCULO DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DO GRAFITE EM DIAMANTE   | 30        |
|                 | 3.5.2.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS                   | 30        |
|                 | 3.6 AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE                                    | 32        |
|                 | 3.7 CÁLCULO DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS             | 31        |
|                 | 3.8 DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMÉTRICA                                | 31        |
|                 | 3.9 FRIABILIDADE  | 32        |
|                 | 3.10 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO (FTIR)                      | 33        |
| <b>CAPÍTULO</b> | <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                   | <b>34</b> |
|                 | 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA – PRIMA                             | 34        |
|                 | 4.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO  | 36        |
|                 | 4.3 ANÁLISE DA REGIÃO DE FRATURA DOS AGLOMERADOS                  | 37        |
|                 | 4.4 COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS                        | 56        |
|                 | 4.5 AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE                                    | 58        |
|                 | 4.5.1 DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMETRIA                               | 59        |
|                 | 4.6 MORFOLOGIA E SUPERFÍCIE DOS CRISTAIS                          | 61        |
|                 | 4.6.1 INCLUSÕES   | 69        |
| <b>CAPÍTULO</b> | <b>5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>                         | <b>84</b> |



|                 |          |                                   |           |
|-----------------|----------|-----------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO</b> | <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO</b>                  | <b>82</b> |
| <b>CAPÍTULO</b> | <b>7</b> | <b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b> | <b>85</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema da tecnologia de síntese de diamantes (adaptado de Skury, 2001)  | 04 |
| Figura 2 – Esquema da formação de núcleo em um substrato plano  | 04 |
| Figura 3 – Regiões de síntese “catalítica” do diamante em presença de diferentes metais e a linha de equilíbrio G – D (Bovenkerk, <i>et al</i> 1959).   | 06 |
| Figura 4 – Esquema de nucleação e crescimento do diamante   | 07 |
| Figura 5 – Região de formação das diferentes morfologias dos cristais.  | 10 |
| Figura 6 – Esquema de variação da pressão e da temperatura.   | 11 |
| Figura 7 - Exemplos de partículas defeituosas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos. a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6; g) M7; e h) M8. (adaptado de Monteiro et al, 2008) | 13 |
| Figura 8 – Diagrama de fases do carbono   | 14 |
| Figura 9 – Exemplos de cristais defeituosos. (a) drusa, (b) cristal geminado (adaptado de Bobrovnitchii et al, 2007).   | 15 |
| Figura 10 –Matriz de compactação (a) e prensa utilizada para compactação (b).   | 23 |
| Figura 11 – (a) Cápsula fechada e (b) forma esquemática: 1 – condutores de grafite; 2 – discos de proteção; 3 – cápsula deformável; 4 – mistura reativa.  | 24 |
| Figura 12 - Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central com a cápsula montada e instalada (a), cápsula instalada com anel polimérico (b).                                 | 24 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 13 - Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão.  | 26 |
| Figura 14 - Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.   | 26 |
| Figura 15 – (a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tela de operação utilizando o diagrama A.                             | 27 |
| Figura 16 – Esquema geral do processo de purificação (Skury, 2001).  | 28 |
| Figura 17 - Equipamento utilizado nos testes de friabilidade.  | 32 |
| Figura 18 – Difratoograma de raios- x do grafite.  | 34 |
| Figura 19 – Difratoograma de raios- x da liga Ni-Mn-C.   | 35 |
| Figura 20 – Morfologia característica do grafite. (a) aspecto geral das partículas; (b) detalhe da morfologia.               | 35 |
| Figura 21 – Morfologia característica do liga Ni-Mn. (a) aspecto geral da partícula (b); detalhe da superfície da partícula. | 36 |
| Figura 22 – Curva de calibração da temperatura   | 36 |
| Figura 23 – Curva de calibração da pressão   | 37 |
| Figura 24 – Região de fratura do aglomerado obtido sem adição de ferro.  | 38 |
| Figura 25 – Detalhe de um cristal com muitos defeitos superficiais.  | 38 |
| Figura 26 - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 1% de ferro.  | 39 |
| Figura 27 – Detalhe da superfície dos cristais.  | 39 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 28 - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 2% de ferro. | 40 |
| .Figura 29 – Detalhe da superfície dos cristais.                              | 40 |
| Figura 30 - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 3% de ferro  | 41 |
| Figura 31 – Detalhe da superfície dos cristais.                               | 41 |
| Figura 32 – Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de ferro. | 42 |
| Figura 33 – Detalhe da superfície dos cristais e da morfologia do grafite.    | 42 |
| Figura 34 – Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 5% de ferro. | 43 |
| Figura 35– Detalhe da superfície dos cristais e da morfologia do grafite.     | 43 |
| Figura 36 – Variação do grau de transformação em função do teor de ferro.     | 44 |
| Figura 37 – Detalhe da interface grafite-diamante sem adição de ferro.        | 45 |
| Figura 38 – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 1% ferro.    | 46 |
| Figura 39 – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 2% ferro.    | 46 |
| Figura 40 – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 3% ferro.    | 47 |
| Figura 41 – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 4% ferro.    | 48 |
| Figura 42 – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 5% ferro.    | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 43 – Mapeamento por EDS da região de fratura sem adição de Fe.                | 50 |
| Figura 44 – Mapeamento por EDS da região de fratura com 1% de Fe.                    | 51 |
| Figura 45 – Mapeamento por EDS da região de fratura com 2% de Fe.                    | 52 |
| Figura 46 – Mapeamento por EDS da região de fratura com 3% de Fe.                    | 53 |
| Figura 47 – Mapeamento por EDS da região de fratura com 4% de Fe                     | 54 |
| Figura 48 – Mapeamento por EDS da região de fratura com 5% de Fe.                    | 55 |
| Figura 49 – Gráfico com registro dos parâmetros indiretos do processo de síntese     | 56 |
| Figura 50 – Variação da resistência elétrica em função do teor de ferro.             | 57 |
| Figura 51 – Variação da potência elétrica em função do teor de ferro.                | 57 |
| Figura 52 – Variação da produtividade em função do teor de ferro.                    | 59 |
| Figura 53 – Variação da granulometria em função do teor de ferro.                    | 60 |
| Figura 54 – Deslocamento do pico de maior granulometria.                             | 60 |
| Figura 55 – Morfologia característica dos cristais obtidos após purificação.         | 62 |
| Figura 56 –Morfologia e defeitos superficiais dos cristais obtidos sem adição de Fe. | 63 |
| Figura 57 – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 1%Fe.      | 64 |
| Figura 58 – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 2%Fe.      | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 59 – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 3%Fe.                                  | 66 |
| Figura 60 – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 4%Fe.                                  | 67 |
| Figura 61 – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 5%Fe.                                  | 68 |
| Figura 62 – Espectro de absorção FTIR para diamantes sintéticos.   | 70 |
| Figura 63 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos sem ferro.                                   | 70 |
| Figura 64 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 1%Fe.                                    | 71 |
| Figura 65 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 2%Fe.                                    | 71 |
| Figura 66 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 3%Fe.                                    | 72 |
| Figura 67 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 4%Fe.                                    | 72 |
| Figura 68 – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 5%Fe.                                    | 73 |
| Figura 69 – imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de friabilidade retido na peneira de 250/212µm. | 75 |
| Figura 70 - Imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de  | 76 |

friabilidade granulometria 250/212 $\mu$ m.

Figura 71 – Imagens obtidas no MEV dos cristais de diamante submetidos a ensaio mecânico de friabilidade. 78

Figura 72 - Imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de friabilidade para os teores de 3%, 4% e 5% de Ferro. 79

Figura 73 – Gráficos: (a) Velocidade de Nucleação x Teor de Ferro; (b) Rendimento x Teor de Ferro. 81

**LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Catalisadores utilizados na síntese de diamantes (Sung, 1996.)     | 13 |
| Tabela 2 – Codificação utilizada para adição de diversos teores de ferro.     | 18 |
| Tabela 3 – Quantidade de amostras para cada intervalo de tempo.               | 22 |
| Tabela 4 – Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente. | 23 |
| Tabela 5 – Grupos granulométricos caracterizados pela seqüência das peneiras. | 25 |
| Tabela 6 – Grupos granulométricos caracterizados pela seqüência das peneiras. | 32 |
| Tabela 7 – Rendimento, produtividade e teor de grafite transformado.          | 58 |
| Tabela 8 – Resultado dos testes de Friabilidade.                              | 80 |



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

A – Ampere (referente a corrente elétrica)  
APAT – Altas Pressões e Altas Temperaturas  
BPAT – Baixas Pressões e Altas Temperaturas  
C - Carbono  
CCT – Centro De Ciências e Tecnologias  
CVD- Chemical Vapor Deposition (Decomposição Química a Partir Da Deposição a vapor)  
D - Diamante  
DAP- Dispositivo de Alta Pressão  
DRX - Difração De Raio X  
EDS – Energy Dispersive Scanning (Análise por Energia Dispersiva)  
G- Grafite  
Fe - Ferro  
GE - General Elétric  
IF- Índice de Friabilidade  
LAMAV - Laboratório de Materiais Avançados  
Me –C - Solução Metal/Carbono  
Me-Me-C - Solução Metal/Metal/Carbono  
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura  
Mn - Manganês  
MO - Microscopia Óptica  
Ni - Níquel  
P- Pressão  
PPGECM – Programa de Pós Graduação, Engenharia e Ciências dos Materiais  
T - Temperatura

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Dados reportados na literatura demonstram que o processo de síntese de diamantes ganhou destaque na ciência dos materiais a partir de 1955, quando a equipe de pesquisadores da General Electric Company anunciou a produção de diamantes sintéticos utilizando o chamado método catalítico de síntese. Em tal método uma mistura de grafite e metais é confinada em uma célula de reação e submetida a tratamento em altas pressões (acima de 4,2GPa) e temperaturas (acima de 1250°C).

Muitos são os fatores que afetam o processo de síntese de diamantes. Entre eles pode-se citar o tipo de grafite, tipo de dispositivo de alta pressão, parâmetros do processo (tempo, temperatura e pressão e, principalmente o catalisador/solvente. De acordo com os dados reportados na literatura o catalisador/solvente influi de forma significativa, uma vez que em função dele é que são escolhidos os parâmetros de pressão e temperatura os quais, por sua vez, irão influenciar sobre a produtividade e características dos diamantes produzidos, tais como morfologia, granulometria e propriedades (mecânicas, óticas e eletromagnéticas).

Dados mais recentes (Liu, 2009; Liu, 2010; Silva, 2010 Liu 2011) tem demonstrado uma nova tendência nas pesquisas relacionadas com o processo de síntese de diamantes. Atualmente, busca-se o aperfeiçoamento do processo de forma a aumentar o rendimento por ciclo de síntese e, ao mesmo tempo, elevar as propriedades dos cristais obtidos. Nesse sentido existem duas novas vertentes. Uma está relacionada com a busca por novos tipos de catalisadores e a segunda refere-se à adição de metais ou compostos (daqui em diante chamados de aditivos) que normalmente não eram usados como catalisadores, mas que, adicionados à liga de base na mistura reativa, influenciam de forma marcante no processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

É neste contexto que foi desenvolvida a presente dissertação, ou seja, avaliar o efeito da adição de ferro (na qualidade de aditivo) sobre a produtividade e propriedades, particularmente sobre a resistência mecânica, dos cristais obtidos em

---

condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) utilizando o sistema Ni-Mn-C.

### 1.1 - JUSTIFICATIVAS

A principal justificativa para a execução da presente pesquisa é a importância do tema. A procura pela indústria moderna por um melhor desempenho dos equipamentos de corte, desbaste e polimento não pára de crescer com suas aplicações em várias áreas, tais como a indústria de petróleo, de rochas ornamentais e outros segmentos. Isto resulta na demanda por ferramentas cada vez mais eficientes e com propriedades adequadas. Nesse contexto insere-se o diamante sintético utilizado na confecção das ferramentas. Manipulando-se as condições de síntese (pressão, temperatura, tempo, tipo de catalisador) é possível obter-se diamantes com propriedades pré-determinadas. Além disso, com o desenvolvimento do presente estudo espera-se também a obtenção de novos dados acerca do mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais no sistema Ni-Mn-C com adição de ferro. O pressuposto de que o crescimento do diamante prossegue através da decomposição dos carbetos de Fe, Mn e Ni formados durante a síntese, faz do ferro um importante componente na mistura reativa como aditivo, uma vez que apresenta alta afinidade com o carbono.

### 1.2 – OBJETIVOS

É objetivo principal a produção de diamantes a altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C com adição de variadas porcentagens de ferro na mistura reativa e estabelecer a influência da presença de ferro, na condição de aditivo, na zona de formação dos diamantes no sistema Ni-Mn-C, buscando obter informações acerca do mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais, bem como avaliar as propriedades dos diamantes obtidos.

Assim sendo, constituem-se em objetivos secundários:

- Determinar o percentual de ferro que permita aumentar a produtividade ou melhorar as propriedades dos cristais;
- Avaliar a influência do ferro sobre a distribuição granulométrica, variação da morfologia e propriedades mecânicas (em particular da friabilidade).

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 - INTRODUÇÃO**

A síntese industrial de diamantes é um processo de transformação alotrópica, onde grafite é transformado em diamante em condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) em presença de metais catalisadores/solventes. As características dos cristais, ou seja, morfologia, granulometria e resistência mecânica (entre outras propriedades), são controladas pelo tipo de grafite, catalisador e pelos parâmetros tecnológicos (Chong, 1993; Yi et al, 2001). Portanto, a análise desses fatores é primordial para o desenvolvimento da presente dissertação.

#### **2.2 – EFEITOS DOS PARÂMETROS TECNOLÓGICOS SOBRE O PROCESSO DE SÍNTESE**

Conforme pode ser observado na Figura 1, o processo de síntese é constituído por muitos parâmetros tecnológicos, tais como tipo de dispositivo de alta pressão (DAP), cápsula deformável, parâmetros do processo (pressão temperatura e tempo), tipo de matéria-prima utilizada (grafite e catalisador-solvente), tipo de processo de purificação e, por último a caracterização e classificação dos diamantes.

Dados relativos à influência da pressão e temperatura, sobre o processo de nucleação e crescimento do diamante são relatados em diversos artigos científicos (Bundy, 1976; Cannon, 1971; Caveney, 1992; Chovdhary, 2000, Sipkov, 1979). Já as informações referentes ao controle dos parâmetros tecnológicos são bem mais escassas sendo as mais detalhadas encontradas nos trabalhos desenvolvidos pela equipe de pesquisadores do Setor de Materiais Superduros da UENF (Vianna, 2006; Bobrovnitchii 2006, Bobrovnitchii, 2009).

A descrição e análise de todos estes parâmetros fogem ao escopo do presente projeto e, portanto, somente serão abordados aqueles que têm relação direta com o assunto em voga, ou seja, efeitos parâmetros do processo e tipo de catalisador sobre a síntese de diamantes.

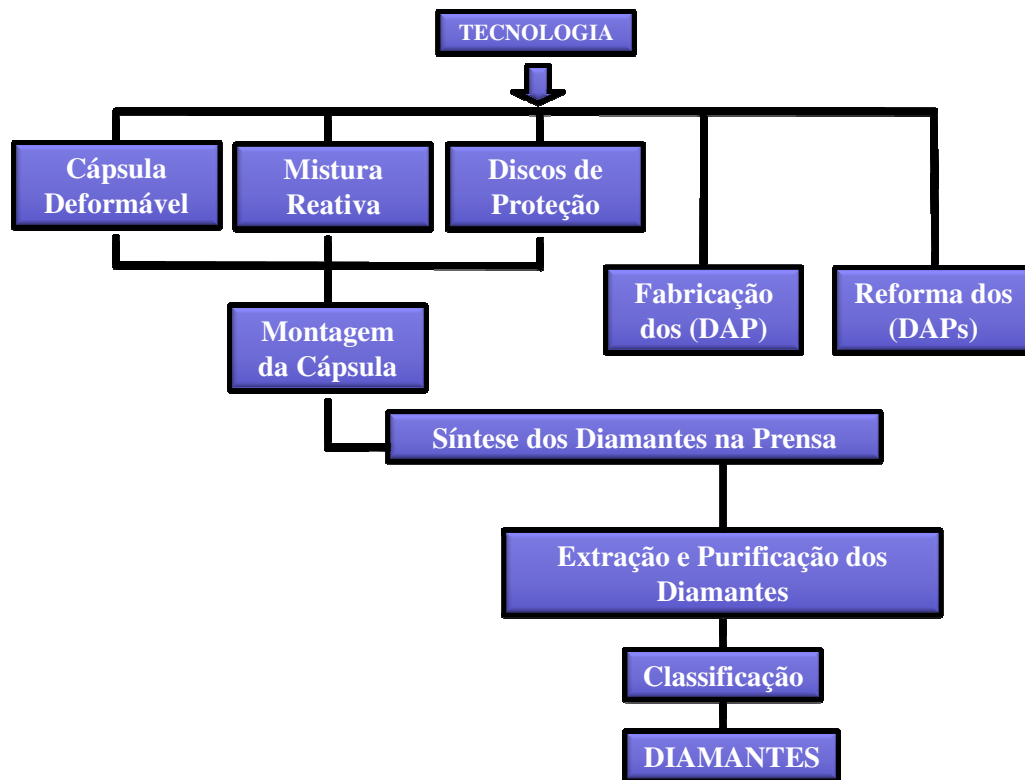


Figura 1 – Esquema da tecnologia de síntese de diamantes.

### 2.2.1 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO

De acordo com a análise dos dados reportados na literatura (Yi, 2001; Shipilo et al, 2005; Skury 2001; Liu et al 2010) a nucleação dos cristais de diamante pode ser considerada como um processo não-uniforme, sendo nesse caso dita nucleação heterogênea. Na Figura 2 está apresentado o esquema representativo da nucleação heterogênea, onde  $\sigma$  é a tensão superficial das interfaces: cristal-substrato ( $\sigma_{CS}$ ); cristal-líquido ( $\sigma_{CL}$ ) e líquido-substrato ( $\sigma_{LS}$ ).

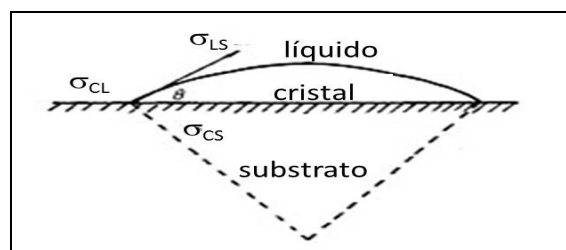


Figura 2 – Esquema da formação de núcleo em um substrato plano (adaptado de Yi, 2001).

Grafite e diamante são diferentes formas cristalinas do carbono. A estabilidade de fases entre elas depende da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a qual pode variar de

acordo com a aplicação da pressão e da temperatura (Sun et al, 1999). De acordo com a termodinâmica, a variação de  $\Delta G$  durante a formação do embrião é dada pela equação 1:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{corpo}} + \Delta G_{\text{sup}} + v\Delta p \quad (1)$$

onde  $\Delta G_{\text{corpo}}$  é relativa à variação de volume e ao diminuir favorece a mudança de fase, quando direciona a uma tendência mais estável ;  $\Delta G_{\text{sup}}$  é referente à variação de energia superficial e  $v\Delta p$  constitui-se em um termo adicional resultante da pressão adicional relacionada com a geometria curvada do embrião, determinam a barreira para a mudança de fase. Segundo Wang (1994)  $\Delta p$  é dado por  $\Delta p = \partial\sigma_{\text{LS}}/r$ .

Considerando-se a formação de  $n$  partículas, a variação de energia livre será dada por (YI, et al 2001):

$$\Delta G_{\text{total}} = n \left[ \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \frac{\rho}{M} (G_{\text{diamante}} - G_{\text{grafite}}) + \frac{20}{3} \pi r^2 \sigma_{\text{LS}} \right] \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2)$$

onde  $M$  é o número molar;  $r$  é o raio do núcleo,  $\rho$  é a densidade das partículas.

Partindo da equação 2 e dos dados reportados na literatura, YI (2001) e seus colaboradores, a partir de algumas aproximações, chegaram a uma expressão que relaciona o raio crítico com a pressão, temperatura e energia interfacial. Esta expressão está apresentada na equação 3.

$$r_k = \frac{5M\sigma}{3\Delta V(p - a - bT)\rho} \quad (3)$$

Conforme pode ser notado, com o aumento da pressão ocorre uma redução do raio crítico e, por outro lado, com a elevação da temperatura (dentro da região de estabilidade termodinâmica do diamante) verifica-se o aumento do tamanho do raio crítico.

Assim, pode-se afirmar que a temperatura de síntese deve, então, ser tal que o solvente/catalisador metálico esteja fundido, a fim de que haja o molhamento da superfície do grafite, dissolvendo o carbono. Portanto, em pressão constante, a temperatura de síntese deve ser maior do que a temperatura de fusão do sistema “catalisador metálico-carbono” e menor do que a temperatura onde há o equilíbrio das fases grafite e diamante (Burns et al., 1999).

Os metais de transição do grupo VIII, além de Cr, Mn e Ta, apresentam grande atividade no processo de dissolução do carbono durante a formação do diamante, sendo que as ligas Ni – Mn e Ni – Fe são os principais solventes (Bovenkerk *et al*,

1959, Bundy, 1980). As áreas de síntese do diamante em presença de metais solventes são mostradas na Figura 3. Pode-se notar que os parâmetros do processo de síntese são mais baixos somente para a liga Ni-Mn.

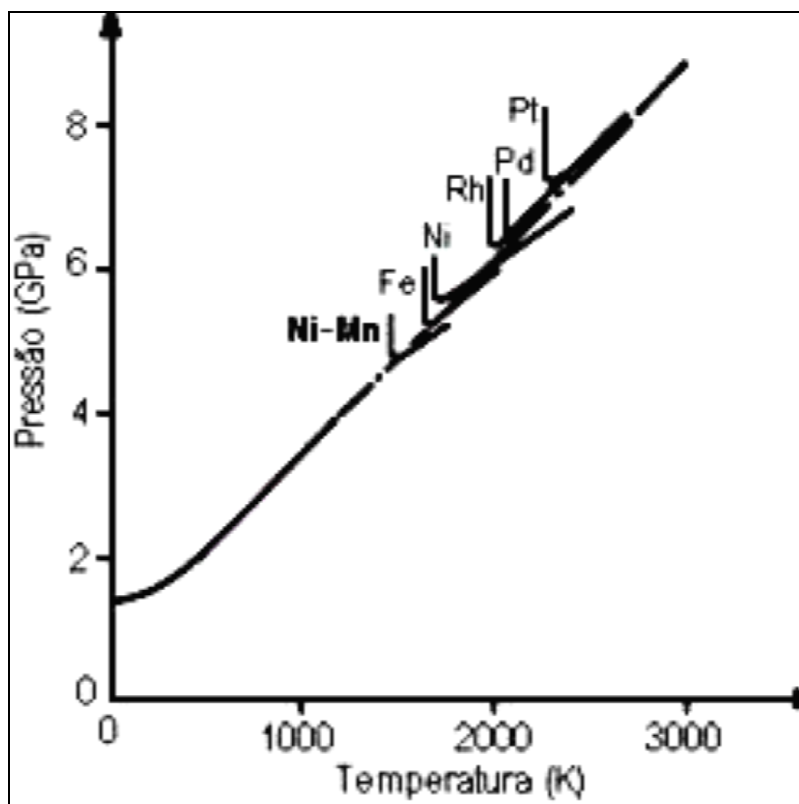


Figura 3 - Regiões de síntese “catalítica” do diamante em presença de diferentes metais e a linha de equilíbrio G – D (Adaptado de Bovenkerk, *et al* 1959).

### 2.2.2 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O PROCESSO CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE DIAMANTE

O diamante em crescimento está sempre dentro da fusão metálica, que forma uma espécie de filme nas adjacências da camada de grafite, tornando-se um meio de separação entre diamante e fonte de carbono.

Kanda e colaboradores (1989) concluíram que os diamantes podem crescer na interface “catalisador metálico/grafite”. O crescimento de um cristal de diamante através do fluxo de átomos de carbono por difusão tem origem no grafite em direção à superfície do núcleo, através de um filme de catalisador metálico na interface grafite/diamante. Em 1984, Fedossev afirmou que esse crescimento do diamante no sistema grafite-metal-diamante pode ser dividido em três processos:

1<sup>o</sup>) solução do carbono no metal líquido, em outras palavras, transição do carbono por meio da interface grafite-metal; (Figura 4(a))

2<sup>o</sup>) difusão do carbono no metal líquido em direção ao cristal em crescimento; (Figura 4(b))

3<sup>o</sup>) a “união” dos átomos de carbono à face do diamante. (Figura 4(c))

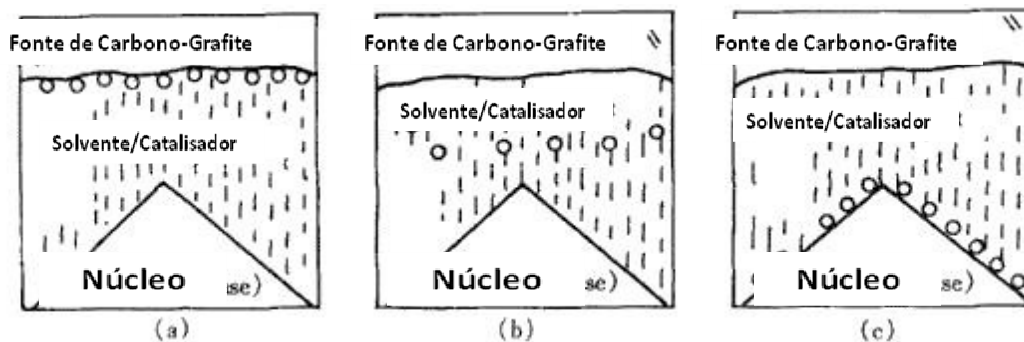


Figura 4 – Esquema de nucleação e crescimento do diamante (adaptado de Yi, 2001).

Entretanto, deve ser ressaltado que este é um esquema geral e, dependendo das propriedades do material carbonáceo (grafite), a orientação cristalográfica do diamante e das condições da dissolução do carbono no metal líquido, a velocidade de crescimento do diamante apresentará diferentes parâmetros cinéticos.

A distribuição de carbono (grafite), dentro de um filme da liga Ni-Mn (catalisador metálico), foi investigada por Andreev e colaboradores (1985), os quais mostraram que os cristais de diamante são separados do grafite por um filme de cerca de 30-60  $\mu\text{m}$  de espessura, e que a concentração de carbono na fusão metálica perto do diamante é menor do que aquela perto da grafite. Esta diferença de concentração causa o fluxo de carbono, mediante difusão através deste filme, a partir do grafite em direção à superfície do diamante.

Strong e Hannaman (1987) consideraram que o crescimento do diamante é principalmente controlado principalmente pelo processo de difusão do carbono através do filme metálico que a dissolução do grafite e que a temperatura dos dois lados, ou seja da superfície de dissolução e da superfície de separação (superfície do núcleo crítico) é a mesma. Então o crescimento do diamante é um processo de difusão isotérmico controlado pela mobilidade dos átomos e a velocidade de crescimento ( $v$ ) é diretamente proporcional ao fluxo de difusão ( $J$ ):  $v = KJ$ , onde  $K$  é uma constante de proporcionalidade.



De acordo com os dados reportados para a síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C (Zhengdy et al, 1990) pode-se considerar que o efeito da temperatura sobre a solubilidade do carbono é muito baixa (cerca de 0,0005/°C) e que, para o intervalo de pressões entre 4,3 a 6,0 GPa, o efeito da pressão pode ser desprezado. Assim, assume-se que a difusão do carbono na fusão metálica é um processo estacionário. Portanto, a velocidade de crescimento pode ser expressa de acordo com a equação 4:

$$v = KD \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (4)$$

Os dados reportados na literatura (Strong, 1984; YI, 2001, Dutov et al, 2005) demonstram que o coeficiente de difusão (D) é somente governado pela temperatura e que o efeito da pressão sobre D pode ser negligenciado. Portanto, considerando a relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura sob pressão atmosférica:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{KT}\right) \quad (5)$$

segue que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura.

### 2.2.3 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE OS CRISTAIS SINTETIZADOS

Neste item são avaliados os efeitos da pressão e da temperatura sobre o rendimento do processo, tamanho, morfologia e defeitos dos cristais produzidos e com a resistência mecânica.

A maioria dos cristais de diamante obtidos pelo método catalítico exibe diversos tipos de defeitos, tais como, imperfeições estruturais, discordâncias, tensões internas, inclusões, entre outros. Vários destes defeitos, que surgem durante o crescimento, provavelmente, estão associados às impurezas existentes no interior da célula de reação (Yin et al., 2001).

Dependendo do tipo de solvente catalisador escolhido, de sua composição, da taxa de crescimento do diamante e dos parâmetros P-T, surgirão inclusões cuja forma, tamanho e quantidade serão diferentes (Burns et al., 1999). Além disso, a qualidade de um cristal de diamante depende da taxa de seu crescimento; altas taxas de crescimento resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físico-mecânicas e particularmente, sua resistência (Novikov & Shulzhenko, 1990).

O surgimento de cristais com faces irregulares pode ser atribuído às altas taxas de crescimento, enquanto que o surgimento de cristais com faces bem definidas pode ser atribuído às baixas taxas de crescimento. A taxa de crescimento está relacionada somente com o grau de supersaturação da solução do grafite no metal fundido (Sunawaga, 1990). A taxa de crescimento de uma dada faceta é inversamente proporcional ao número de átomos por unidade de área da mesma face; as faces que crescerem a uma taxa mais baixa serão dominantes no cristal, oposto ao que ocorre com as faces que crescem a uma taxa mais alta, que desaparecerão do cristal (Moore, 1985).

A análise da Figura 5 mostra que, sob pressão constante, o aumento da temperatura promove o aumento da taxa de crescimento das faces cúbicas e o seu conseqüente desaparecimento do cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais cúbicos, cubo-octaédricos e octaédricos. Em contrapartida, sob temperatura constante, o aumento de pressão facilita o aumento da taxa de crescimento das faces octaédricas e conseqüente extinção do cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais octaédricos, cubo-octaédricos e cúbicos.

Portanto, fica evidente que para a análise do processo de síntese dos diamantes é essencial levar em consideração não somente a termodinâmica, mas também a cinética do processo, a qual por sua vez depende da pressão, temperatura, composição e tamanho de partículas que constituem a matéria-prima do processo, ou seja, da mistura reativa. Desta forma, pode-se então afirmar que a manipulação adequada destes parâmetros pode resultar na obtenção de cristais com propriedades, tamanho e morfologias pré-determinadas.

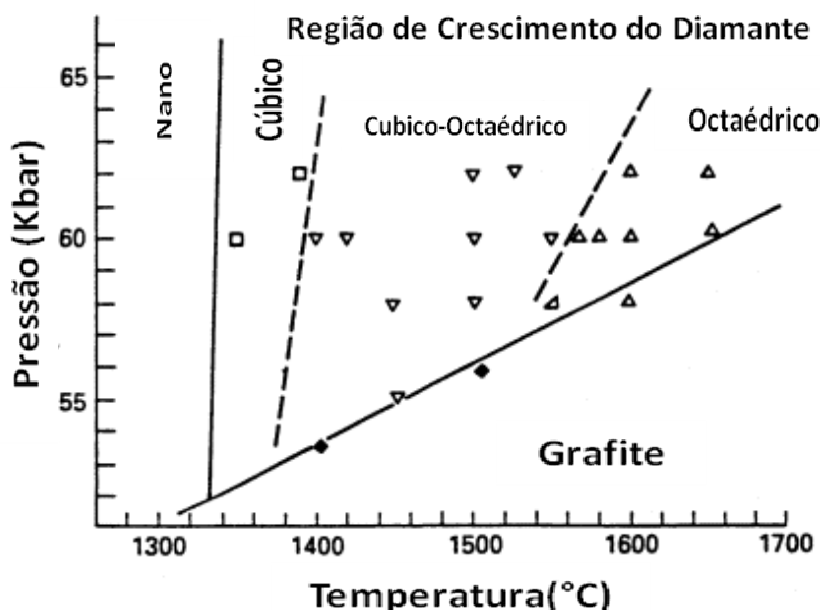


Figura 5 – Região de formação das diferentes morfologias dos cristais.

### 2.2.3.1 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE O RENDIMENTO

O rendimento do processo de síntese ( $R$ ) pode ser calculado a partir do conhecimento de algumas variáveis, ou seja, do tempo de síntese ( $t$ ), do volume de reação ( $V_R$ ), da taxa de nucleação ( $T$ ) e da velocidade de crescimento ( $v$ ) dos cristais. Esta relação está expressa na equação 6 (YI, 2001).

$$R = \int_0^t V \cdot T \cdot v \cdot dt \quad (6)$$

De acordo com o discutido no item 2.2.2, sabe-se que o aumento da pressão provoca o aumento da taxa de nucleação, porém exerce pouco efeito sobre a velocidade de crescimento dos cristais. Desta forma, o aumento da pressão, sob temperatura constante, promove o aumento do rendimento do processo em termos de quantidade de cristais.

Na faixa de temperatura mais baixa, sob pressão constante, o aumento da temperatura promove o aumento tanto da taxa de nucleação quanto da velocidade de crescimento dos cristais. Então, de acordo com a equação 6, nessas condições o aumento da temperatura provoca o aumento do rendimento do processo. Porém, além dessa faixa de temperatura, a elevação da temperatura aumenta a taxa de crescimento de diamante (ver equação 5) mas diminui a taxa de nucleação dos

cristais. Isto resulta então na redução do rendimento do processo (Yi, 2001; Xiao et al, 2010).

### 2.2.3.2 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE TAMANHO DE PARTÍCULA

Assumindo que para uma dada pressão e temperatura grafite e diamante são duas fases do carbono em equilíbrio, então, nesse caso, eles possuem o mesmo potencial químico. Quando a temperatura aumenta ( $T_1 \rightarrow T_1 + dT$ ) passam a existir dois potenciais químicos ( $u$ ):  $u^{(G)} + du^{(G)} = u^{(D)} + du^{(D)}$ . Quando duas fases estão em equilíbrio tem-se que (Yi, 2001)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_m^D - s_m^G}{v_m^D - v_m^G} \quad (7)$$

Onde  $V_m$  é o volume molar e  $(s_m^D - s_m^G)$  é a variação da entropia quando o grafite se transforma em diamante. A variação de entalpia será dada pela expressão apresentada na equação 8.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{transf}}{T} \quad (8)$$

Para facilitar a análise, as relações entre pressão, temperatura e a transformação de fase grafite  $\rightarrow$  diamante estão apresentadas de forma esquemática na Figura 6.

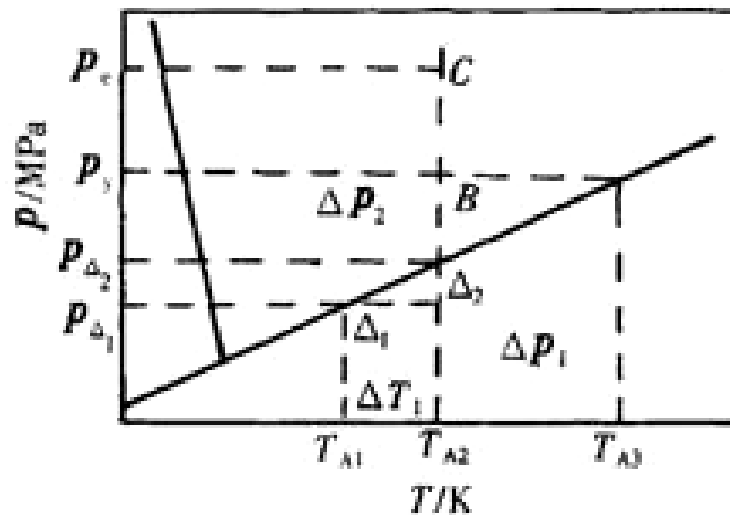


Figura 6 – Esquema de variação da pressão e da temperatura (adaptado de Yi, 2001).

Substituindo a equação 8 na equação 7, pode-se obter a equação termodinâmica generalizada para o crescimento do diamante, a qual é apresentada

na equação 9.

$$dp = \frac{\Delta H_{transf}}{T[V_m^D - V_m^G]} dT \quad (9)$$

Integrando os dois lados da equação 9 e simplificando, chega-se a equação 10.

$$V_m^d = \frac{\Delta H_{transf} \ln(T_{A2} - T_{A2})}{p_B - p_{\Delta 1}} + V_m^G \quad (10)$$

A partir da equação 10 e da figura 6, as relações entre o tamanho de partícula, temperatura e pressão, para o intervalo de temperatura de síntese ( $T_{A3} > T_{A2}$ ;  $p_B > p_{\Delta 1}$ ) podem ser avaliadas como segue:

- i. Tanto o volume molar quanto o tamanho de partícula aumentam com o aumento da temperatura (acima de  $T_{A2}$ )
- ii. Com a elevação da pressão observa-se tanto a diminuição do volume molar quanto do tamanho de partícula.

Deve ser ressaltado que estas observações estão de acordo com os dados reportados na literatura (Skury, 2001; Bundy *et al*, 1961; Caveney, 1992; Field, 1979; Liu *et al*, 2010).

### 2.2.3.3 – EFEITO DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA

A avaliação do efeito dos parâmetros termodinâmicos sobre a resistência mecânica dos cristais é uma tarefa bastante complexa. É bem conhecido que a resistência mecânica é função da quantidade e tipo de defeitos (Field, 1979), morfologia e tamanho dos cristais (Monteiro *et al*, 2008). Em recente trabalho (Monteiro *et al*, 2008) foi demonstrado que, além do tipo e quantidade de defeitos, a morfologia dos defeitos estruturais dos diamantes exercem significativa influência sobre a resistência dos cristais. Na Figura 7 são apresentados diferentes tipos de morfologias de defeitos que podem ser observados nos cristais de diamante sintético. Segundo os autores a resistência mecânica aumenta com a diminuição da “complexidade dos cristais.

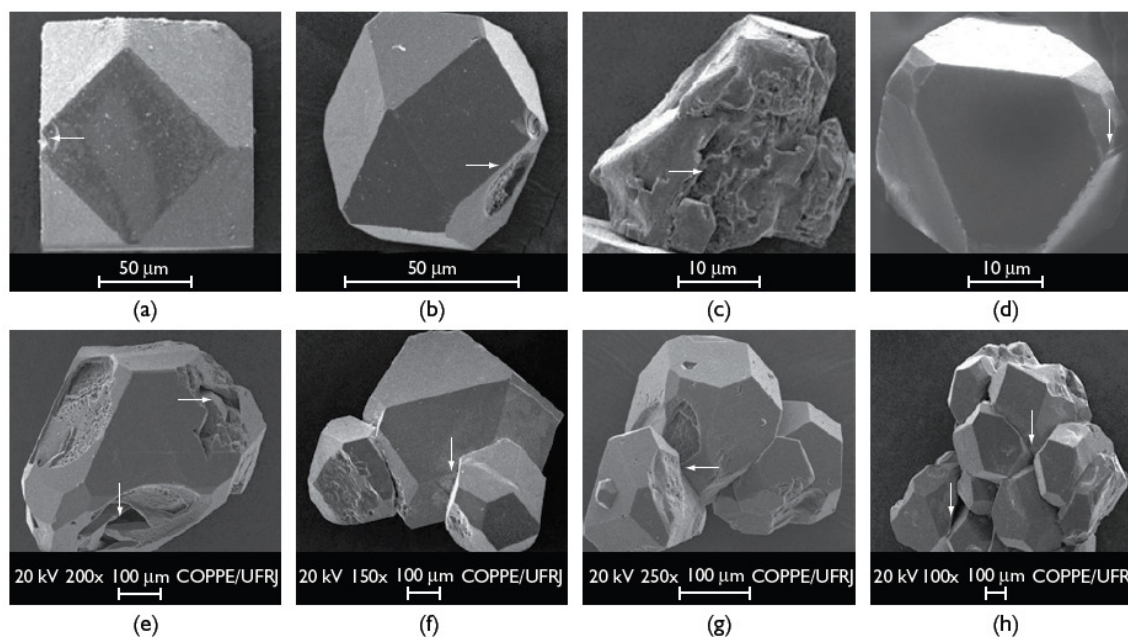


Figura 7 - Exemplos de partículas defeituosas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos. a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6; g) M7; e h) M8. (adaptado de Monteiro et al, 2008).

Na Tabela 1 é possível estabelecer correspondência entre os códigos e os grupos morfológicos apresentados na Figura 7.

Tabela 1 - Correspondência entre os códigos e os grupos morfológicos apresentados na Figura 7, (adaptado de Monteiro et al, 2008).

| <b>Código</b> | <b>Grupos Morfológicos</b>                      |
|---------------|---|
| M1            | Cristais com defeitos mínimos, não expressíveis |
| M2            | Cristais com defeitos somente superficiais      |
| M3            | Fragmentos de cristais                          |
| M4            | Cristais somente com defeitos internos          |
| M5            | Cristais com defeitos internos e superficiais   |
| M6            | Cristais com geminados duplos ou triplos        |
| M7            | Mas de três cristais geminados                  |
| M8            | Pequenos grãos de diamantes policristalinos     |

É mandatário mencionar que todos os fatores citados são influenciados pelas condições de crescimento dos cristais. É bem conhecido que a força motriz para a transformação do grafite em diamante aumenta com o aumento da pressão. Em uma solução supersaturada, sob pressão constante, com o aumento de temperatura (redução do grau de supersaturação), isto é, com o deslocamento dos parâmetros Pressão – Temperatura a partir da linha de fusão do catalisador metálico em direção à linha de equilíbrio grafite-diamante, figura 8 (seta), a força motriz do processo de nucleação diminui, provocando o aumento do tamanho máximo do núcleo de diamante.

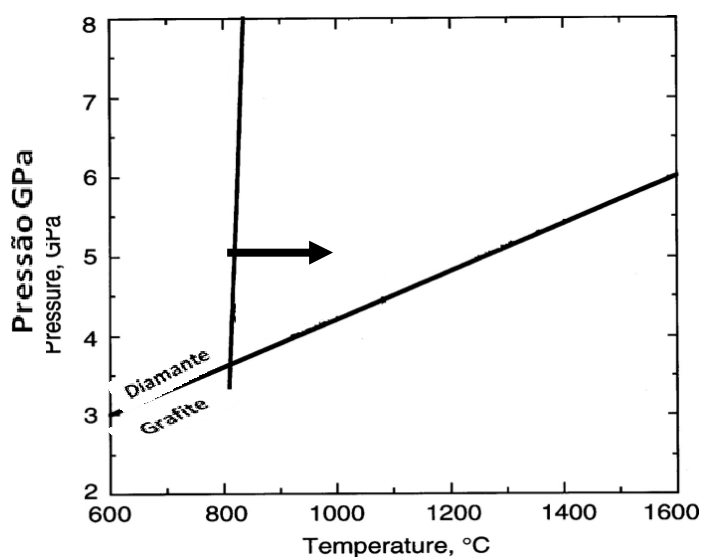


Figura 8 – Diagrama de fases do carbono

Por outro lado, sob temperatura constante, com o aumento de pressão, isto é, os parâmetros P-T são deslocados de modo a se afastarem da linha de equilíbrio grafite-diamante, a força motriz do processo de nucleação aumenta e o posterior crescimento do cristal é muito rápido (Kanda, 1995).

Portanto, o surgimento de cristais com faces irregulares pode ser atribuído às altas taxas de crescimento, enquanto que o surgimento de cristais com faces bem definidas pode ser atribuído às baixas taxas de crescimento. A taxa de crescimento está relacionada somente com o grau de supersaturação da solução do grafite no metal fundido (Sunawaga, 1990).

A taxa de crescimento de uma dada faceta é inversamente proporcional ao número de átomos por unidade de área da mesma face. As faces que crescerem a uma taxa mais baixa serão dominantes no cristal, contrário ao que ocorre com as

faces que crescem a uma taxa mais alta, que desaparecerão do cristal (Moore, 1985).

Segundo YI (2001), quando a nucleação e crescimento dos cristais ocorre muito rápido, surgem inclusões e aprisionamento de gás no interior dos cristais. Especificamente o excesso de pressão induz a formação de cristais geminados e drusas e, devido à presença de cavidades e falhas no encontro das arestas deste tipo de cristais, Figura 9 (setas brancas), a resistência mecânica é deteriorada (Bobrovnitchii et AL, 2007).

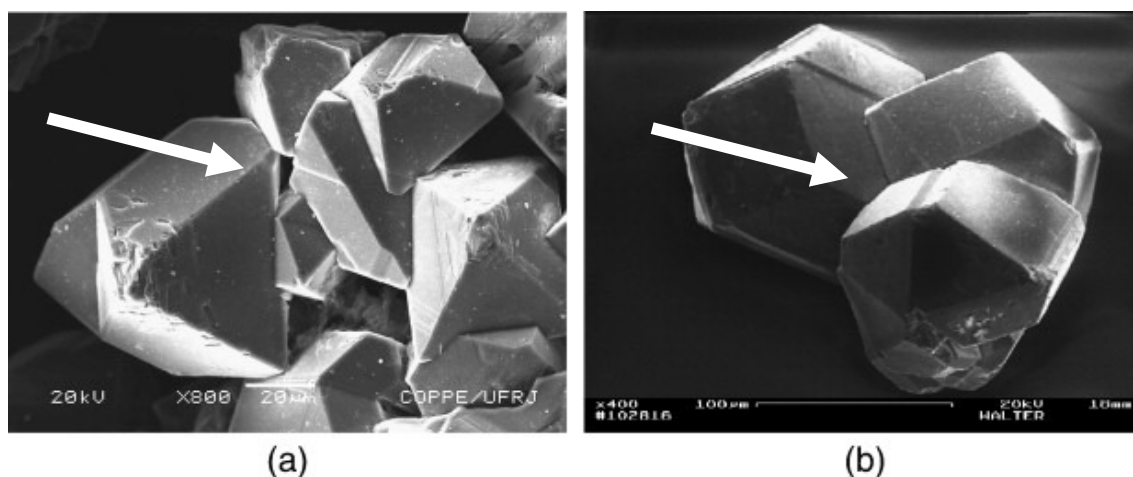


Figura 9 – Exemplos de cristais defeituosos. (a) drusa, (b) cristal geminado (adaptado de Bobrovnitchii et al, 2007).

Os dados da literatura demonstram que para baixas taxas de nucleação e velocidade de crescimento reduzida são produzidos cristais com forma regular, com teores mínimos de defeitos, resultando assim em cristais com elevada resistência mecânica. Já para altas taxas de nucleação e velocidade de crescimento elevada resultam em cristais sem morfologia definida (formas irregulares) com alto nível de defeitos, resultando em cristais com baixa resistência mecânica (Benea e Griffin, 2003). Portanto, o aumento da temperatura de síntese promove o aumento do teor de inclusões que, por sua vez, provocam a queda da resistência dos cristais.

#### **2.2.4 – EFEITO CATALISADOR SOBRE O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DOS CRISTAIS**

A literatura especializada demonstra que o catalisador/solvente utilizado na produção de diamantes sintéticos desempenha importante função no processo de



nucleação e crescimento dos cristais, sendo a diminuição dos parâmetros de síntese (em comparação com a síntese direta) a mais importante de suas funções. De forma geral os valores de pressão e temperatura necessários para a ocorrência do processo de nucleação dos diamantes depende da natureza do catalisador/solvente (Sato, 2001).

Além de permitir a diminuição dos parâmetros de síntese, o catalisador/solvente exerce influência significativa sobre as propriedades físicas, mecânicas, óticas e elétricas dos diamantes (Liu, 2007).

Teóricamente qualquer metal que tenha afinidade com o carbono pode servir como catalisador, mas na prática isso não é observado. Dentre os metais utilizados como catalisadores, o ferro, níquel, cobalto e ligas que os contenham como componentes principais são os mais comuns (Bundy et al, 1955; Bovenkerk et al, 1959; Wakatsuki, 1966; Vereahchagin et al, 1975; Akaishi *et al*, 1990; Sung, 1996).

Sabe-se que a energia interfacial metal-cristal em crescimento e o coeficiente de difusão do carbono são governados pelo tipo de catalisador empregado na síntese de diamantes (Turkevich *et al*, 2002). De acordo Sung (1996) é o tipo de catalisador que irá definir a solubilidade do carbono, sendo que esta varia inversamente com a energia de ativação da transformação grafite→diamante. Nesse contexto Turkevich (2002) observou que a velocidade de cristalização do diamante, para valores próximos de pressão e temperatura) diminui na seguinte série de sistemas: Ni-Mn-C, Fe-Ni-C, Fe-Al-C e Cu-Mn-C. Portanto, pode-se dizer que os cristais produzidos a partir do sistema Ni-Mn-C são mais “defeituosos” do que aqueles sintetizados no sistema Fe-Ni-C, uma vez que, conforme já mencionado, maiores velocidades de crescimento implicam em diamantes com maior teor de defeitos e inclusões.

Além dos catalisadores convencionais mencionados acima existem atualmente vários outros tipos de catalisadores. Em 1996 Wakatsuki e seus colaboradores (1996) relataram que certos metais de transição que inicialmente não exibem efeito catalítico podem ser combinados e, desta forma, passar a serem utilizados como catalisadores no processo de síntese de diamantes.

Especificamente a combinação é feita com um elemento que não forma carbeto (repelente de carbono) com um segundo elemento que seja formador de carbeto (atrator de carbono) (Sung, 1996). Metais dos grupos IVA, VA e VIA atuam com “atratores” de carbono. Os do grupo IB, especificamente o cobre, a

prata e o ouro, seriam os elementos “repelentes” de carbono. Entretanto, deve ser ressaltado os valores de pressão e temperatura de síntese de diamantes em presença de catalisadores não-convencionais (6 a 7 GPa e 1550 a 200°C) é superior àqueles observados quando se utiliza catalisadores convencionais (4,3 a 5,6 GPa e 1200-1300°C).

Zinco e Germânio também podem ser utilizados como catalisadores (Kanda et al, 1994). Porém foi observado que para temperaturas abaixo de 1400°C não há formação de diamantes. Conforme já mencionado, este limiar de temperatura é maior do que o observado para a síntese industrial utilizando catalisadores convencionais. Isto deixa evidente que um elemento/composto que não exibe efeito catalítico pode passar a exibir este efeito em temperaturas mais elevadas. De fato, em temperaturas mais elevadas, pode ocorrer a formação de diamantes a partir de soluções de não-metais tais como o fósforo e o carbonato de cálcio (Kanda, 1994).

Além dos catalisadores já citados, compostos não metálicos tem sido aplicados na produção de diamantes como catalisadores, sendo os resultados publicados em diversas patentes. Akaishi e seus colaboradores (1990) dividiu estes compostos em duas categorias. A primeira é constituída pelos compostos em que o diamante é formado a partir do produto da decomposição do composto, tais como carbetos (Wakatsuki, 1966) e carbonatos (Wolf *et al*, 1988; Gerlach *et al*, 1989). A segunda categoria refere-se ao óxidos, hidróxidos, sulfatos e cloretos (Shulzhenko, 1972; Akaishi et al, 1990; Litvin *et al*, 1999).

A “força” de um catalisador pode ser avaliada a partir da energia de ativação do processo de transformação grafite em diamante (Sung, 1996). A barreira energética determina o limite inferior da temperatura necessária para a formação dos diamantes. Na tabela 2 estão apresentados os valores mínimos de pressão e temperatura para diversos tipos de catalisadores.

Tabela 2 – Catalisadores utilizados na síntese de diamantes (Sung, 1996)

| <b>Catalisador/solvente</b> | <b>Pressão (GPa)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|
| Ni-Cr-Fe                    | 4,5                  | 1150                    |
| Mn-Cu                       | 4,8                  | 1400                    |
| Fe-Ni                       | 5,0                  | 1280                    |
| Co                          | 4,8                  | 1450                    |
| Mn-Co                       | 5,0                  | 1450                    |
| Ni-Cr                       | 5,1                  | 1450                    |
| Fe                          | 5,1                  | 1400                    |
| Mn-Ni                       | 4,3                  | 1250                    |
| Ni                          | 5,2                  | 1400                    |
| Mn                          | 5,4                  | 1500                    |
| CaSO <sub>4</sub>           | 7,7                  | 1700                    |
| CaCO <sub>3</sub>           | 7,7                  | 1800                    |
| P                           | 7,7                  | 1800                    |

O limite inferior da temperatura dos catalisadores, invariavelmente, localiza-se sob seus respectivos pontos de fusão. Assim, as curvas de fusão destes catalisadores determinam a temperatura mínima de síntese no sistema Me-C. Por outro lado, o limiar para os elementos/compostos não-convencionais estão acima do ponto de fusão. Isto deixa claro que o fato do catalisador estar no estado fundido não é garantia de que ele irá promover a formação dos diamantes, a não ser que a temperatura do processo seja superior à temperatura de fusão do elemento/composto.

Diante do exposto pode-se ainda notar que existe uma aparente dependência entre o “grau de reatividade” do catalisador com o carbono. Se a reatividade é muito elevada observa-se a formação de carbetos em detrimento da formação dos diamantes. Por outro lado, se a reatividade é muito baixa, o grafite permanece intacto e, portanto, não há formação de diamantes. Isto demonstra que a efetividade do catalisador tenha uma atividade moderada em relação ao carbono (Sung, 1996, Kanda, 1994; Liang et al, 2006).

### 2.3 – EFEITOS DA ADIÇÃO DE DOPANTES (ADITIVOS) SOBRE O PROCESSO DE SÍNTESE

Um considerável interesse por estudo do processo de síntese de diamantes utilizando aditivos tem sido observado nos últimos 5 anos. Isto tem sido motivado por diversos fatores (Li *et al*, 2008; Wei *et al*, 2009; Liu *et al*, 2011; Liu *et al*, 2009):

1. Estes estudos permitem a obtenção de novos dados sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante;
2. Novos sistemas de cristalização podem potencialmente resultar na produção de diamantes com propriedades melhoradas;
3. Possibilidade de aumentar a taxa de nucleação e, conseqüentemente, o rendimento do processo que, por sua vez, implica na diminuição dos custos do processo

A adição de diferentes aditivos no sistema reacional também alteram a energia de ativação da transformação do grafite em diamante (Fedoseev *et al.*, 1984). A pesquisa conduzida por Novikov e Kisly (1979) mostrou que, quanto mais elevado o teor de carbono presente na fusão metálica, menor será o tamanho final dos cristais e maior será o grau de transformação do grafite em diamante. Em seus estudos Novikov e Kisly (1979) utilizou zinco como “diluyente” com o objetivo de reduzir o número de núcleos e, desta forma, aumentar o tamanho final dos cristais.

Rodjanskiy (1979) estudou o efeito da impregnação da mistura reativa com várias substâncias. Através da determinação da quantidade de cristais formados foi obtida a relação entre o número de cristais e o tempo de processo para diferentes temperaturas, sendo então estabelecida uma correlação entre a energia de ativação e o processo de nucleação do diamante.

Os experimentos de Rodjanskiy (1979) foram realizados em temperaturas entre 1100 e 1300°C e pressões onde o diamante é a forma termodinamicamente estável, sendo as condições de pressão e temperatura mantidas por cinco minutos. Grafite e a liga Ni-Mn foram os componentes básicos da mistura reativa. Para a impregnação da mistura reativa foram empregados três tipos de aditivos: nitreto de manganês, ferrocianeto de potássio e cianoamida de cálcio. Em todos os experimentos notou-se o aumento da energia de ativação da transformação grafite-diamante e diminuição da quantidade de cristais formados. Por exemplo, a energia de ativação do processo de síntese no sistema Ni-Mn-C determinada por Rodjanskiy (1979) foi de 54,5 kJ/mol. Com a adição de 0,4% de nitreto de manganês observou-se o valor de 105 kJ/mol. Entretanto, é necessário ressaltar que não foram

publicados dados sobre o rendimento do processo e nem mesmo da qualidade dos cristais obtidos.

Elyutin e colaboradores (1987) estudaram o efeito da adição de carbono amorfo ao sistema reacional sobre o processo de nucleação e crescimento dos diamantes. Segundo suas conclusões, a adição em teores acima de 0,5% em peso inibe o processo de nucleação. Foi mostrado também que a adição de carbono amorfo diminui o número de centros de cristalização. Por outro lado, o tamanho final dos cristais aumenta em função do aumento do teor de carbono amorfo.

Novikov e colaboradores (2001) determinaram que adições de cromo ao sistema Co-Fe-C (na região de estabilidade do diamante) resultaram no aumento do número de núcleos de cristalização e no grau de transformação do grafite em diamante. Foi notado também que a introdução do cromo promoveu a execução do processo em temperatura inferior à temperatura de fusão da liga base (Co-Fe) e aumentou também o coeficiente de difusividade do carbono.

Já Dutov e colaboradores (2006) avaliaram o efeito da adição de diversos aditivos (do grupo IV da tabela periódica) ao sistema Ni-Mn-C. Seus resultados apontaram para uma nova leitura sobre a real função dos metais catalisadores no processo de nucleação e crescimento. Eles concluíram que a principal função do metal é a de manter a diferença de temperatura entre as superfícies do diamante em crescimento e do grafite e, ainda, diminuir a temperatura localmente onde ocorre a formação dos núcleos. Isto explicaria a formação dos cristais com elevado teor de inclusões.

Com objetivo de melhorar as propriedades dos cristais, ou seja, diminuir o teor de inclusões e defeitos nos diamantes, têm sido reportado na literatura o uso de nitretos no sistema Fe-Ni (Liang *et al*, 2007; Yu *et al*, 2008). A partir da adição de nitretos ( $\text{NaN}_3$  e  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ) foram produzidos cristais com morfologia perfeita, com hábito cubo-octaédrico e octaédrico de coloração verde. Foi observado também a mudança no teor de inclusões formadas pelo ferro, sendo detectada a presença de nitreto de ferro.

A utilização do alumínio como aditivo foi estudada por Liu e colaboradores (2007). Eles investigaram a influência do alumínio sobre a cor, morfologia, velocidade de crescimento e teor de inclusões nos diamantes sintetizados no sistema Fe-Mn-C. Eles verificaram que a presença de alumínio no meio reacional promove a diminuição da velocidade de crescimento dos cristais e que as inclusões

encontradas nos cristais constituem-se em ligas de Fe-Al. Foi observada uma drástica diminuição na concentração de nitrogênio nos cristais, os que os tornam adequados para aplicações tecnológicas de ponta (Li *et al*, 2008).

Além das propriedades dos cristais, a produtividade por ciclo de síntese é também um fator que deve ser levado em consideração em termos de avaliação da efetividade do processo (Skury, 2001). Um aumento na produtividade, sem prejuízo das propriedades dos cristais, significa diminuição de custos. Portanto, o desenvolvimento de tecnologias destinadas para a produção de diamantes com baixo custo e propriedades apropriadas para o destino aos quais estes cristais estão sendo produzidos é relevante. Nessa ótica, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos através da utilização do zinco como aditivo (Medeiros, 2005; Sá 2009; Oliveira 2010; Liu, 2011).

Nos trabalhos de Medeiros (2005), Sá (2009) e Oliveira (2010) foram estudadas as adições de zinco em teores que variam de 0 a 10% de Zinco ao sistema Ni-Mn-C. Ficou claramente demonstrado que a presença do zinco no meio reacional altera de forma significativa o rendimento do processo e promove o aumento da friabilidade (baixa resistência mecânica) dos cristais. Já Liu e colaboradores (2011) estudaram a adição de zinco ao sistema Fe-Ni-C. Seus resultados demonstram que a temperatura de síntese no sistema Fe-Ni-C com zinco como aditivo é mais elevada do que sem zinco. Eles observaram também que a presença de zinco, até certo ponto, aumenta a velocidade de crescimento. Porém, zinco em excesso impede o processo de nucleação dos cristais.

Além dos efeitos já mencionados, alguns aditivos (e seus compostos) podem também atuar como centros de nucleação e, portanto, exibir significativo efeito sobre o processo de cristalização dos diamantes (Shipilo *et al*, 2002). Neste contexto podem-se ser encontrados como aditivos as ligas de ferro-carbono contendo Si, Mn, P e enxofre (Shipilo *et al*, 2005).

Segundo Shipilo e colaboradores (2005), a introdução destas ligas ao sistema Ni-Mn-C promove a redução da taxa de transformação do grafite em diamante devido à diminuição da solubilidade do carbono na fusão metálica. Porém, os cristais obtidos exibem maior resistência mecânica e diminuição do teor de nitrogênio nos cristais.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Os experimentos do presente trabalho foram executados nas seguintes etapas:

- Preparação da mistura reativa
- Calibração do DAP (pressão e temperatura)
- Execução do processo da síntese de diamante;
- Análises de difração de raios-x do produto de síntese
- Extração e purificação dos diamantes
- Caracterização dos cristais obtidos.

#### 3.1 – PREPARAÇÃO DA MISTURA REATIVA

A mistura reativa utilizada neste trabalho foi composta por grafite espectral de origem Ucrâniana e liga  $\text{Ni}_{40\%}\text{Mn}_{60\%}$  fabricada nas instalações do IPT-USP. A substância dopante empregada será ferro, sob a forma de pó com tamanho de partícula  $< 100 \mu\text{m}$ , pureza analítica (PA), marca VETEC, em diversos teores em peso (%).

Foram preparados dois diferentes tipos de misturas homogêneas:

- Tipo 1: mistura grafite + liga Ni-Mn (mistura básica);
- Tipo 2 : mistura grafite + liga Ni-Mn + Fe.

As amostras da mistura tipo 2, por possuírem diferentes teores do dopante ferro foram codificadas de acordo com o percentual em peso adicionado à mistura básica. A codificação está apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3** – Codificação utilizada para adição de diversos teores de ferro.

| Codificação | QA | QB | QC | QD | QF | QG |
|-------------|----|----|----|----|----|----|
| Teor (%)    | 0  | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  |

No intuito de investigar a influência do dopante ferro puro, serão realizados ciclos completos de 10 minutos de síntese com amostras sem e com ferro.

A pesquisa contará com 60 amostras para os experimentos, conforme mostra a Tabela 4, cuja quantidade considera-se estatisticamente satisfatória para inferência posterior dos resultados. A temperatura do processo será na faixa de 1250 -1300° C.

**Tabela 4** – Quantidade de amostras para cada intervalo de tempo.

| Teor de Ferro (%) | Tempo (minutos) | Quantidade de amostras |
|-------------------|-----------------|------------------------|
| 0                 | 10              | 10                     |
| 1,0               | 10              | 10                     |
| 2,0               | 10              | 10                     |
| 3,0               | 10              | 10                     |
| 4,0               | 10              | 10                     |
| 5,0               | 10              | 10                     |
| Total             | -               | 60                     |

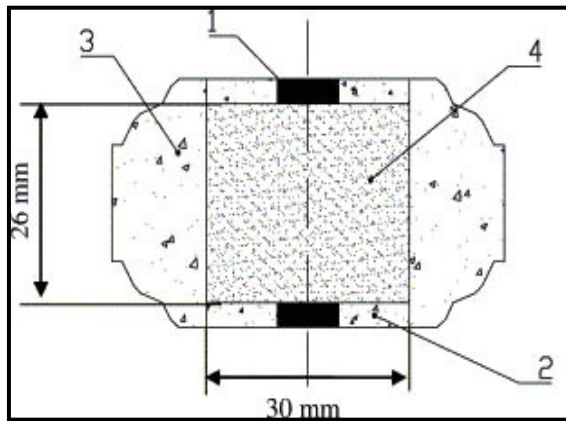
Os componentes da mistura foram misturados em um misturador elétrico, modelo cônico PYRAMID, por 30 minutos com peso igual a 38,5g mais o percentual de dopante. A amostra pesada para cada experimento teve o seu volume compactado em matriz apropriada especial (conforme Figura 3.1), com força de 12 ton na prensa Danpress, sendo transferida diretamente para o interior da cápsula deformável, figura 10.



**Figura 10** – Matriz de compactação (a) e prensa utilizada para compactação (b).

Após a instalação da mistura, a cápsula foi fechada com os discos de proteção de calcita e condutor de grafite conforme mostrado na Figura 11.





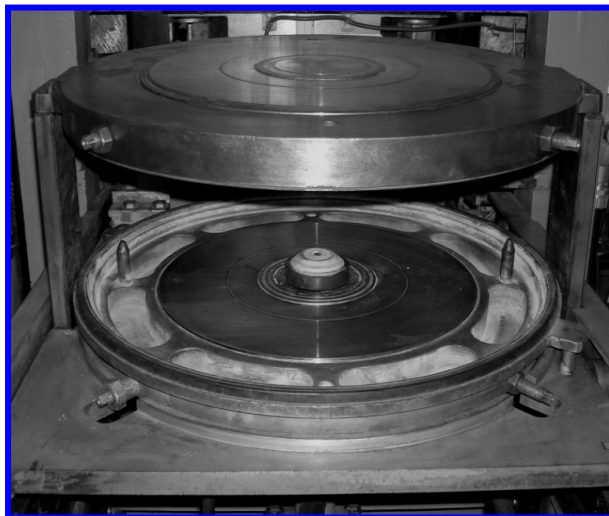
(a)



(b)

**Figura 11** – (a) Cápsula fechada e (b) forma esquemática: 1 – condutores de grafite; 2 – discos de proteção; 3 – cápsula deformável; 4 – mistura reativa.

Após a montagem, a cápsula deformável juntamente com anel plástico-polimérico será instalada no interior do dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna com concavidade central, Figura 12.



(a)



(b)

**Figura 12** - Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central com a cápsula montada e instalada (a), cápsula instalada com anel polimérico (b).

. Para a geração da alta pressão, as bigornas se aproximam uma em direção à outra, na direção vertical, sob a ação da força da prensa, deformando plasticamente a cápsula nos topos da bigorna. Parte do material da cápsula é extrudado para fora, formando assim a gaxeta, a qual após atingir uma espessura específica, veda a câmara de compressão.

### 3.2 - CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE ALTA PRESSÃO DO TIPO BIGORNA COM CONCAVIDADE

A calibração é realizada com ajuda do programa computacional do comando da prensa de 2500 toneladas.

#### 3.2.1 - CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

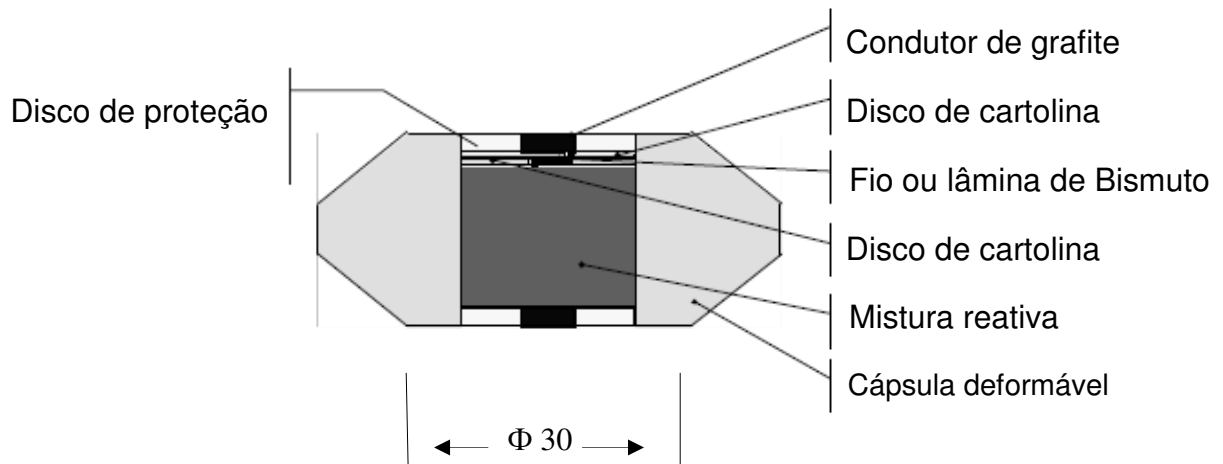
A medida da pressão dentro da câmara de compressão é uma tarefa bem complicada, não sendo possível realizá-la de forma direta para cada operação. A utilização de métodos indiretos fundamentados em sensores que apresentam transições de fase detectadas pela variação na resistência elétrica dos mesmos para determinados valores de pressão, torna possível a avaliação da pressão dentro da câmara de compressão a partir da equação constituída  $P_2 = f(P_1)$ .

A Tabela 5 mostra alguns valores de transição de fase característicos para alguns metais e compostos que podem ser utilizados como sensores na calibração

**Tabela 5** – Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente

| <b>Calibrante</b>  | <b>Pressão (GPa)</b> |
|--------------------|----------------------|
| Bi I – II          | $2,55 \pm 0,01$      |
| Bi II – II         | 2,67                 |
| Tálio              | $3,6 \pm 0,03$       |
| Itérbio            | 4,0                  |
| Seleneto de Chumbo | $4,3 \pm 0,2$        |
| Telureto de Chumbo | $5,1 \pm 0,2$        |
| Bário              | $5,5 \pm 0,1$        |
| Bi V – VII         | $7,7 \pm 0,3$        |

Com base em trabalhos anteriores (Skury, 2001; Medeiros, 2005; Sá, 2009, Oliveira 2010), serão utilizados como sensores o Bismuto que apresenta transição de fase I –II em  $2,55 (\pm 0,01)$  e o Seleneto de Chumbo (PbSe) em  $4,3 \text{ GPa} (\pm 0,2)$ . O esquema de montagem do sensor para a calibração da pressão está apresentado na Figura 13.



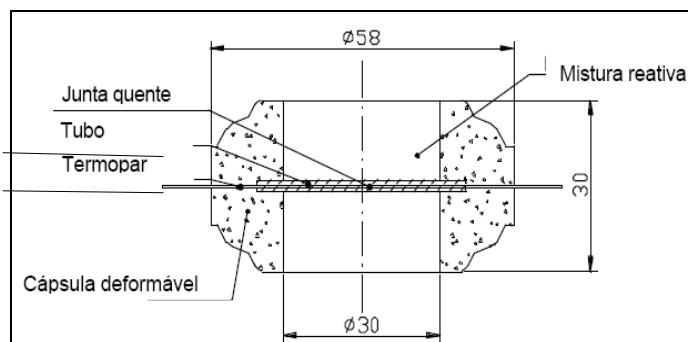
**Figura 13** - Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão.

Conforme já mencionado, o princípio desta calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. Sendo monitorada a queda de resistência elétrica no computador da prensa, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração pela função  $P_2 = f(P_1)$ , na qual  $P_1$  é a pressão no cilindro principal da prensa e  $P_2$  no interior da câmara de compressão (Silva, 2010).

### 3.2.2 - CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

A calibração da temperatura é realizada através da utilização de um conjunto de termopares tipo K (Ni +10% Cr) / (Ni +2% Al +2% Mn +1% Si) inserido diametralmente no interior do conjunto cápsula-mistura reativa.

A forma esquemática da montagem do termopar na cápsula deformável é mostrada na figura 14.



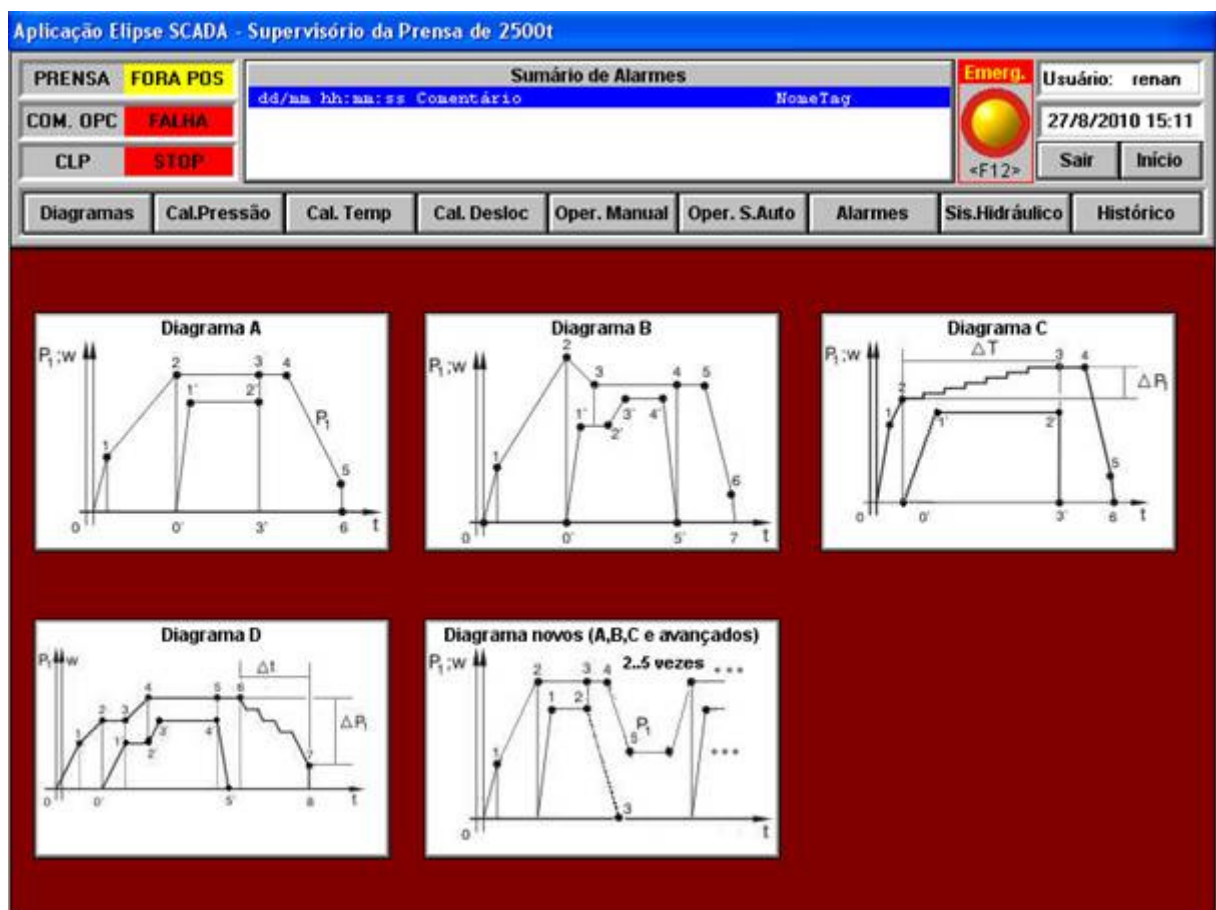
**Figura 14** - Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.

Este procedimento permite a construção do gráfico da curva de calibração através da função  $T(^{\circ}\text{C}) = f(I)$  que será utilizada em todos os experimentos.

### 3.3 – PARÂMETROS DE SÍNTESE

Todos os experimentos, independente do teor de ferro adicionado, serão executados sob pressão teórica de 4,6 GPa, temperatura 1250°C-1300°C, com duração de 10 minutos, contados a partir do alcance da temperatura do processo. Estes parâmetros foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF (Skury, 2001; Hespanhol, 2004; Medeiros, 2005; Sá, 2009; Silva, 2010).

Os parâmetros serão inseridos no comando computadorizado da prensa, usando o diagrama A, figura 15, e os mesmos serão registrados pelo software de supervisão executados e armazenados automaticamente para análises posteriores.

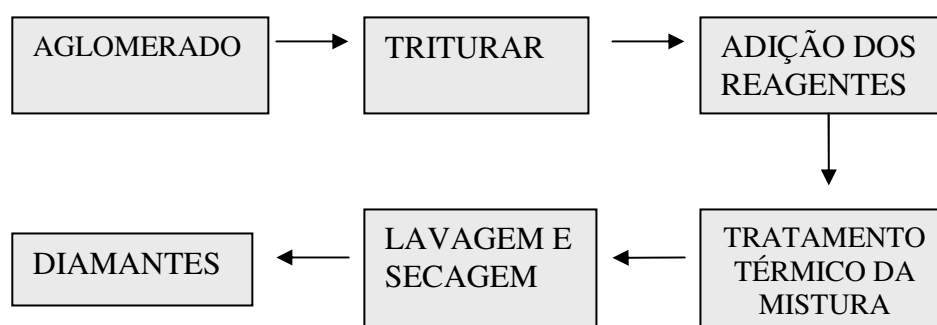


**Figura 15** – (a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tela de operação utilizando o diagrama A.

### 3.4 – EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS DIAMANTES A PARTIR DOS AGLOMERADOS

Após o processo de síntese, o produto obtido é um corpo sólido formado principalmente por grafite não transformado, diamantes, metais, carbetos de composição variável e outros compostos formados pela reação no volume da célula reativa durante o processo de síntese.

O processo de extração e purificação dos diamantes será feito através da utilização de métodos baseados em ataques ácidos. A Figura 16 apresenta o esquema com as etapas básicas do processo de purificação dos diamantes empregadas na presente tese.



**Figura 16** – Esquema geral do processo de purificação (Skury, 2001).

Processo de extração em que será utilizando ataque ácido, segue a seguinte rota:

1. Triturar mecanicamente o aglomerado até obter granulometria abaixo de 2,0mm.
2. Preparar solução de  $\text{HNO}_3$  em água. Adicionar o aglomerado triturado e tratar em manta aquecedora por 30–60 min.
3. Após tratamento, adicionar em Becker de 2L, 3/4 de seu volume de água. Repetir a operação de lavagem por 3 vezes.
4. Ao resíduo adicionar dicromato de potássio, 100–200  $\text{cm}^3$  de água e ácido sulfúrico. Adicionar o ácido cautelosamente a fim de evitar efervescência forte na parede do Becker. Adicionar água fria com auxílio de pisquete para evitar transbordamento.

5. Ao fim do tratamento, resfriar, adicionar água e lavar o resíduo. Se necessário, repetir o procedimento descrito no item 4.
6. Preparar solução de aproximadamente 500 mL de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Tratar a solução em manta aquecedora. Ao fim do tratamento, resfriar a amostra.
7. Adicionar á amostra uma solução de KOH aquecendo até fervura em manta aquecedora por cerca de 20 min. Resfriar.
8. Lavar com água morna em abundancia o resíduo obtido no item 7.
9. Lavar os diamantes com solução fraca de ácido clorídrico e água.
10. Decantar e lavar os diamantes em água.
11. Secar em temperatura de 100–150 °C.

Maiores detalhes relativos ao processo de purificação não serão colocados, por se tratar de processo tramitando no INPI para registro de patente (PI 0601888-2).

### **3.5 - CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.5.1- ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

Em uma primeira etapa a análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi objetivo analisar a região de fratura dos aglomerados, ou seja, os detalhes morfológicos tanto do grafite quanto do diamante. Será utilizado o MEV, marca SHIMADZU, modelo Superscan – SSX – 550 com EDS acoplado. Para as análises os aglomerados sintetizados serão diametralmente fraturados e colocados em suportes específicos e posteriormente metalizadas. O objetivo desta análise é a avaliação das alterações morfológicas do grafite em função do teor de ferro. Na segunda etapa, ou seja, após a extração e purificação dos diamantes os cristais serão também observados no MEV em duas etapas distintas: antes e após o ensaio de friabilidade.

#### **3.5.2 - ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DO RAIOS X**

Os difratogramas de raios x (DRX) das amostras foram obtidos em um equipamento DIFFRACTOMETER XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU, nas

seguintes condições de operação: radiação  $K_{\alpha}$  do Cu (40 kV/30 mA); velocidade do goniômetro de  $0,01^{\circ}$  ( $2\theta$ ) por passo; tempo de contagem de 3,0 segundo por passo e dados coletados de  $10$  a  $95^{\circ}$  ( $2\theta$ ). As interpretações qualitativas de espectro serão efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados DD View PDF-2 (ICDD, 2006) do software Bruker Diffrac.

O objetivo da análise é identificar as fases presentes em cada aglomerado (grafite – diamante – liga metálica – outros compostos). A partir dos difratogramas serão calculados o grau de transformação do grafite em diamante, a velocidade de crescimento dos cristais e os parâmetros estruturais do grafite.

### 3.5.2.1 - CÁLCULO DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DO GRAFITE EM DIAMANTE

Skury e colaboradores (2003), fazem a avaliação da produtividade de diamantes da seguinte relação que também será utilizada pelo presente trabalho:

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

$G_T$  : grau de transformação da grafite em diamante;

$I_{D_{111}}$  : intensidade do pico do diamante na direção  $[111]$ ;

$I_{G_{002}}$  : intensidade do pico da grafite na direção  $[002]$ .

Os valores de  $I_{D_{111}}$  e  $I_{G_{002}}$  são obtidos a partir dos difratogramas de raios-X.

## 3.6 - AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE

A avaliação da produtividade dos diamantes obtidos em cada aglomerado serão colocados na balança analítica, marca GEHAKA BG440, com precisão de 0,001g, para a determinação de sua massa.

Avaliando a produtividade do processo ( $\alpha$ ), proposta por Bezrukov (1976), é calculada segundo equação abaixo, conferindo uma relação direta com a eficiência do processo de síntese:

$$\alpha = \frac{n \cdot \rho_D}{m \cdot \rho_G} \quad \text{Eq. (20)}$$

Onde:

$n$  : quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

$m$ : quantidade de grafite na mistura reativa inicial em gramas;

$\rho_D$ : densidade teórica do diamante;

$\rho_G$ : densidade teórica do grafite.

Substituindo os valores conhecidos das densidades do grafite e diamante 2,25 e 3,51 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, tem-se:

$$\alpha = 0,641 \cdot \frac{n}{m} \quad \text{Eq. (21)}$$

Para Kidalov et al. (2007) a avaliação da produtividade pode ser dada pelo percentual do grafite transformado (GT) na síntese de diamante:

$$\text{GT (\%)} = \frac{m_D}{m_G} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.12]}$$

Onde:

$m_D$ : quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

$m_G$ : quantidade de grafite na mistura reativa inicial em gramas.

### 3.7 - CÁLCULO DA VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

A velocidade de crescimento dos cristais, será avaliada através da equação (Fedoseev et al., 1984).

$$v = \frac{G_T}{t} \quad \text{Eq. (22)}$$

Onde  $v$  é a velocidade de crescimento,  $G_T$  é o grau de transformação do grafite em diamante e  $t$ , o tempo de síntese.

### 3.8- DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMÉTRICA

Os cristais obtidos em cada aglomerado serão separados por granulometria utilizando peneiras padronizadas da marca BRONZINOX, com auxílio de um vibrador da marca PRODUTEST. Cada ciclo de separação teve duração de 30 minutos. A sequência de peneiras disponíveis no LAMAV/CCT/UENF que foram utilizadas foi a seguinte (em  $\mu\text{m}$ ): 500, 425, 355, 300, 250, 212, 150, 106, 53 e fundo. A Tabela 6 mostra a sequência de peneiras utilizadas, caracterizando 10 grupos granulométricos.

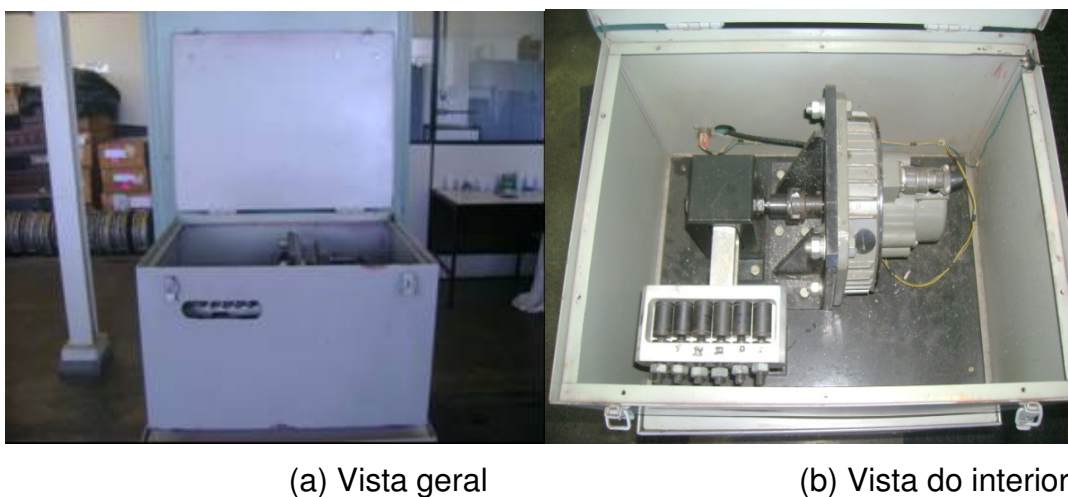


**Tabela 6** – Grupos granulométricos caracterizados pela sequência das peneiras.

| Grupo | Sequência (µm) |
|-------|----------------|
| 1     | > 500          |
| 2     | 500/425        |
| 3     | 425/355        |
| 4     | 355/300        |
| 5     | 300/250        |
| 6     | 250/212        |
| 7     | 212/150        |
| 8     | 150/106        |
| 9     | 106/53         |
| 10    | 53/fundo       |

### 3.9 – FRIABILIDADE

Com o objetivo de se estimar a qualidade dos diamantes foram realizados os testes de friabilidade. Para a determinação da friabilidade dos cristais foram utilizado o equipamento FRIETESTER 1, fornecido pela empresa Composite Complex sediada em Kiev, o qual está apresentado na figura 17.

**Figura 17** - Equipamento utilizado nos testes de friabilidade.

Para a realização dos ensaios serão pesados dois quilates (0,4 g) de diamantes e colocados no recipiente apropriado, figura 3.12 (b), que por sua vez é

instalado no FRIETESTER. Após a realização de cada ensaio deve ser determinado o índice de friabilidade. O índice de friabilidade será determinado pela equação (Caveney, 1975):

$$IF = \frac{t}{\ln\left(\frac{100}{R}\right)} \quad \text{Eq. (23)}$$

Onde:

R : razão entre a massa retida na malha e original da amostra do teste para mesma granulometria e teor de Fe;

t : tempo do teste.

Após os testes, foram calculados o percentual de quebra sofrido por cada amostra, pela fórmula:

$$\text{Percentual de Quebra (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{Eq. (24)}$$

Onde:

$m_1$  : diferença entre a massa original do teste e massa retida na malha;

$m_2$  : massa original da amostra do teste.

Após os testes partículas foram novamente separadas por granulometria. Serão realizados ensaios para todos os tipos de mistura utilizados, ou seja, para todos os teores de ferro adicionados à mistura.

### 3.10 – ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO (FTIR)

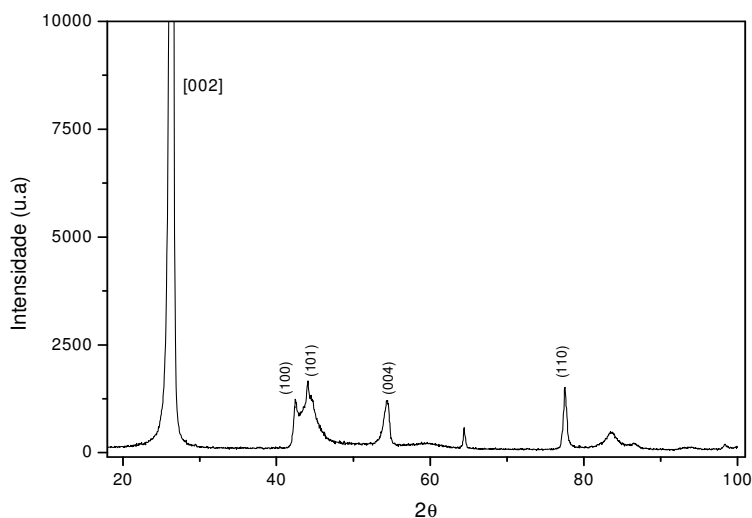
Os ensaios foram feitos para os variados teores de ferro, nos parâmetros de absorvância, na faixa de 399.00 a 4000.00  $\text{cm}^{-1}$ , varredura de 40, resolução 4. Aparelho IRAFFINITY-1 (FOURIER TRANSFORM), SHIMADZU spectrophotometer.

## CAPÍTULO 4

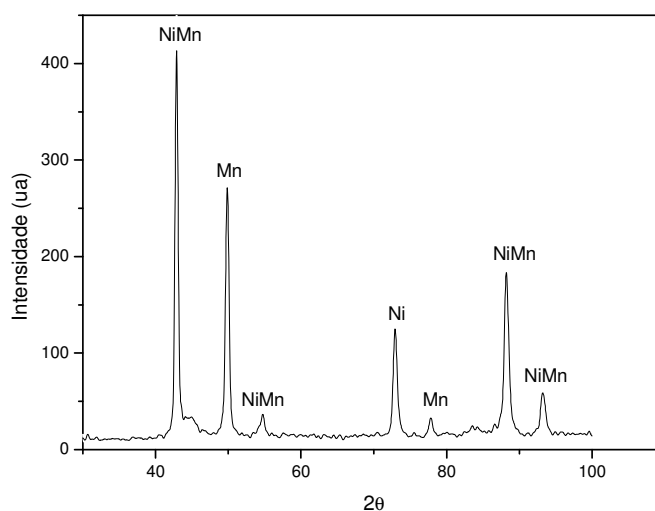
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA – PRIMA

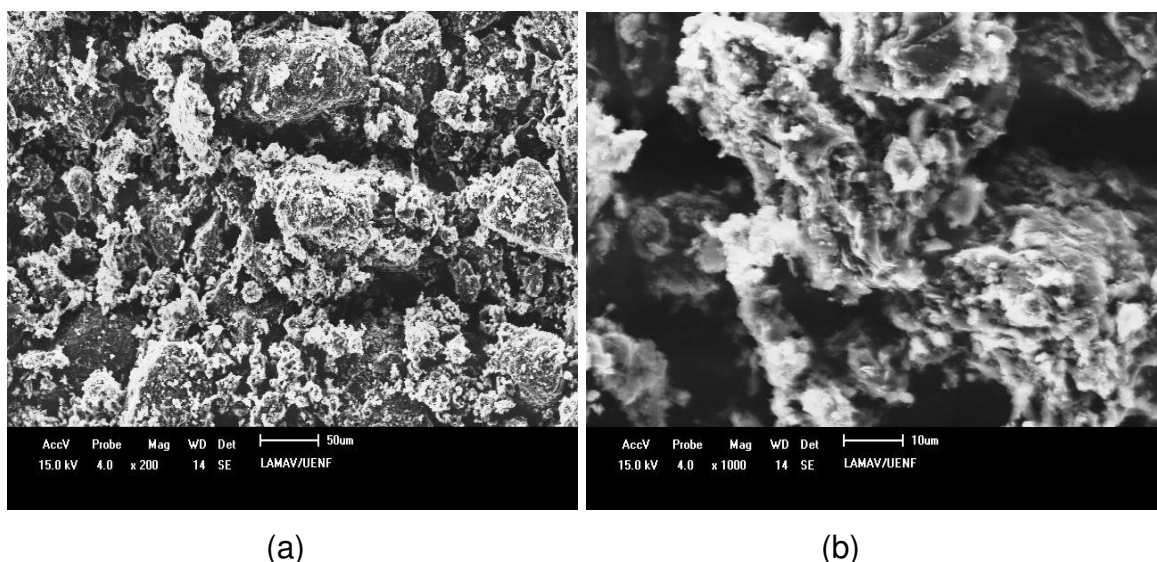
A metodologia descreveu a forma de preparação da mistura reativa, sendo esta constituída de 50 % de grafite e 50% de liga Ni-Mn-C com posterior adição de ferro em variadas porcentagens, ou seja, de 0 a 5% de ferro em massa. A seguir será apresentada a caracterização estrutural e morfológica do grafite e da liga. As Figuras 18 e 19 apresentam respectivamente os difratogramas do grafite e da liga e em seguida as micrografias nas figuras 20 e 21 exibem a morfologia do grafite e da liga.



**Figura 18** – Difratograma de raios- x do grafite.

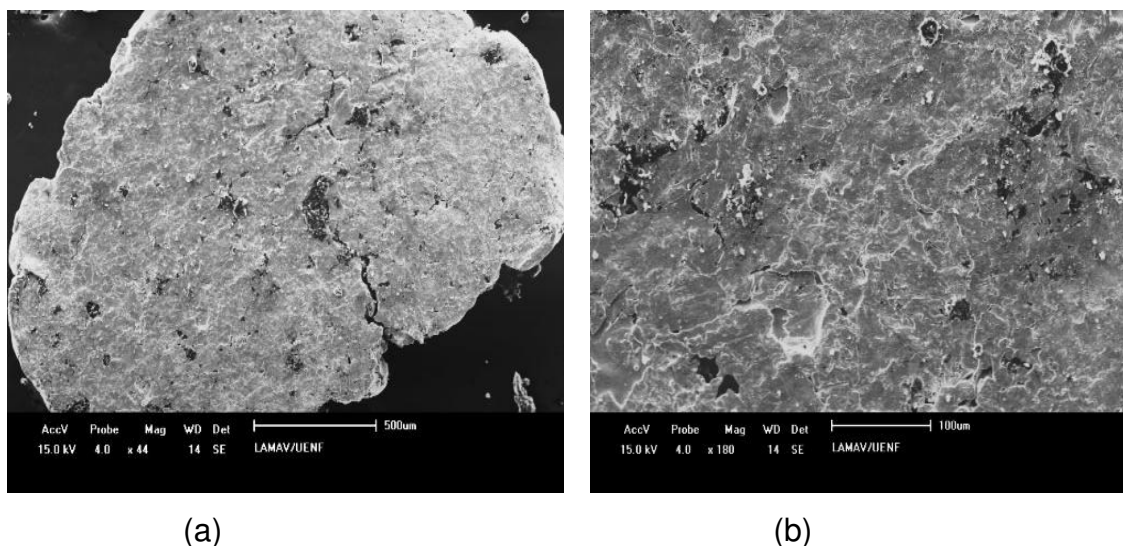


**Figura 19** – Difratoograma de raios- x da liga Ni-Mn-C.



**Figura 20** - Morfologia característica do grafite. (a) aspecto geral das partículas; (b) detalhe da morfologia.

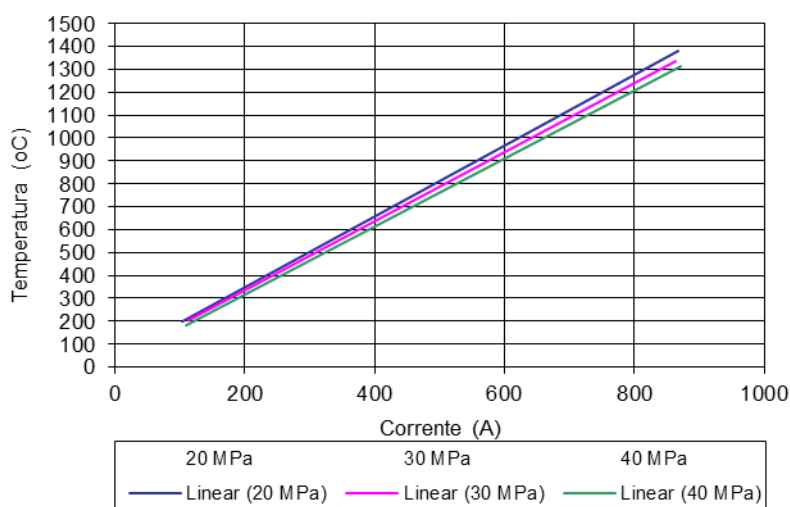
Conforme pode ser observado na Figura 20, o grafite utilizado apresenta uma distribuição de tamanho de partícula bastante diversificada, variando de 10 a 200µm, com morfologia do tipo escamado e em forma de aglomerados. A Figura 21 mostra que a liga Ni-Mn é constituída por cavacos arredondados. A análise granulométrica revelou a presença de cavacos com tamanho de partícula variando entre 250 a 400µm.



**Figura 21** – Morfologia característica do liga **Ni-Mn**. (a) aspecto geral da partícula (b); detalhe da superfície da partícula.

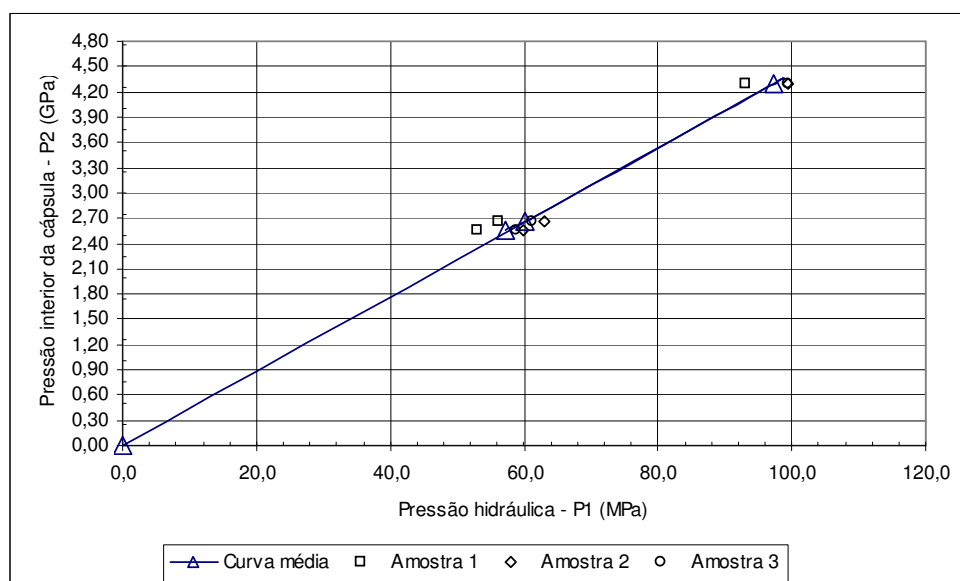
## 4.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de calibração da temperatura para três diferentes níveis de pressão. Conforme pode ser observado, o aumento da pressão provoca alterações no valor da temperatura para o mesmo valor de corrente elétrica. Esta alteração é atribuída ao efeito da pressão sobre a força eletromotriz do termopar. Portanto, para a execução do processo de síntese foram tomados os valores médios.



**Figura 22** – Curva de calibração da temperatura

Na Figura 23 está apresentada a curva obtida a partir da calibração da pressão do conjunto célula-dispositivo. Para a calibração foram utilizadas três amostras.



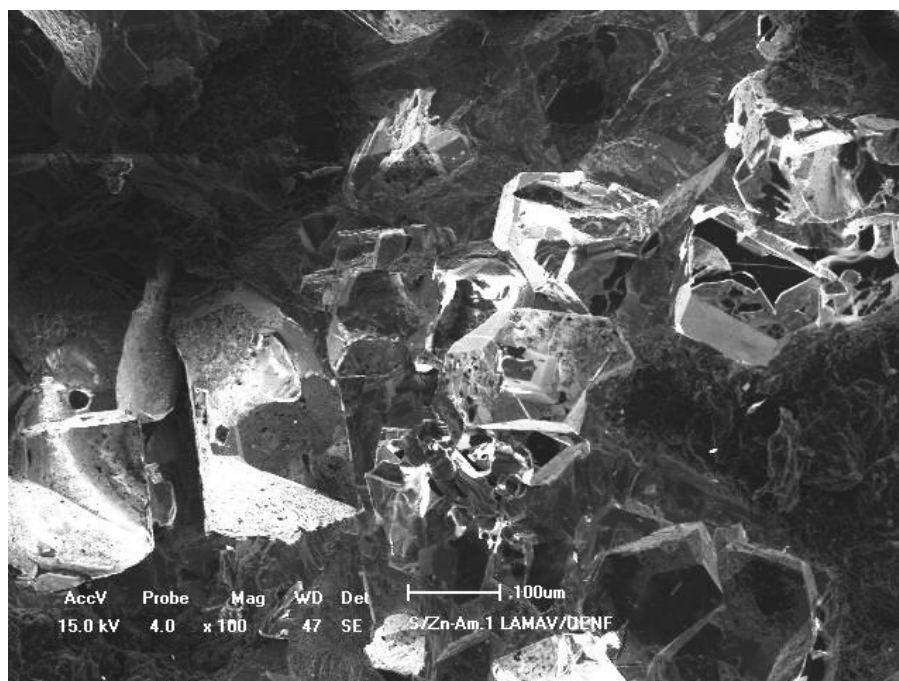
**Figura 23** – Curva de calibração da pressão

Assim, tomando como base o diagrama de fases do carbono e os resultados de outras pesquisas do SMSD, foram escolhidos os valores da pressão ( $P_2$ ) e da corrente elétrica que correspondem à pressão e temperatura de trabalho, ou seja, 820 A (correspondente à 1250-1300°C) e 103 MPa (correspondente à 4,5GPa).

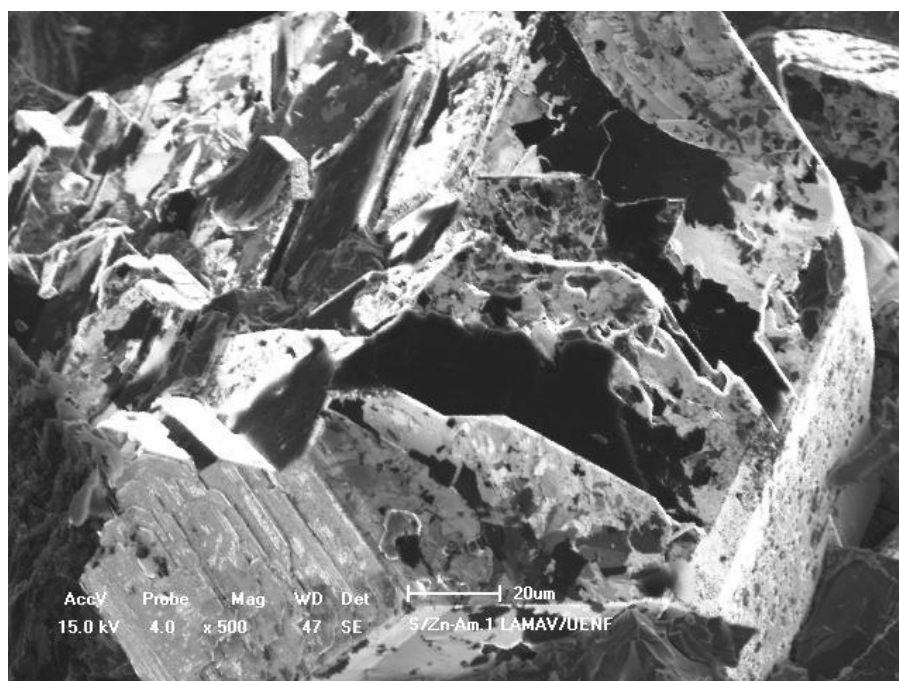
#### 4.3 – ANÁLISE DA REGIÃO DE FRATURA DOS AGLOMERADOS

De acordo com a seqüência apresentada na metodologia, inicia-se a apresentação e discussão dos resultados a partir da análise da região de fratura dos aglomerados obtidos após a execução dos processos de síntese. Nas Figuras 24 a 34 estão apresentadas as micrografias referentes aos aglomerados obtidos com e sem a adição de ferro.

Na Figura 24 observa-se a região de fratura característica para os aglomerados obtidos sem a adição de ferro. Nota-se que a maioria dos cristais é defeituosa em termos de morfologia. Esta é uma característica dos cristais obtidos no sistema Ni-Mn-C utilizando o DAP do tipo bigorna com concavidade, assim como dos parâmetros aplicados neste trabalho. Na Figura 25 está apresentado em maior aumento um cristal exibindo os defeitos superficiais.



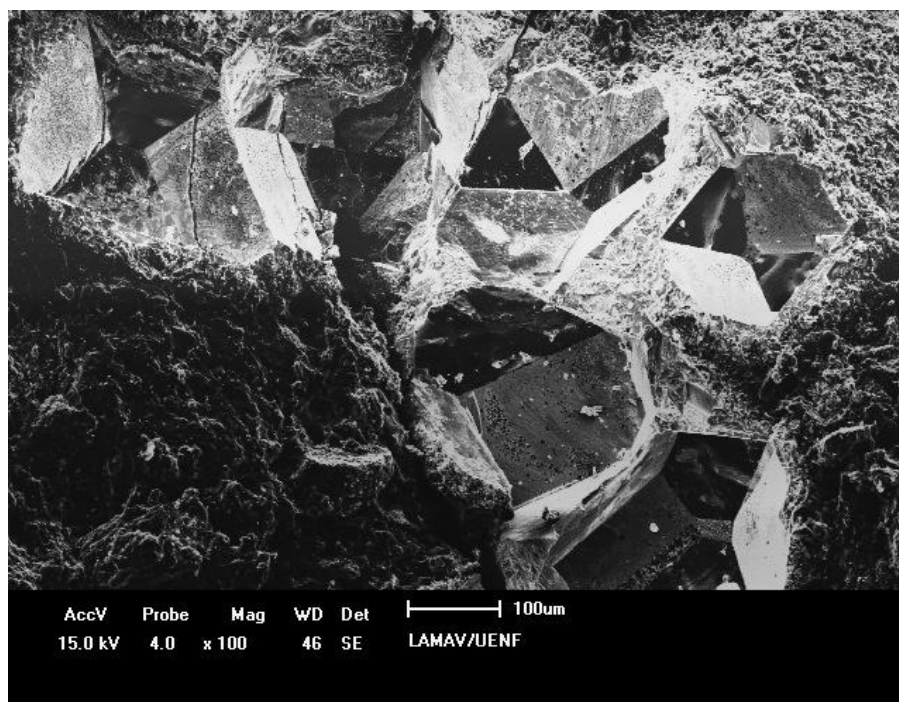
**Figura 24** – Região de fratura do aglomerado obtido sem adição de ferro.



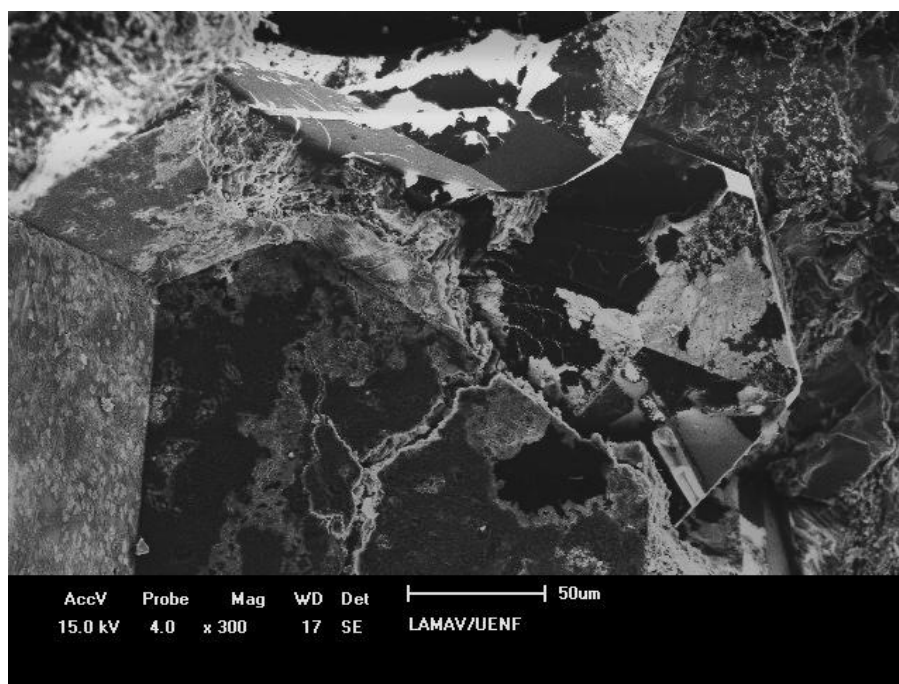
**Figura 25** – Detalhe de um cristal com muitos defeitos superficiais.

O aspecto da região de fratura dos aglomerados obtidos a partir da síntese com 1% de ferro está mostrada na Figura 26. Pode-se observar que a introdução do ferro alterou de forma significativa a morfologia dos cristais. Embora ainda defeituosos, a natureza dos defeitos superficiais aparentemente é distinta daquela observada para os cristais produzidos sem a adição de ferro.





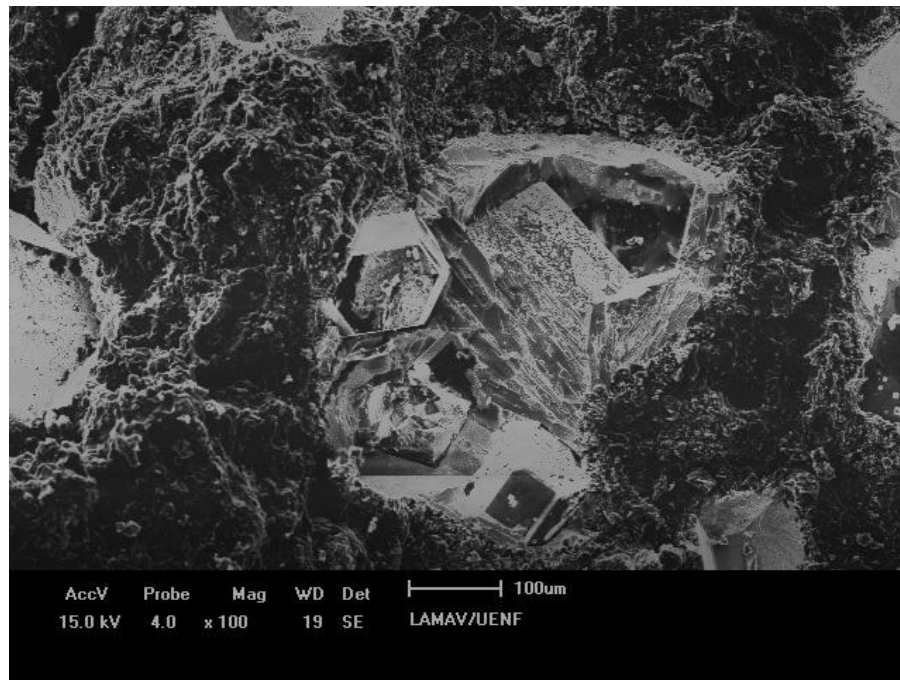
**Figura 26** - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 1% de ferro.



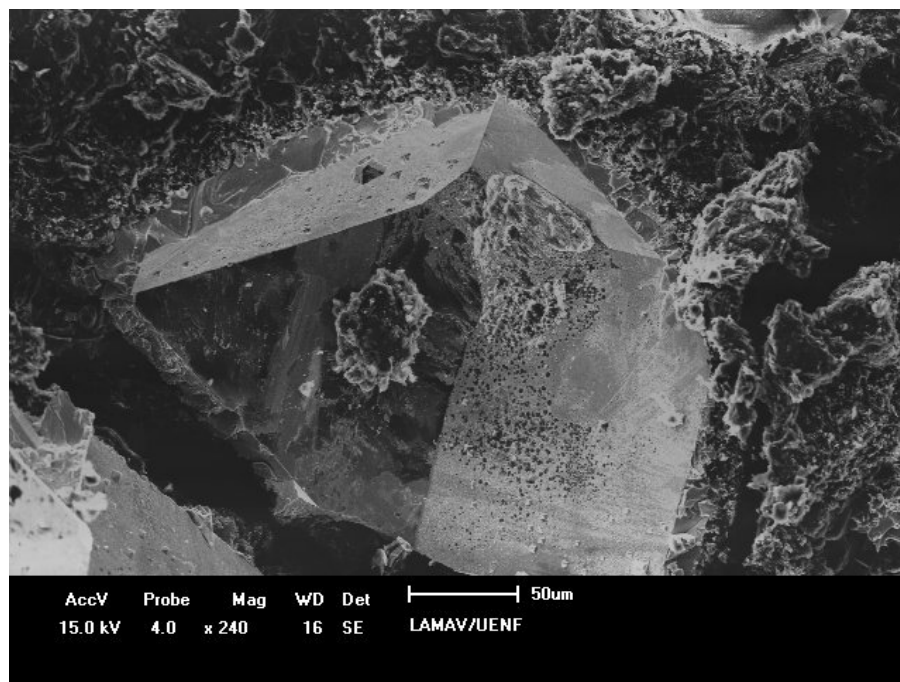
**Figura 27** – Detalhe da superfície dos cristais.

Para adições de 2% de ferro notou-se que a distribuição dos cristais no aglomerado sofreu alterações, Figura 28. Também foi observada uma diminuição na quantidade de cristais por área observada, assim como na granulometria dos cristais. Conforme pode ser observado na Figura 29 os defeitos superficiais são distintos daqueles observados nos cristais obtidos com 1% de Fe. Este efeito será melhor discutido nas seções posteriores deste capítulo.



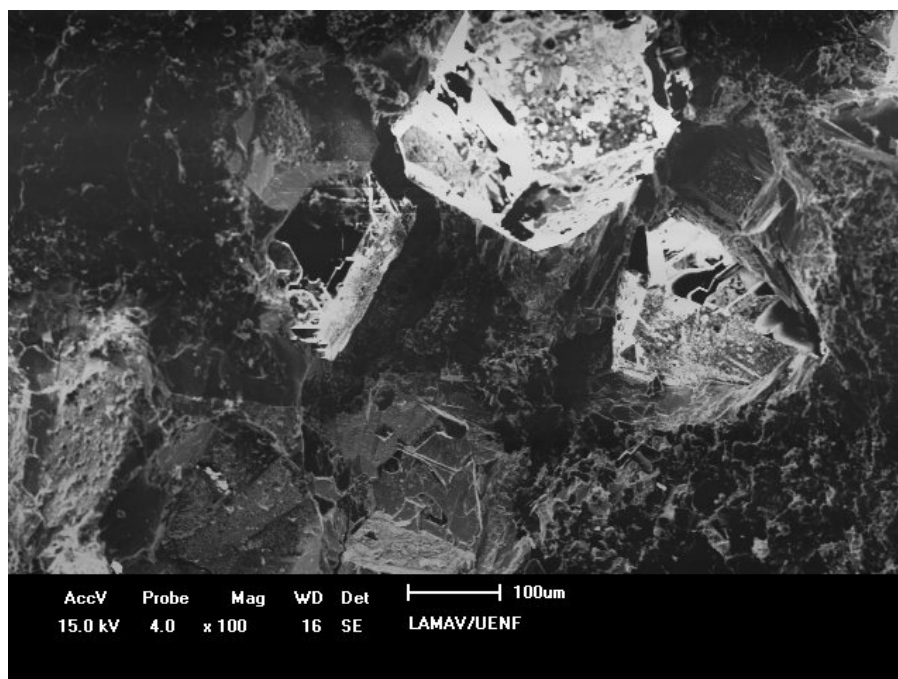


**Figura 28** - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 2% de ferro.

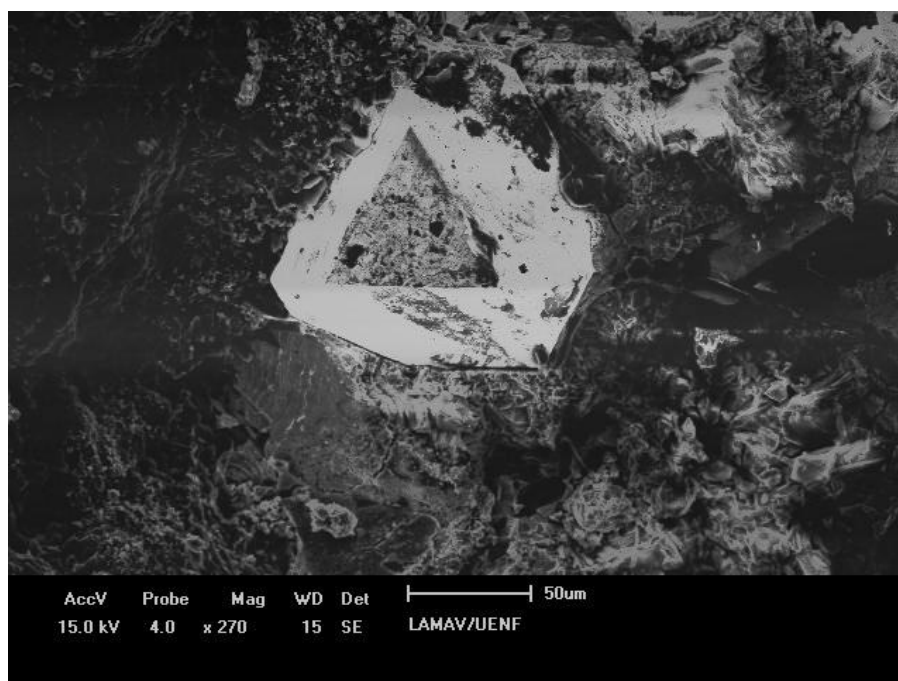


**Figura 29** – Detalhe da superfície dos cristais.

Na Figura 30 está apresentado o aspecto geral da região de fratura dos aglomerados obtidos a partir da síntese com adição de 3% de ferro. Neste caso, as alterações observadas referem-se tanto à distribuição dos cristais no aglomerado quanto às alterações da morfologia do grafite ao redor dos cristais, Figura 31.



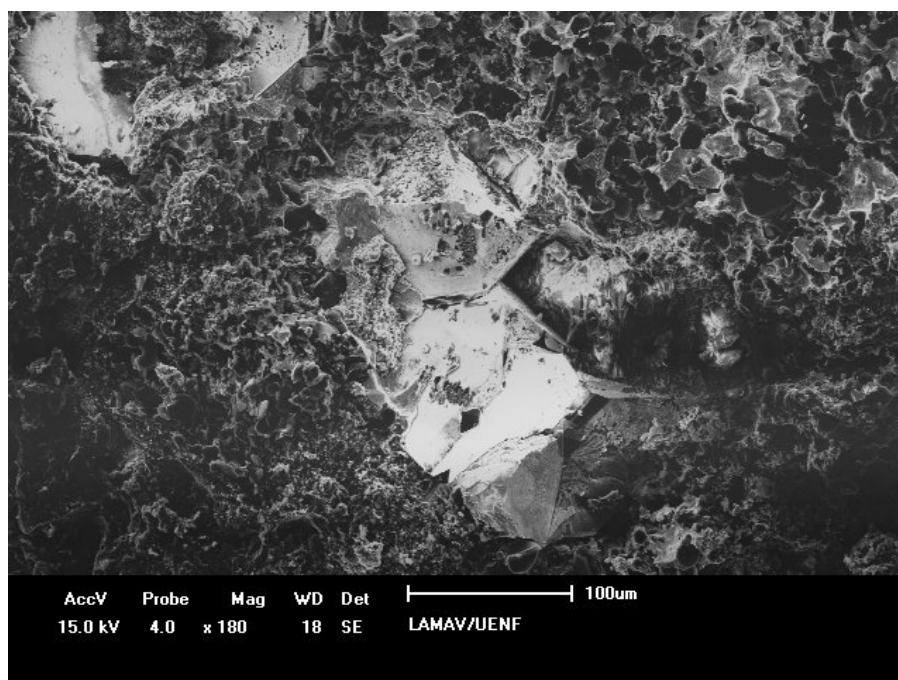
**Figura 30** - Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 3% de ferro.



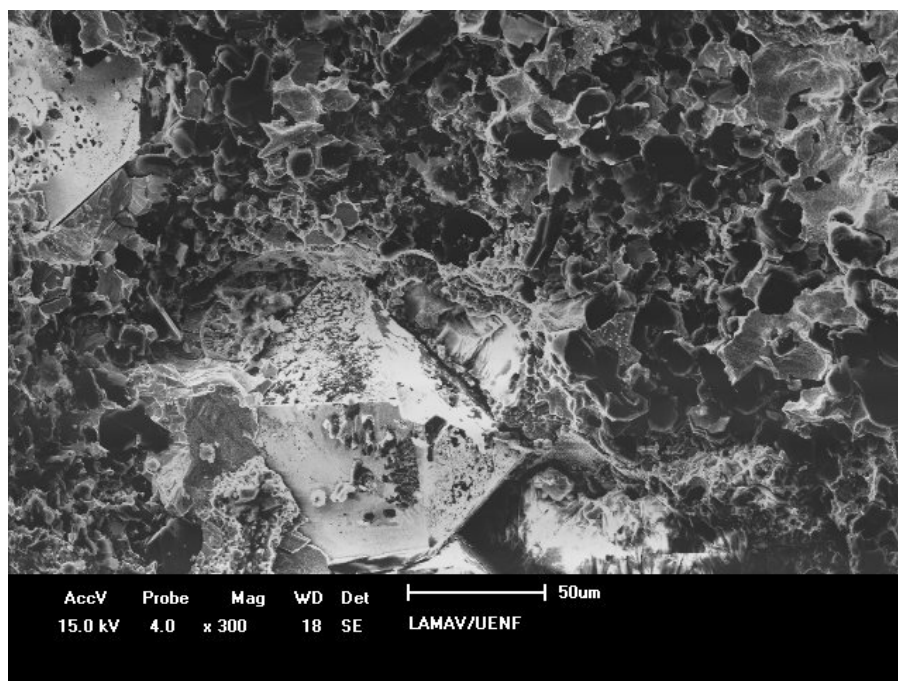
**Figura 31** – Detalhe da superfície dos cristais.

Adição de 4% de Ferro no meio reacional provocou alterações bastante significativas, principalmente no que tange à morfologia do grafite, Figuras 32 e 33. Nota-se que a morfologia do grafite é distinta daquela observada para os outros teores de ferro. Aparentemente, além da transformação em diamante, esta mudança pode possivelmente estar associada ao processo de recristalização do grafite,

caracterizada pela mudança da morfologia predominantemente esferoidal das partículas.



**Figura 32** – Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de ferro



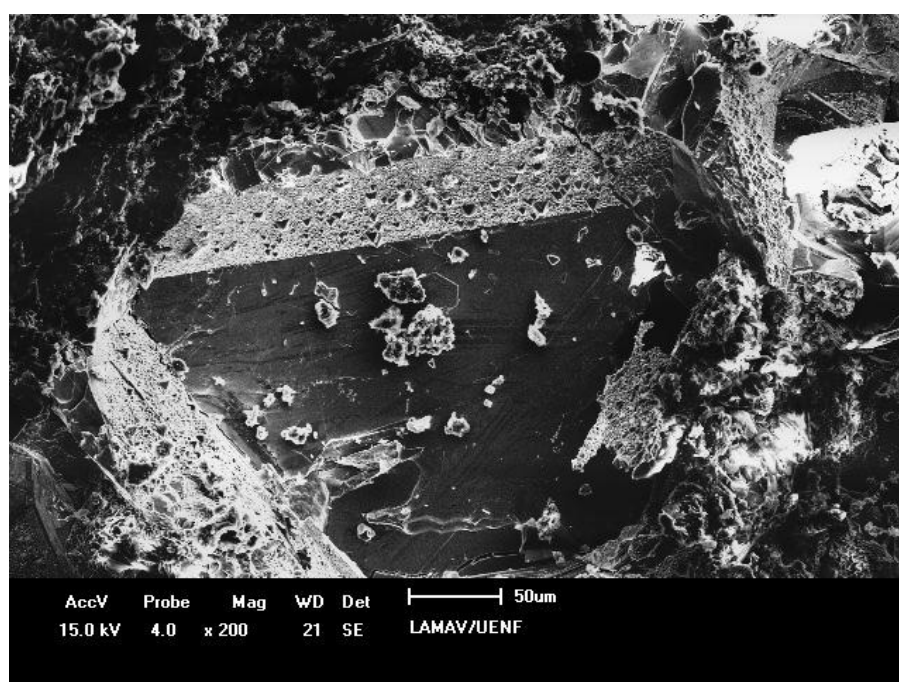
**Figura 33**– Detalhe da superfície dos cristais e da morfologia do grafite

Na Figura 34 pode ser observado o aspecto geral da região de fratura dos aglomerados obtidos com a adição de 5% de ferro. Os cristais exibem muitos defeitos superficiais e marcas de crescimento, entretanto, praticamente todos os cristais estão recobertos com camada metálica e partículas, provavelmente de

grafite ou carbeto, Figura 35. Este comportamento é característico para alta velocidade de crescimento. Porém, neste ponto da análise, isto ainda é uma suposição.



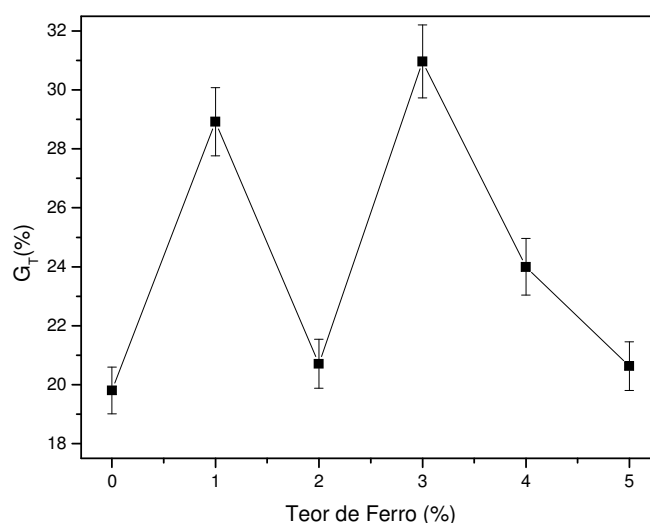
**Figura 34** – Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 5% de ferro



**Figura 35**– Detalhe da superfície dos cristais e da morfologia do grafite

A análise da região de fratura dos aglomerados revela que, aparentemente, a presença do Fe na região de formação dos diamantes altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. Novikov (1999) mostrou que a energia

interfacial é mais sensível à adição de dopantes do que a solubilidade do carbono na fusão metálica, sendo, portanto um fator de extrema relevância para o processo de transformação do grafite em diamante. Por exemplo, a diminuição da energia interfacial provoca diminuição do trabalho na nucleação, resultando no aumento da velocidade de crescimento dos cristais. Seguindo este raciocínio, Novikov (1999) sugeriu que existe uma correlação entre o grau de transformação do grafite em diamante ( $G_T$ ) e a energia interfacial. Na Figura 36 estão apresentados os resultados referentes ao cálculo  $G_T$  para cada teor de ferro.



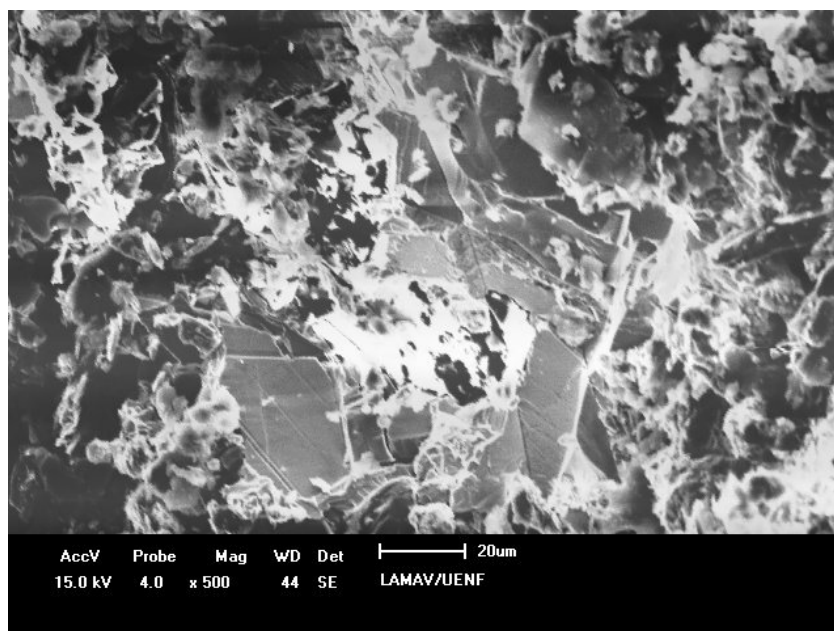
**Figura 36** – Variação do grau de transformação em função do teor de ferro.

Conforme pode ser observado na figura 34, a presença de ferro na fusão metálica altera consideravelmente o processo de formação dos diamantes. Para todos os teores adicionados, em relação à síntese sem dopantes, houve aumento do  $G_T$ , sendo este menos expressivo para 2 e 5%.

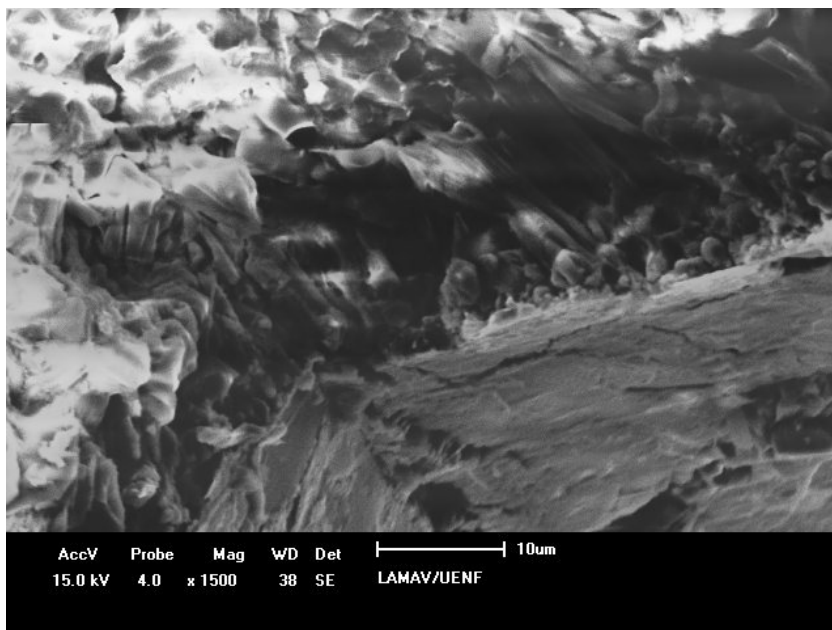
Uma outra característica que também pode fornecer indícios da influência do ferro sobre a energia superficial é a hábito dos cristais na superfície de fratura. Segundo Novikov (1999), a anisotropia da energia interfacial afeta o hábito dos cristais devido aos diferentes graus de molhamento das faces dos cristais em crescimento (nos planos (111) e (100)). É conhecido também que o crescimento preferencial das faces é proporcional à energia superficial: quanto menor a energia maior a facilidade de crescimento. Observando-se as Figuras 24 a 35, nota-se que com a adição de Fe, os cristais passam de bastante irregulares (0%Fe) até cristais, embora com defeitos e marcas de crescimento, bem facetados. Além disso, com o

aumento da concentração do Fe na fusão metálica nota-se que o hábito dos cristais vai mudando. O efeito do Fe na modificação do hábito dos cristais está, provavelmente, associado ao processo de difusão em massa e adsorção seletiva dos átomos de carbono no cristal em crescimento. No caso dos cristais de diamante a face de maior energia superficial é a referente ao plano (100). Isto causa uma mudança na anisotropia da energia interfacial das diferentes faces, criando assim as condições energéticas favoráveis para o desenvolvimento das faces cúbicas (Perevertailo et al, 1996; Naidich *et al.*, 1983, Skury et al, 2007).

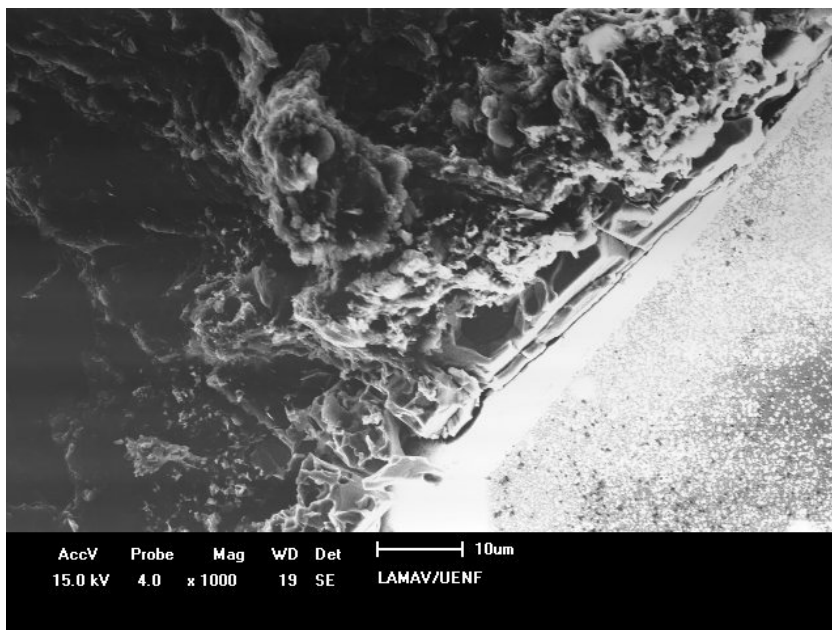
Ainda em relação às análises da região de fratura dos aglomerados foram observadas algumas alterações na morfologia do grafite, Figuras 37 a 42.



**Figura 37** – Detalhe da interface grafite-diamante sem adição de ferro.

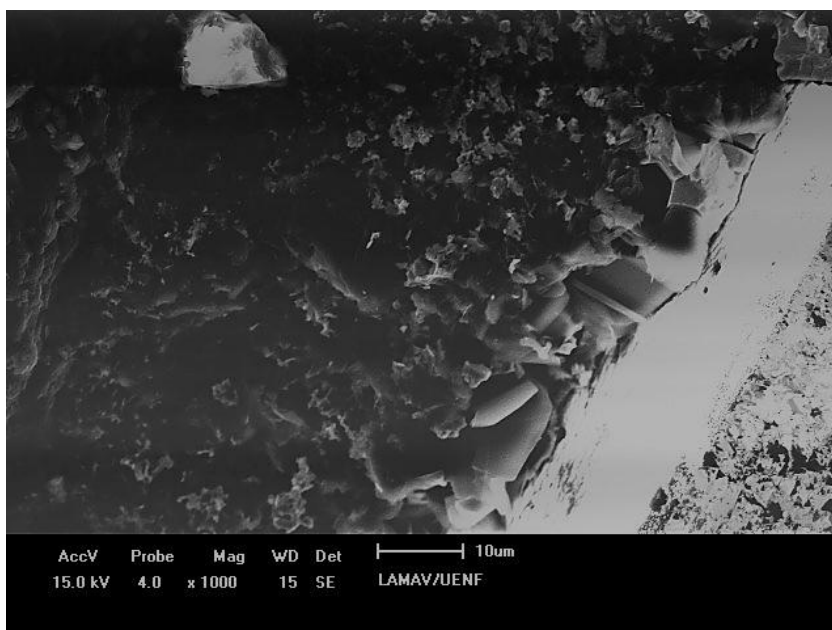


**Figura 38** – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 1% ferro



**Figura 39** – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 2% ferro

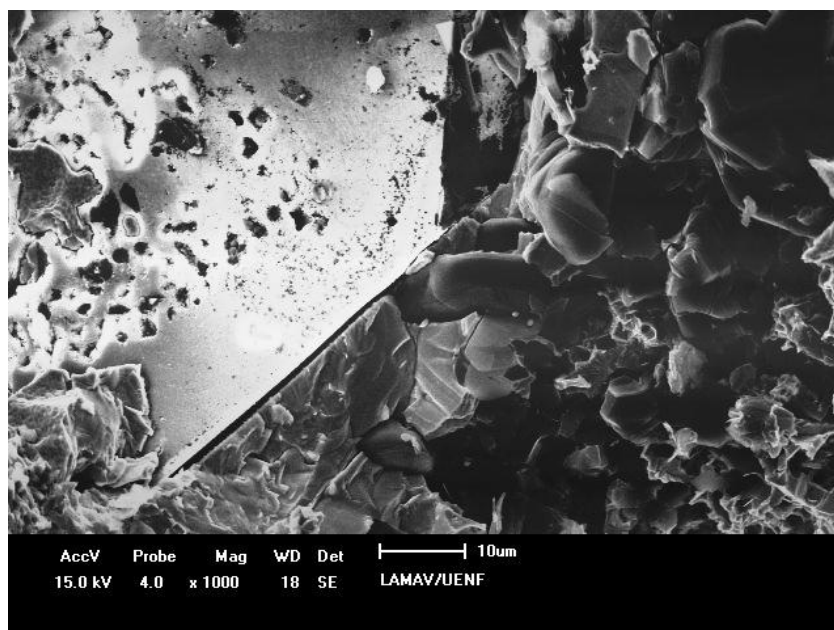




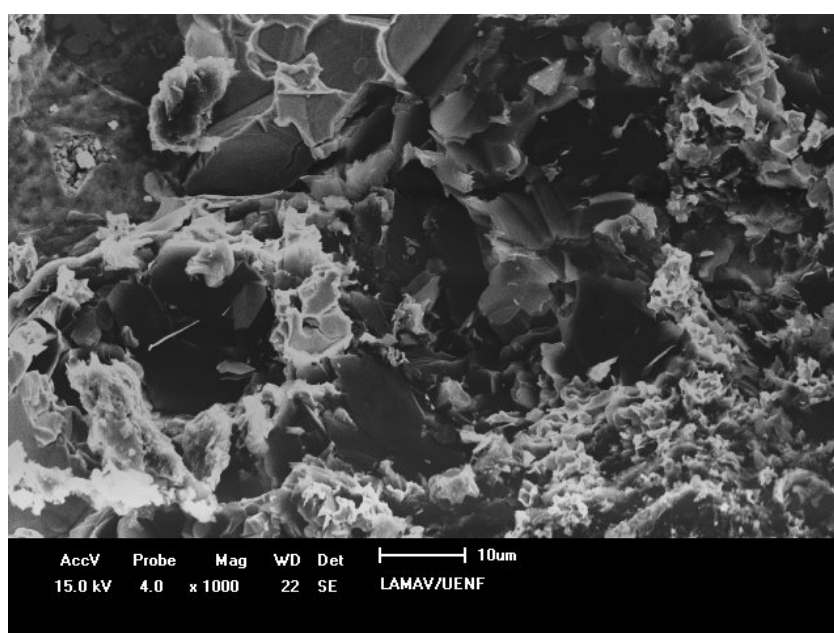
**Figura 40** – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 3% ferro

A comparação das figuras 37 a 40 mostra que na interface grafite-diamante o grafite apresenta morfologia sob a forma de placas que, aparentemente, quanto mais próximo do cristal maior a tendência em alcançar uma forma geométrica definida, sendo este comportamento mais evidente para adições de 2 e 3%. Este comportamento é um indicativo da existência do processo de recristalização do grafite. Segundo Skury (2001) a presença de grafite recristalizado na zona de formação dos diamantes dá origem a cristais com baixa quantidade de defeitos morfológicos. Este comportamento será melhor discutido na seção referente à análise da morfologia dos cristais.





**Figura 41** – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 4% ferro



**Figura 42** – Detalhe da interface grafite-diamante para adição de 5% ferro

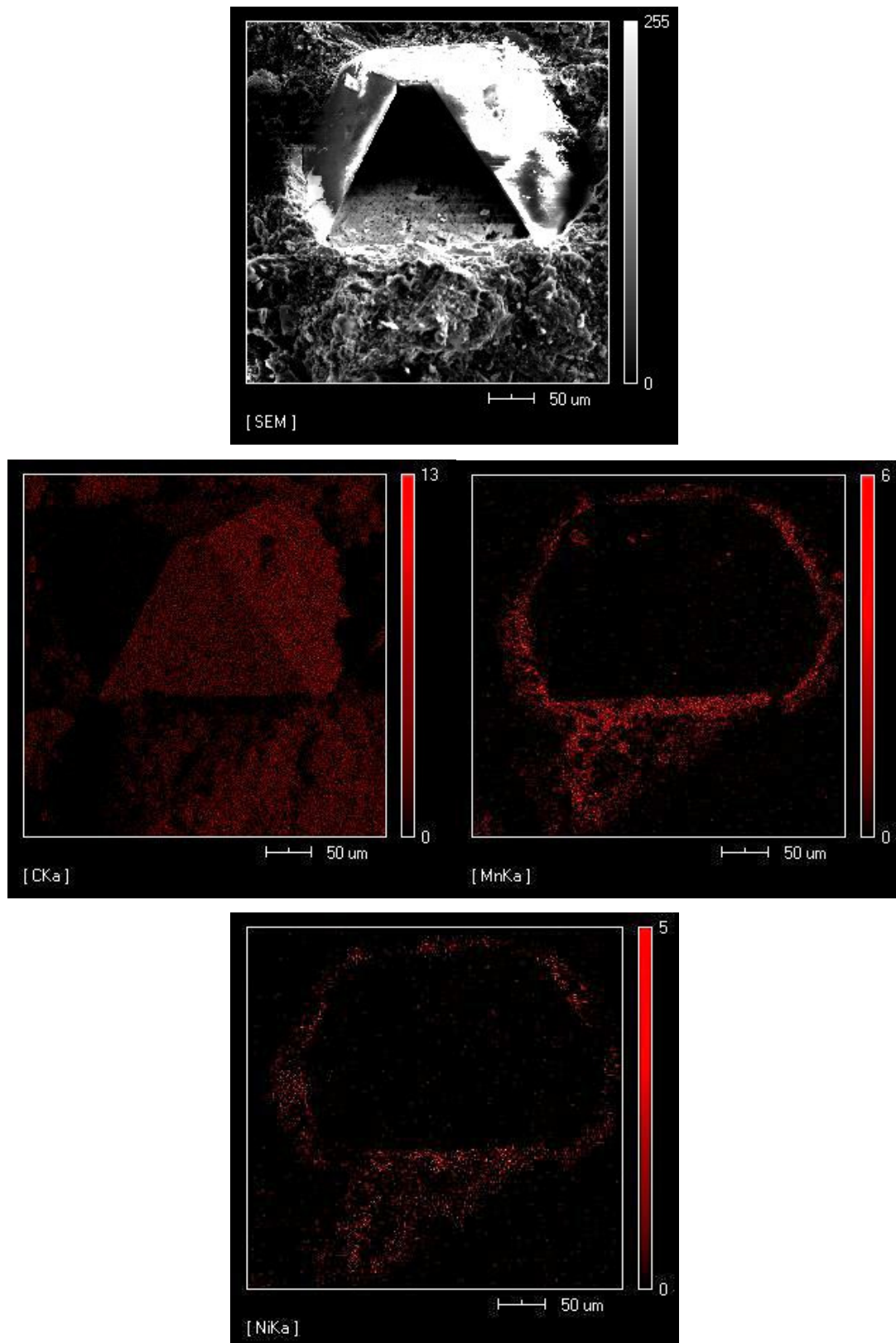
Outro aspecto relevante que deve ser destacado nesta seção refere-se à distribuição dos metais ao redor dos cristais. Esta análise foi feita a partir dos resultados do mapeamento e análise pontual por EDS na região de fratura dos aglomerados. As Figuras 43 a 48 mostram os resultados destas análises.

Conforme pode ser observado nas micrografias, os cristais nucleiam na interface grafite-catalisador e crescem em direção à fonte de carbono. O filme metálico isola o cristal. Tomando-se como parâmetro as micrografias das amostras

---

sem ferro, observa-se que, aparentemente a presença do ferro na zona de reação afeta a concentração do Ni e do Mn ao redor dos cristais. Nota-se também que quanto maior o teor de ferro, maior é a concentração dos metais tanto ao redor quanto na superfície dos cristais. Além disso, nota-se também a mudança na morfologia dos cristais, com uma “aparente” melhora da superfície, ou seja, menor teor de defeitos superficiais.

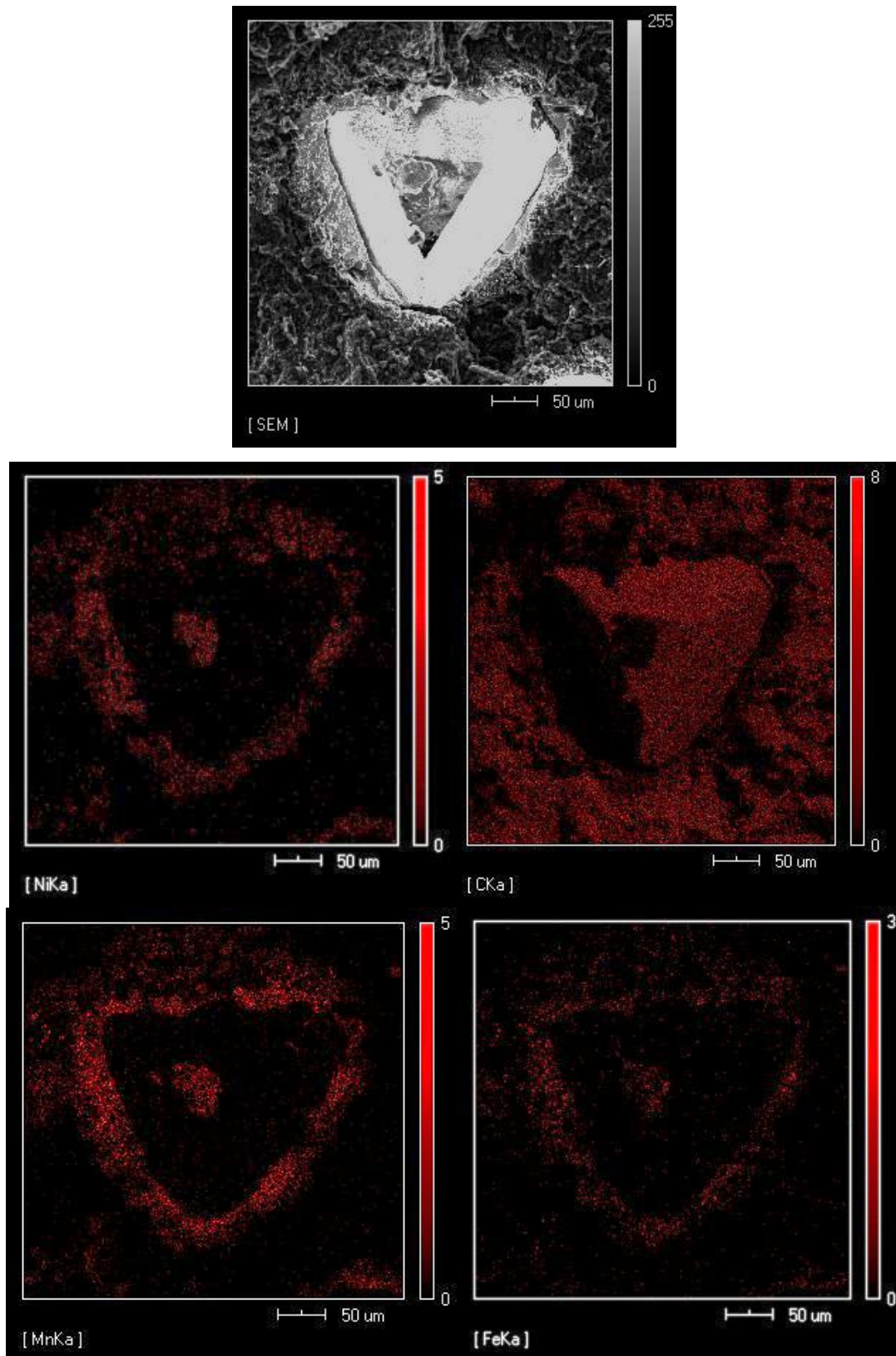
Na tentativa de se associar o grau de transformação, Figura 36, e distribuição/composição do filme metálico induz à especulação de que quanto mais uniforme e denso (concentrado) é o filme maior deverá ser o grau de transformação,



**Figura 43** – Mapeamento por EDS da região de fratura sem adição de Fe

Na Figura 43 pode ser constada a presença do Mn e Ni na interface do diamante, permitindo supor a participação destes elementos, constituintes da liga, no processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante, durante a síntese.

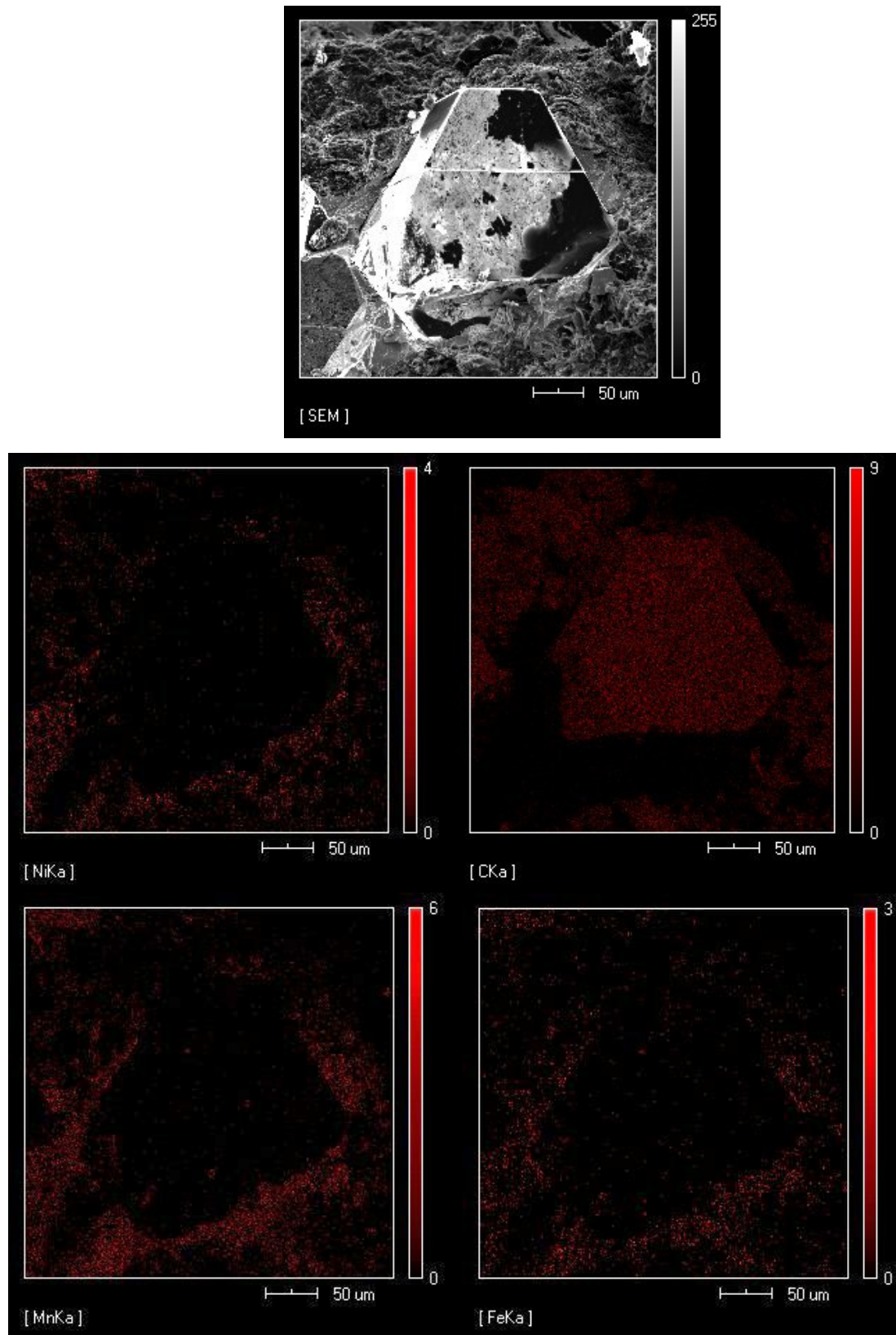
Na Figura 44, o mapeamento pontual por EDS, detecta na superfície do cristal componentes da liga e o elemento Fe, que neste caso foi adicionado a mistura na porcentagem de 1%.



**Figura 44** – Mapeamento por EDS da região de fratura com 1% de Fe

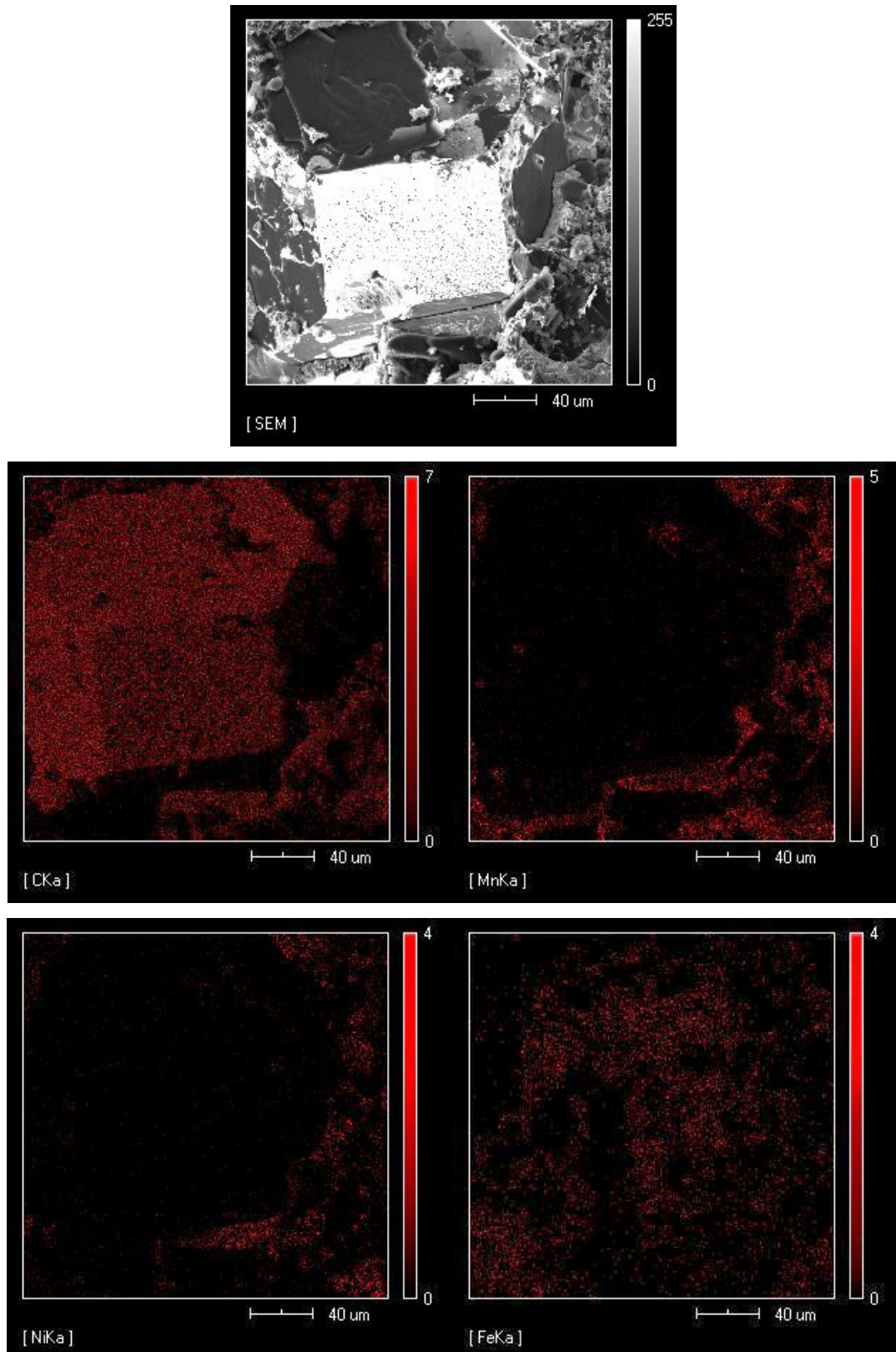


A concentração da superfície/interface do cristal apresenta sensível aumento em relação a amostra com 1%, ou seja, gradativa concentração quanto aumentada porcentagem adicionada, como sugere a Figura 45.

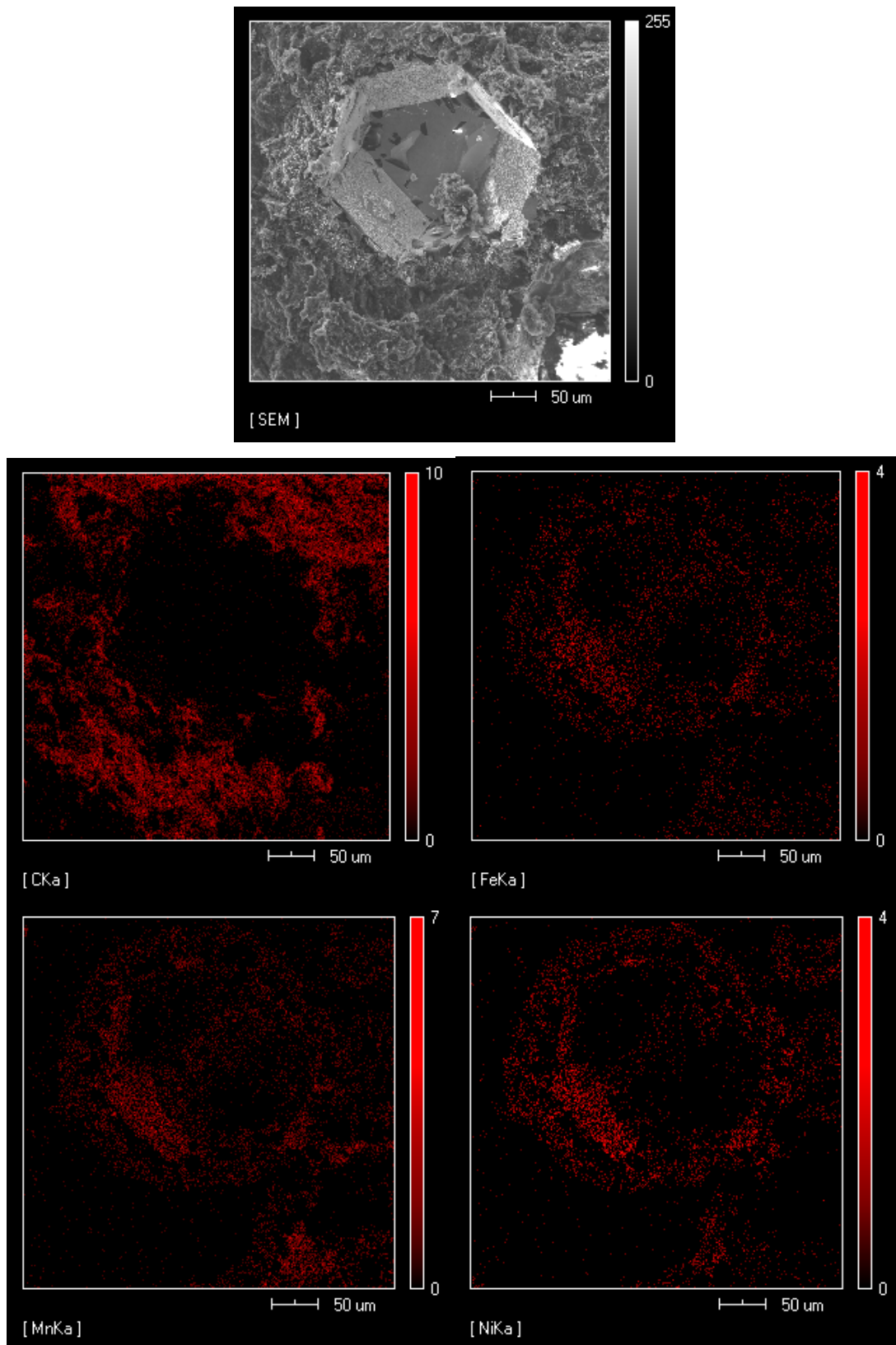


**Figura 45** – Mapeamento por EDS da região de fratura com 2% de Fe.

A expressiva concentração de Fe na região mapeada a seguir, reforça o exposto da Figura 45, para os teores de 3% e 4%, das respectivas Figuras 46 e 47, a concentração superficial do Ferro é notória, o elemento é encontrado inclusive na superfície das placas em torno do cristal.

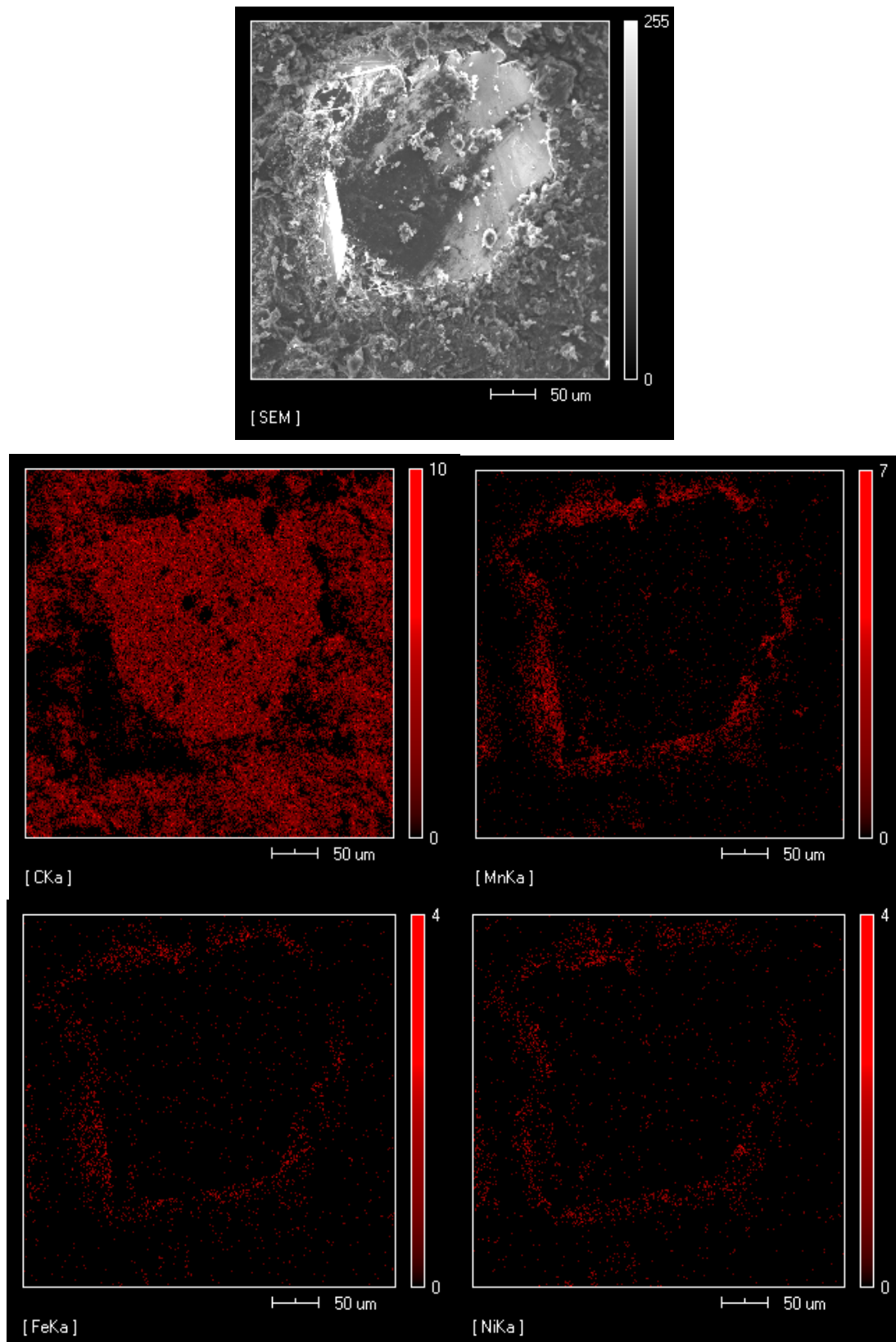


**Figura 46** – Mapeamento por EDS da região de fratura com 3% de Fe



**Figura 47** – Mapeamento por EDS da região de fratura com 4% de Fe.

No mapeamento da amostra com adição de 5% de Fe a concentração de ferro é maior na superfície do cristal de diamante, Figura 48.



**Figura 48** – Mapeamento por EDS da região de fratura com 5% de Fe



Em relação aos demais teores, 5% foi identificado com a menor intensidade de Fe na superfície, quando o esperado era o aumento, considerando o aumento em porcentagem na mistura reativa, Figura 48, supondo o aumento da viscosidade do fluido, metal-carbono, o que pode ter influenciado no aumento da formação de carbetos e um declínio no centros de nucleação, além de aumento de impurezas superficiais, Figura 35, para tanto outras análises devem ser consideradas.

#### 4.4 – COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS

Conforme descrito na metodologia, item 3.3, todos os ciclos de síntese foram monitorados via software, a partir do qual todos os parâmetros indiretos do processo foram registrados. A título de exemplo, na Figura 49 está apresentado um gráfico típico construído a partir dos dados registrados.

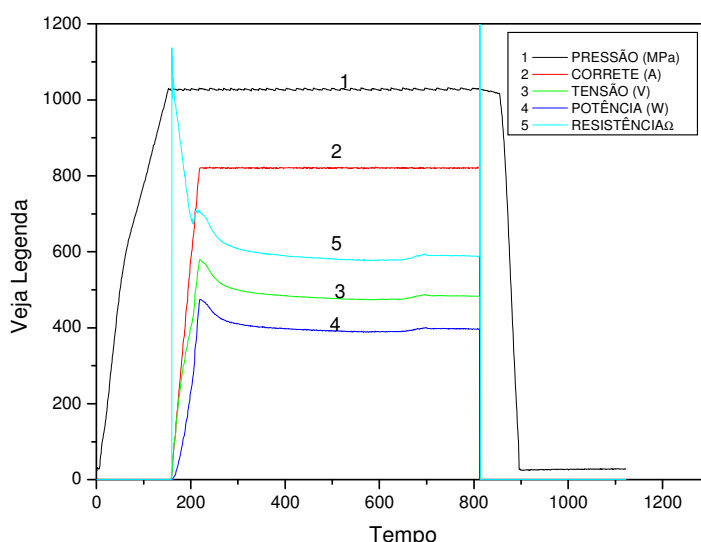


Figura 49 – Gráfico com registro dos parâmetros indiretos do processo de síntese

A análise cuidadosa de todos os gráficos mostrou que a presença do ferro na zona de reação altera de forma significativa o comportamento dos parâmetros elétricos. A observação da Figura 50, onde está mostrada a variação da resistência elétrica da mistura em função do tempo e do teor de ferro, confirma essa evidência.

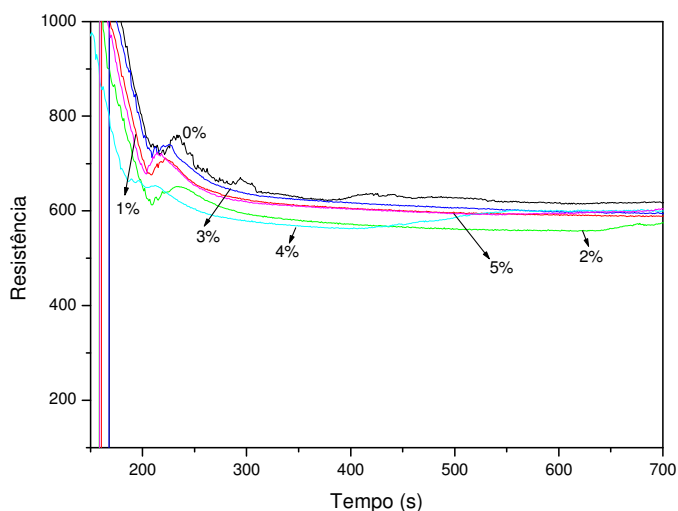


Figura 50 – Variação da resistência elétrica em função do teor de ferro.

Conforme esperado, independente do teor de ferro, após o acionamento da corrente elétrica (início do aquecimento da mistura), ocorre uma queda abrupta da resistência, seguida de um ligeiro aumento. É sabido que a resistência elétrica da mistura reativa varia de forma contínua durante todo o processo devido às sucessivas transformações que vão ocorrendo no interior da câmara de compressão, principalmente devido à fusão dos metais e posterior nucleação e crescimento dos cristais. Entretanto, partindo-se do princípio de que todos os experimentos teriam que ser realizados com corrente elétrica constante, forçosamente haverá variação na potência elétrica, conforme pode ser visto na Figura 51.

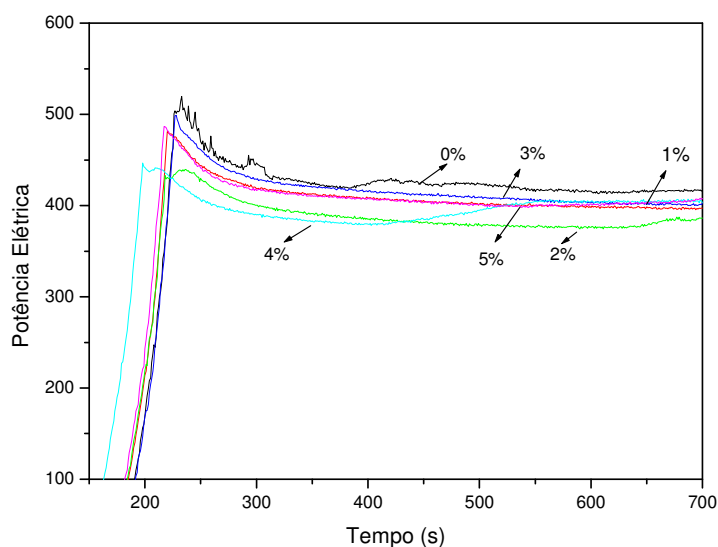


Figura 51 – Variação da potência elétrica em função do teor de ferro.

Uma associação entre o grau de transformação, a morfologia dos cristais e o comportamento dos parâmetros elétricos já deixa que a presença do ferro altera de forma sensível as condições de formação e crescimento dos diamantes. Esse comportamento será melhor avaliado nas seções a seguir.

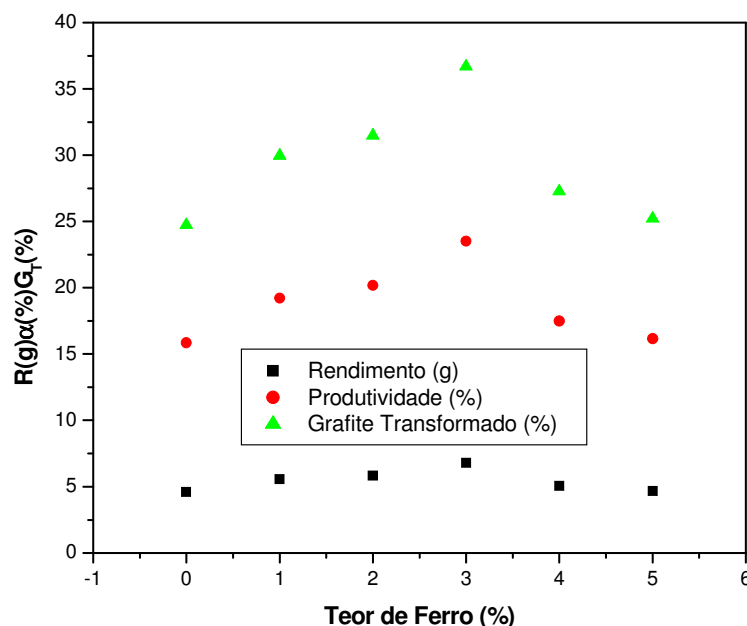
Interessante notar que, embora tenha sido observada a queda da resistência para todos os teores de ferro, não houve um comportamento linear na queda. Isto pode, provavelmente estar associado ao processo de recristalização do grafite ou da formação diferenciada de carbetos durante a interação dos metais com o carbono. Entretanto, isto é mera especulação. Para elucidar este comportamento seria necessária uma análise criteriosa da zona de formação dos diamantes, principalmente via microscopia eletrônica de transmissão (MET) para determinação das fases presentes e também de difração de raios-x. Porém, esta análise foge ao escopo da presente dissertação.

#### 4.5 – AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE

Na tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos após a purificação e pesagem dos diamantes em função do teor de ferro. Para melhor visualização desses resultados, esses dados foram plotados no gráfico apresentado na figura 54.

**Tabela 7** – Rendimento, produtividade e teor de grafite transformado.

| Teor de Ferro (%) | Rendimento (g) | %Produtividade ( $\alpha$ ) | % Grafite Transformado |
|-------------------|----------------|-----------------------------|------------------------|
| 0                 | 4,576          | 15,855                      | 24,735                 |
| 1                 | 5,543          | 19,206                      | 29,962                 |
| 2                 | 5,823          | 20,176                      | 31,476                 |
| 3                 | 6,785          | 23,509                      | 36,676                 |
| 4                 | 5,046          | 17,484                      | 27,276                 |
| 5                 | 4,666          | 16,167                      | 25,222                 |



**Figura 52** – Variação da produtividade em função do teor de ferro.

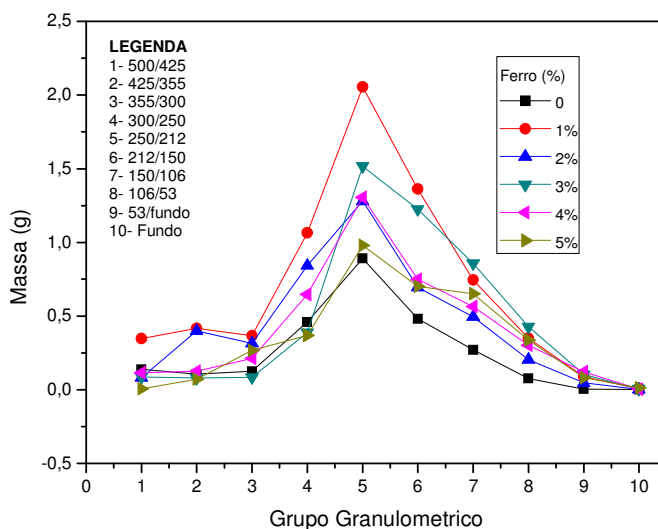
O rendimento(g) foi apresentado para o teor de 3% de Ferro, logo apresentou a maior porcentagem de grafite transformado, além sugerir que conforma reporta a literatura,(Silva, *at al* 2010) para teores superiores a tendência é inibição de centros de nucleação e crescimento, devido o aumento da viscosidade e conciorrencia na formação de carbetos, em conformidade com a Figura 52, para a porcentagem de 5% de Fe, o rendiment foi inferior a amostra sem Ferro, diminuindo também a produtividade.

Conforme reportado na revisão da literatura, a produtividade do processo e as características dos cristais (granulometria e morfologia) são diretamente dependentes dos parâmetros de síntese. Nesse contexto pode-se inferir que adições de 3% de ferro alteram de tal forma os parâmetros elétricos que, por sua vez alteram a temperatura do processo, que permitem a obtenção do maior rendimento (em comparação ao rendimento do processo sem a presença do ferro).

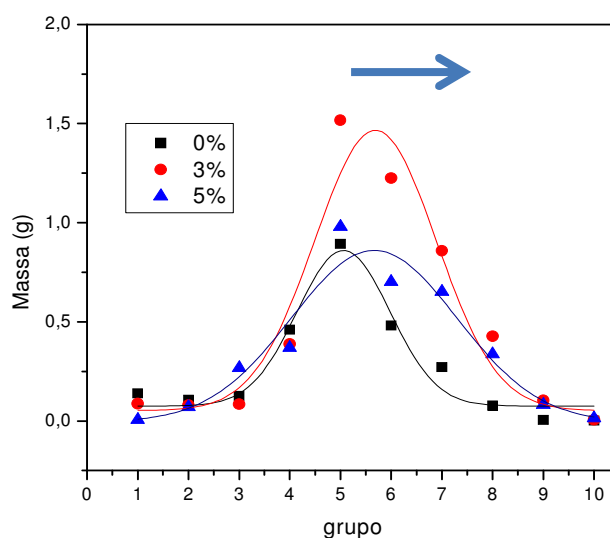
#### 4.5 – DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMETRIA

O comportamento da granulometria dos cristais está apresentado na Figura 53. Conforme pode ser observado, há uma tendência para o deslocamento do pico

de maior granulometria em direção às menores frações, grupos 7,8,9 e 10, sendo este efeito mais evidente para adições de 3% de ferro, figura 54.



**Figura 53** – Variação da granulometria em função do teor de ferro.



**Figura 54** – Deslocamento do pico de maior granulometria.

De acordo com os dados apresentados, pode-se supor que a presença do ferro na zona de reação favorece o processo de nucleação, sem, contudo, interferir no processo de crescimento dos cristais. Este comportamento pode ser atribuído à diminuição da solubilidade do carbono na fusão metálica e formação de carbeto que, nestas condições, decompõem-se facilmente por serem instáveis.

Shipilo em 2006 ao analisar o efeito da adição de ferro cinzento como dopante no processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C e (Silva, 2010) ao estudar o efeito do zinco sobre o processo de síntese no mesmo sistema.

---

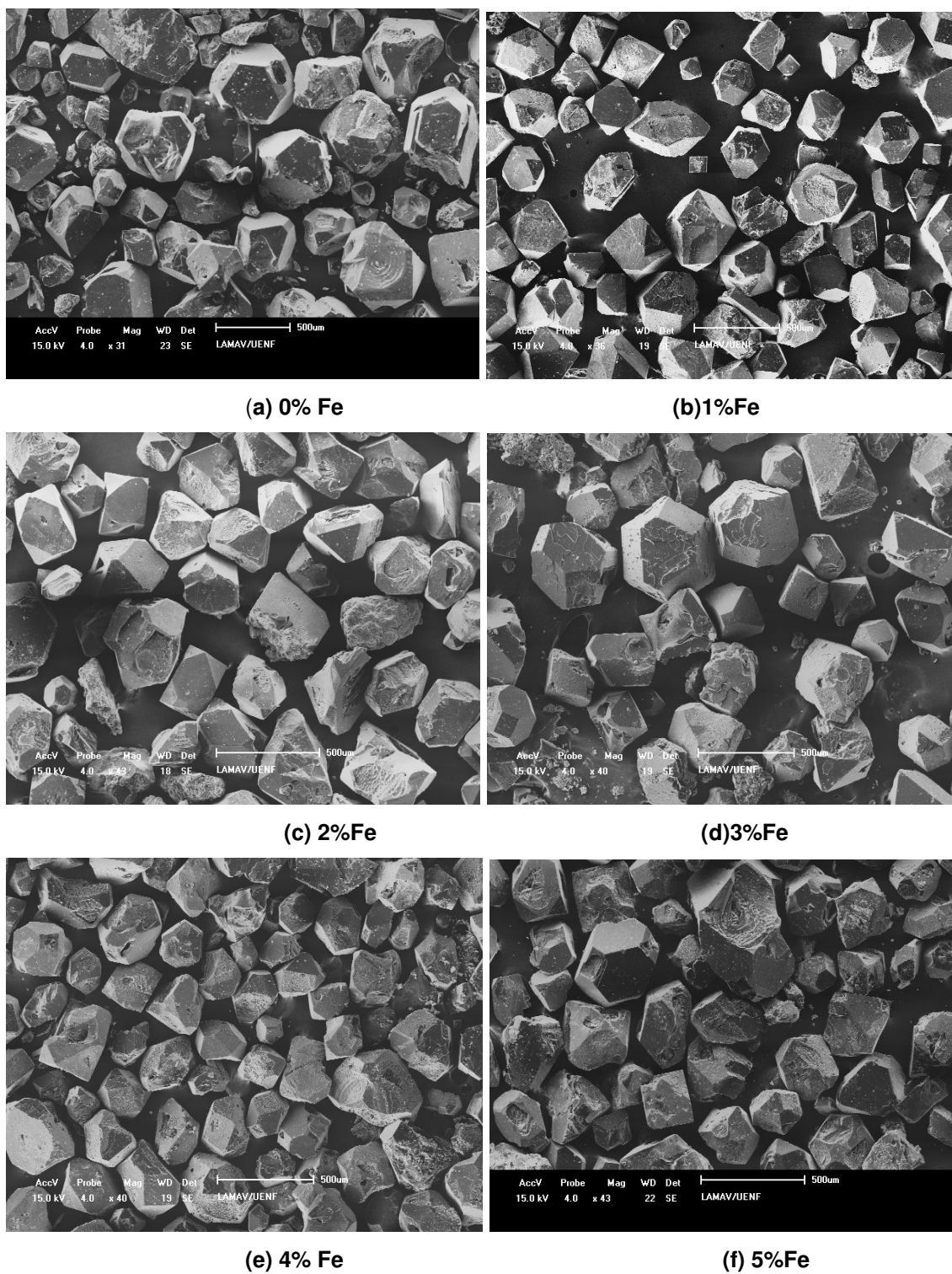
#### 4.6 – MORFOLOGIA E SUPERFÍCIE DOS CRISTAIS

A morfologia e superfície dos cristais foram analisadas em detalhes via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Inicialmente foi determinado o hábito cristalino predominante para cada percentual de ferro, conforme pode ser visto na Figura 57.

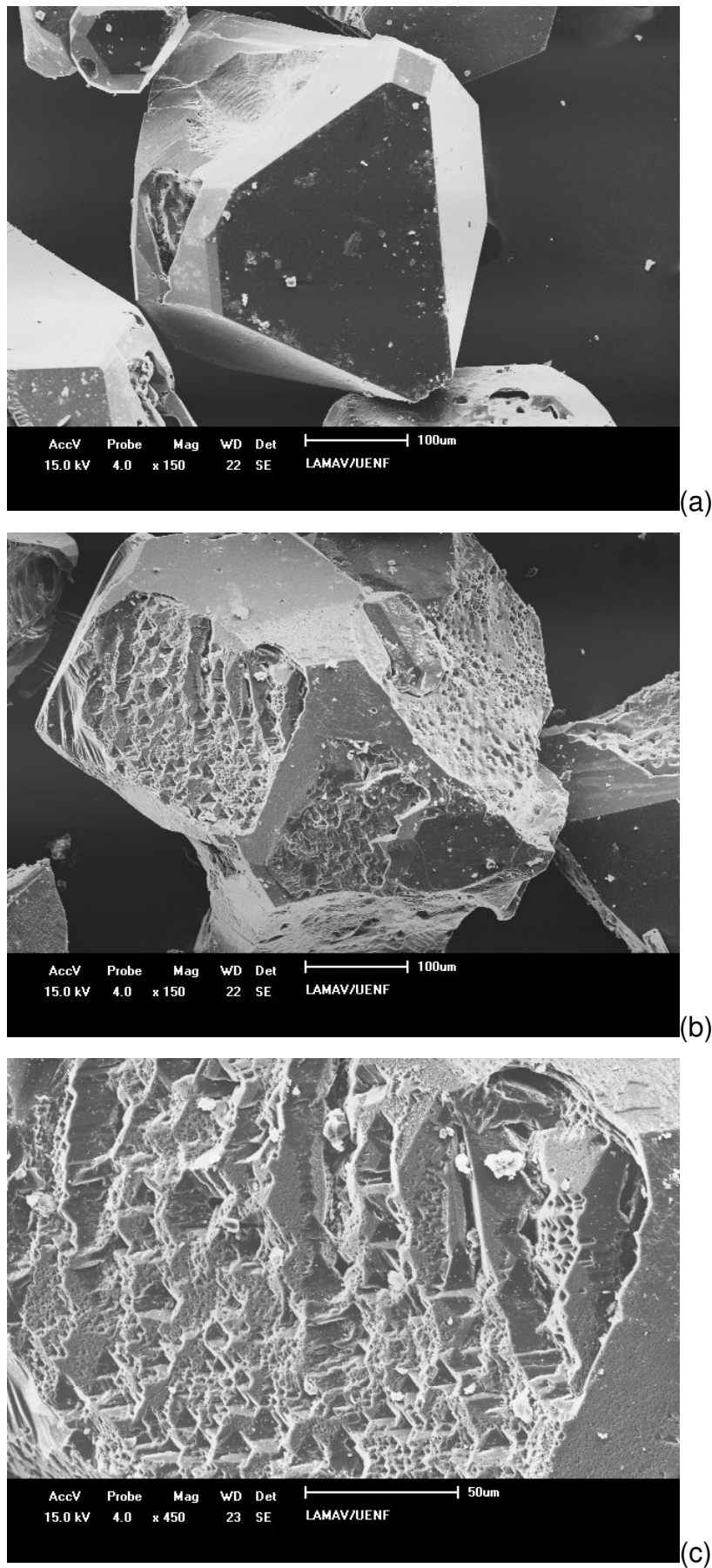
Independente da presença ou não de Ferro, a quantidade de cristais isentos de defeitos, seja na forma, na superfície ou como inclusões, é mínimo. Entretanto, é mandatário mencionar que esta é uma característica dos cristais obtidos a partir da tecnologia utilizada, ou seja, os defeitos surgem devido aos gradientes de pressão e temperatura no interior da câmara de compressão.

Por outro lado, as alterações provocadas na morfologia em virtude da presença do ferro na zona de reação são visíveis. A maioria dos cristais obtidos sem adição de ferro mostra-se sob a forma de cristais resinoides (sem faces planas), figura 55(a). Com adição de ferro observa-se que os cristais são predominantemente compostos por faces  $\{111\}$  e  $\{100\}$  com muitas marcas de crescimento, Figuras 55(b) a 55(f). Interessante notar que os cristais de maior tamanho, invariavelmente, exibem defeitos do tipo “pit”.

Nas Figuras 55 a 61 estão apresentadas micrografias com detalhes da morfologia dos cristais para cada percentual de ferro utilizado.

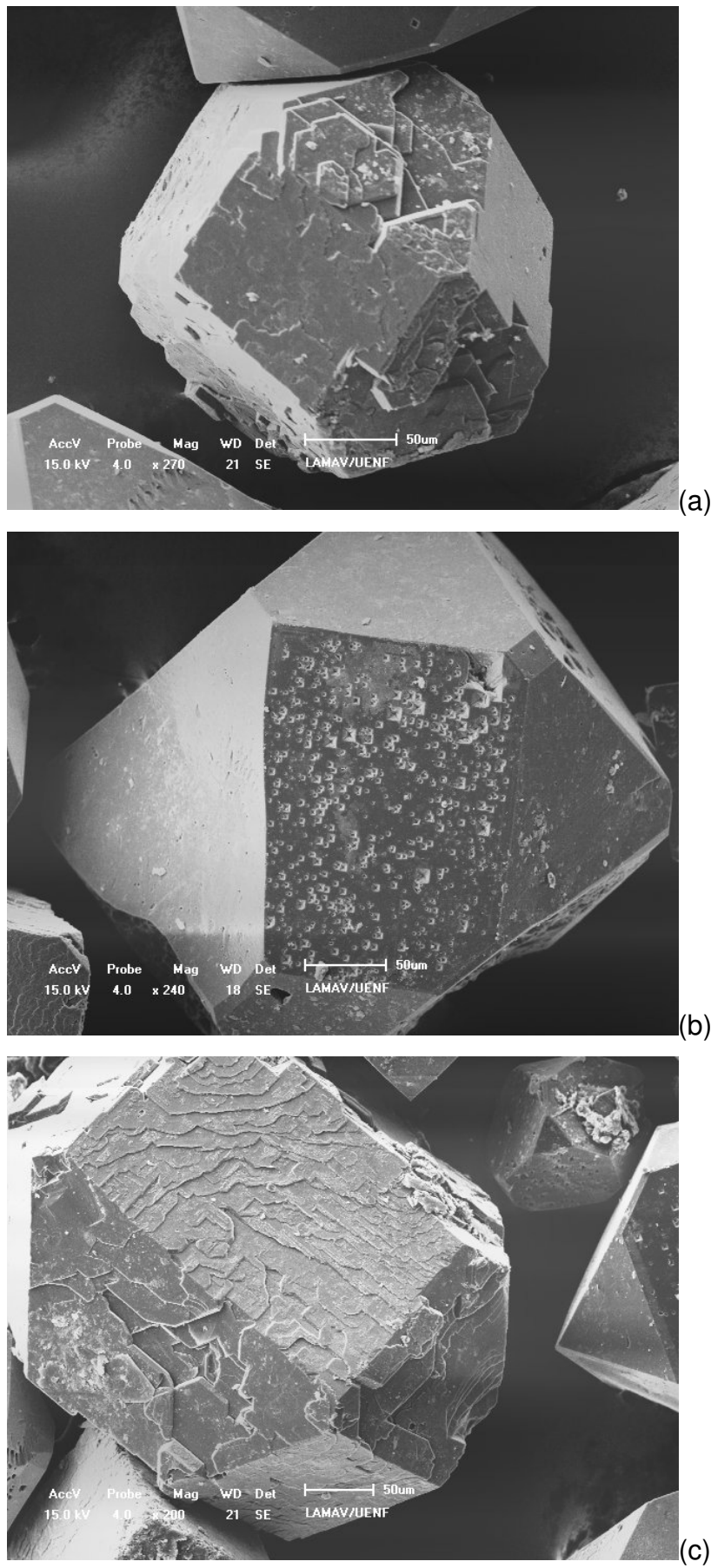


**Figura 55** – Morfologia característica dos cristais obtidos após purificação.

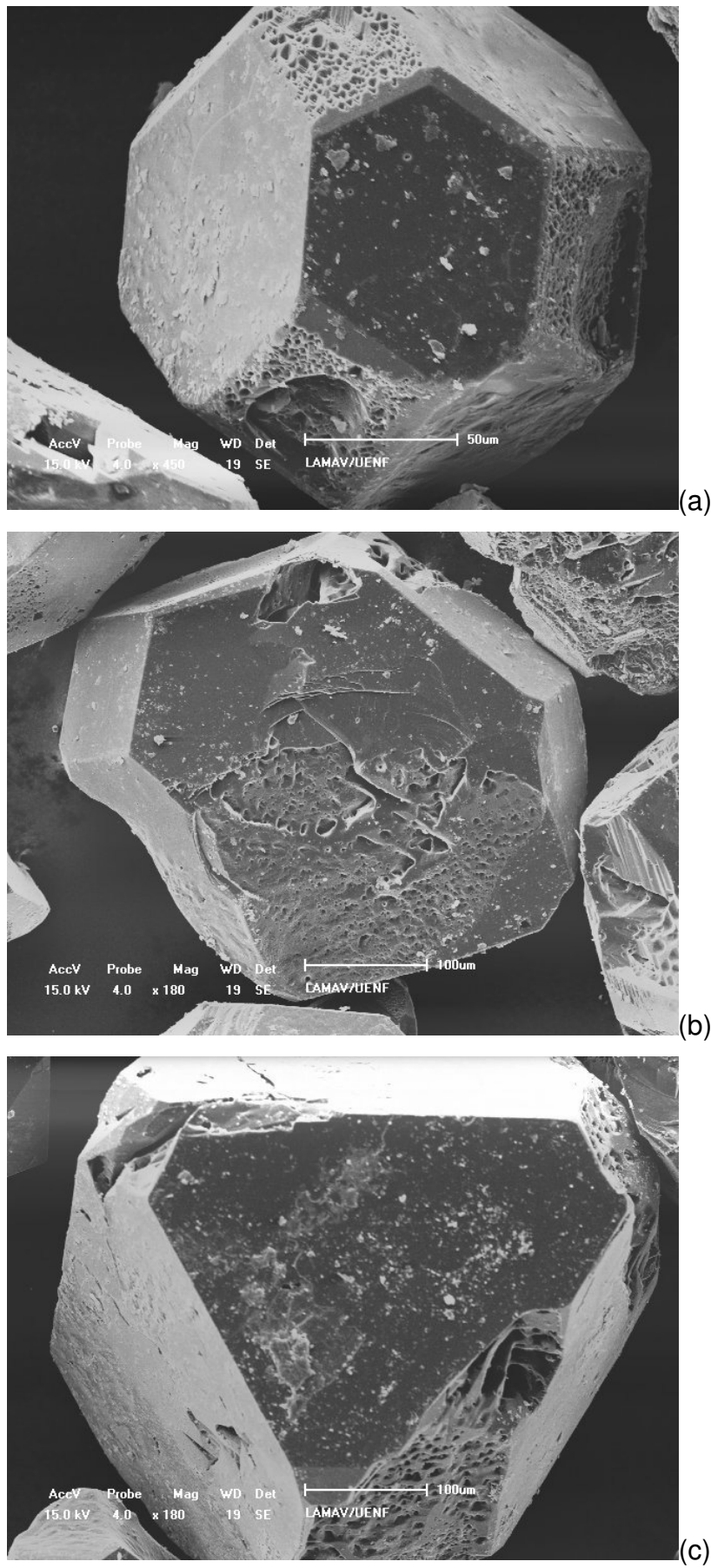


**Figura 56** –Morfologia e defeitos superficiais dos cristais obtidos sem adição de Fe.

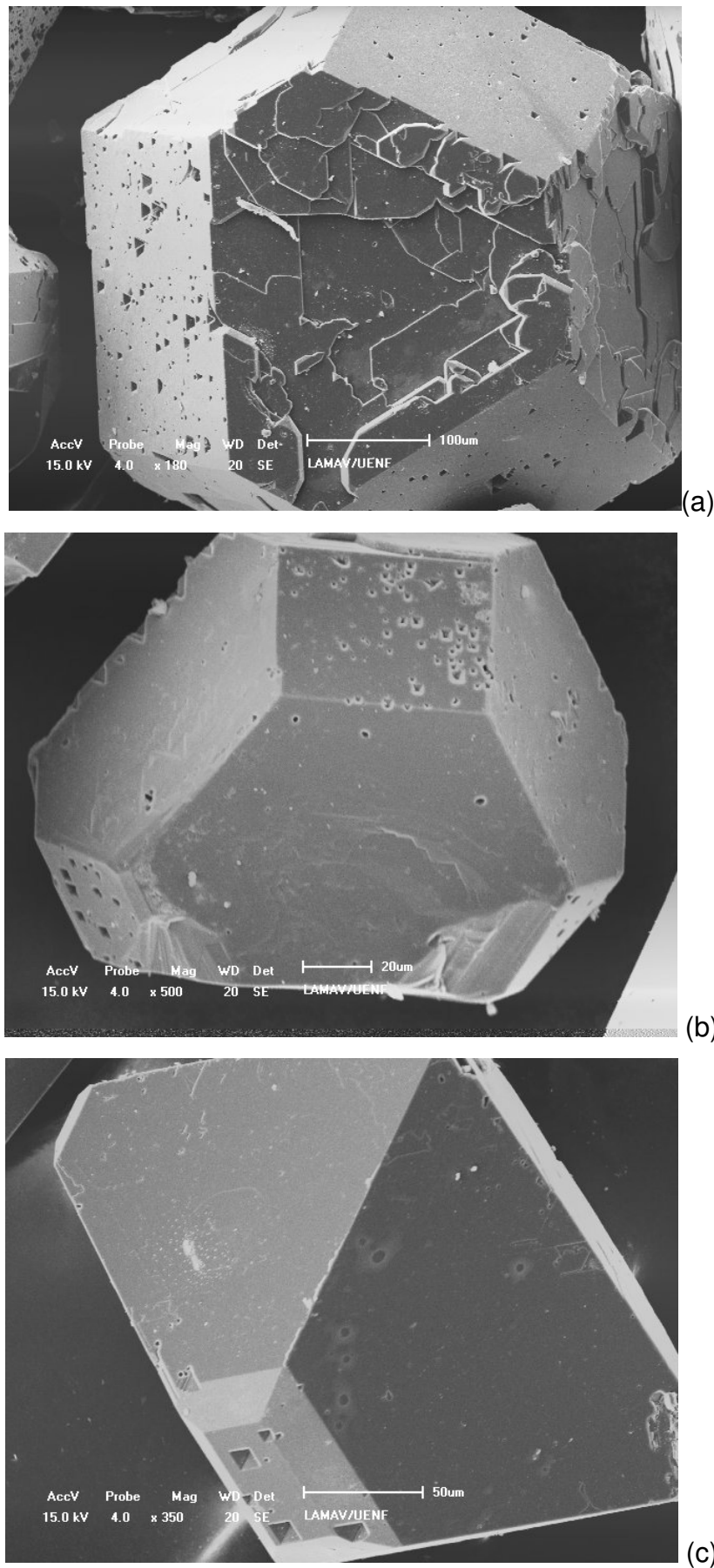




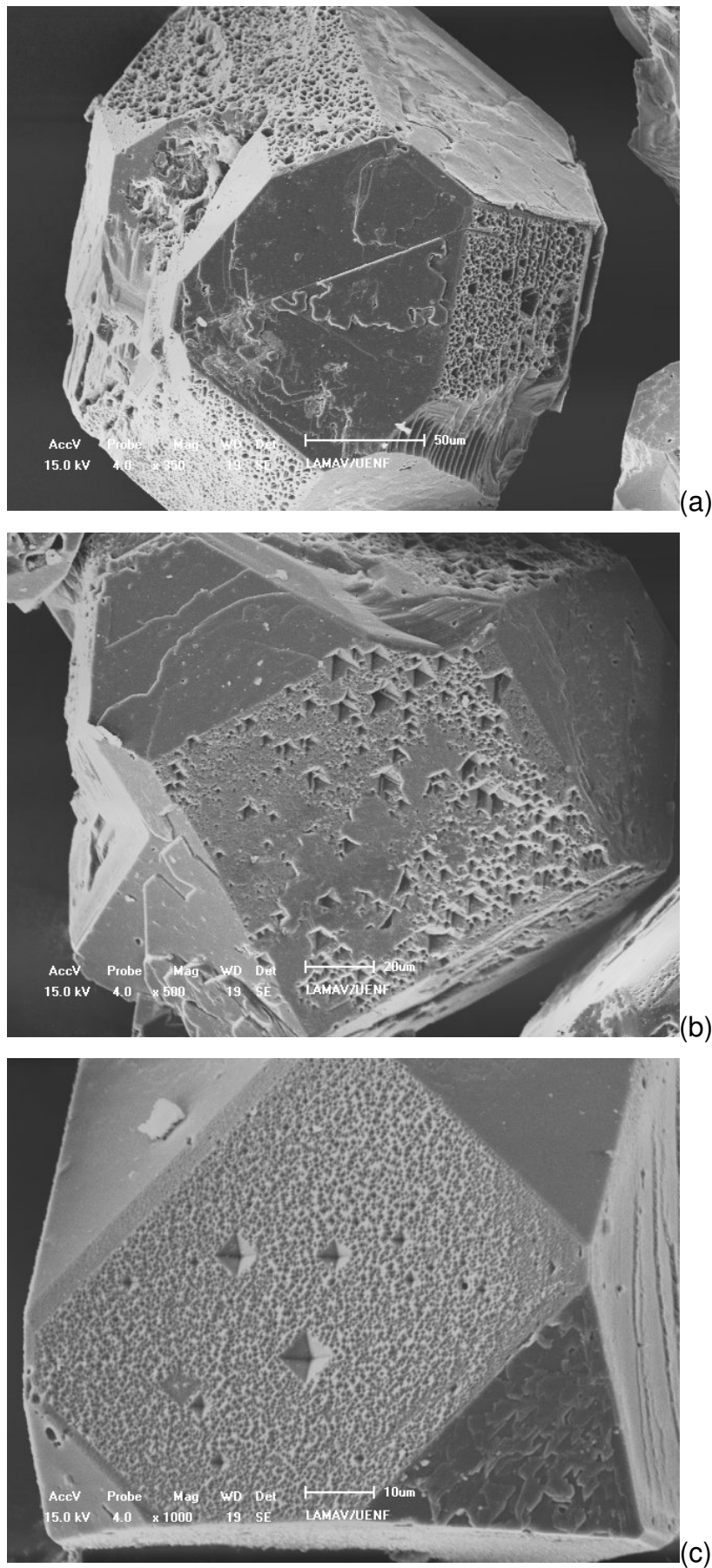
**Figura 57** – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 1%Fe.



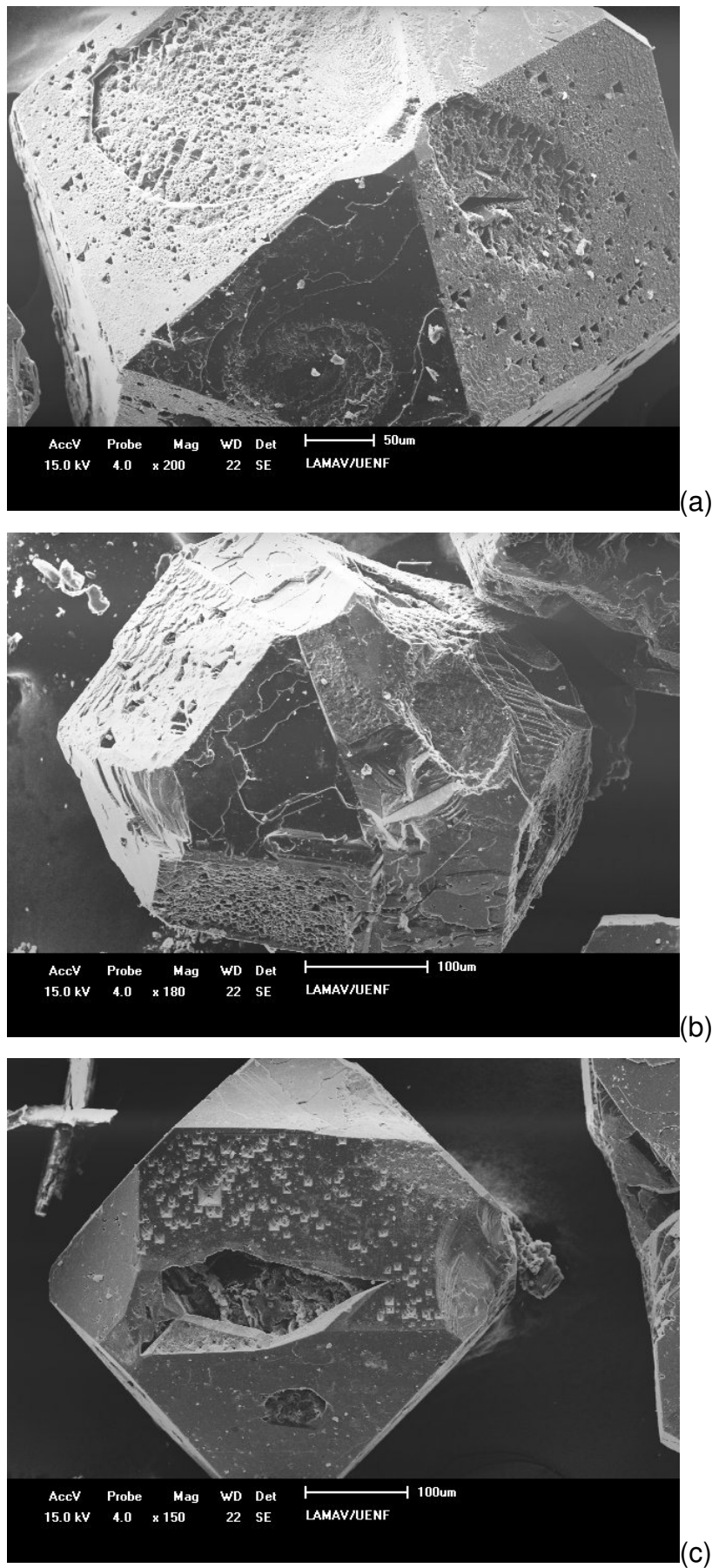
**Figura 58** – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 2%Fe.



**Figura 59** – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 3%Fe.



**Figura 60** – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 4%Fe.



**Figura 61** – Morfologia e defeitos superficiais dos cristais com adição de 5%Fe.

A morfologia foi melhorada com a redução dos cristais resinóides, sugerindo a influência do ferro como um fator positivo no hábito cristalino dos cristais e conseqüentemente na morfologia. As marcas de crescimento podem caracterizar a presença do dopante, uma vez que são específicas, com variações encontradas em um mesmo cristal.

Os cristais de diamante apresentaram-se facetados, mas não com ausência de defeitos característicos para as condições e dopante utilizado, foram encontrados cristais resinóides, geminados, cristais cúbicos, tetraédricos e cubo-octaédricos.

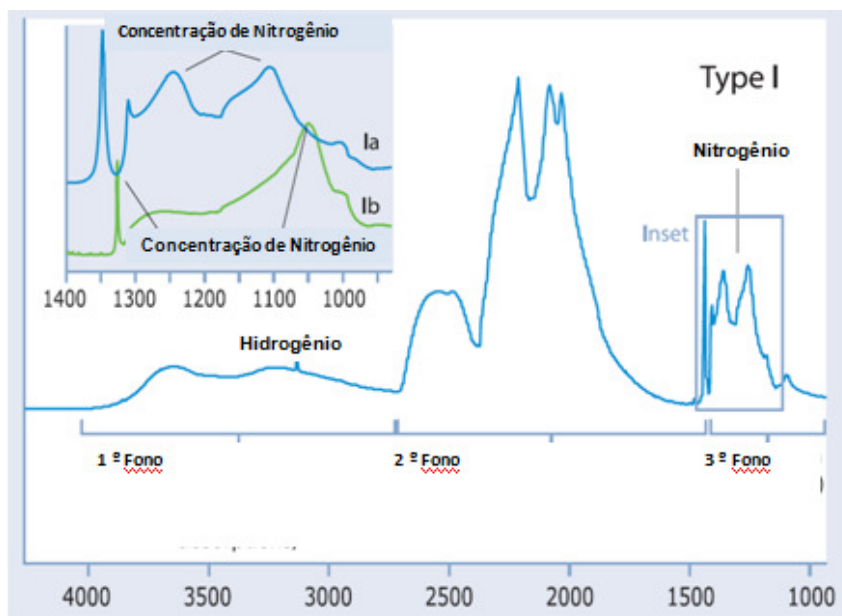
Cabe ainda mencionar que a intensidade de defeitos foi diminuída com a presença do ferro. As faces {111}, como por exemplo, no cristal mostrado na figura 59(a), mostram o crescimento de camadas planas, enquanto uma cavidade do tipo piramidal foi encontrada nas faces {101} da figura 60(c). A razão para este comportamento está diretamente associada ao mecanismo de crescimento e cinética do processo, os quais foram observados por Silva (2010).

Vale lembrar que a morfologia dos cristais varia em função das condições termodinâmicas do processo de síntese (Silva *et al.* 2010; Field, 1979). Dependendo da velocidade de crescimento das faces cúbicas, a forma do cristal pode variar do cubo ao octaedro. A morfologia octaédrica é a forma mais estável para as temperaturas mais elevadas enquanto que a forma cúbica é característica das temperaturas mais baixas, considerando-se a região de síntese catalítica no diagrama de fases do carbono (Silva *et al.* 2010) o que possivelmente explica a variação morfológica encontrada nos aglomerados.

#### 4.6.1 – INCLUSÕES

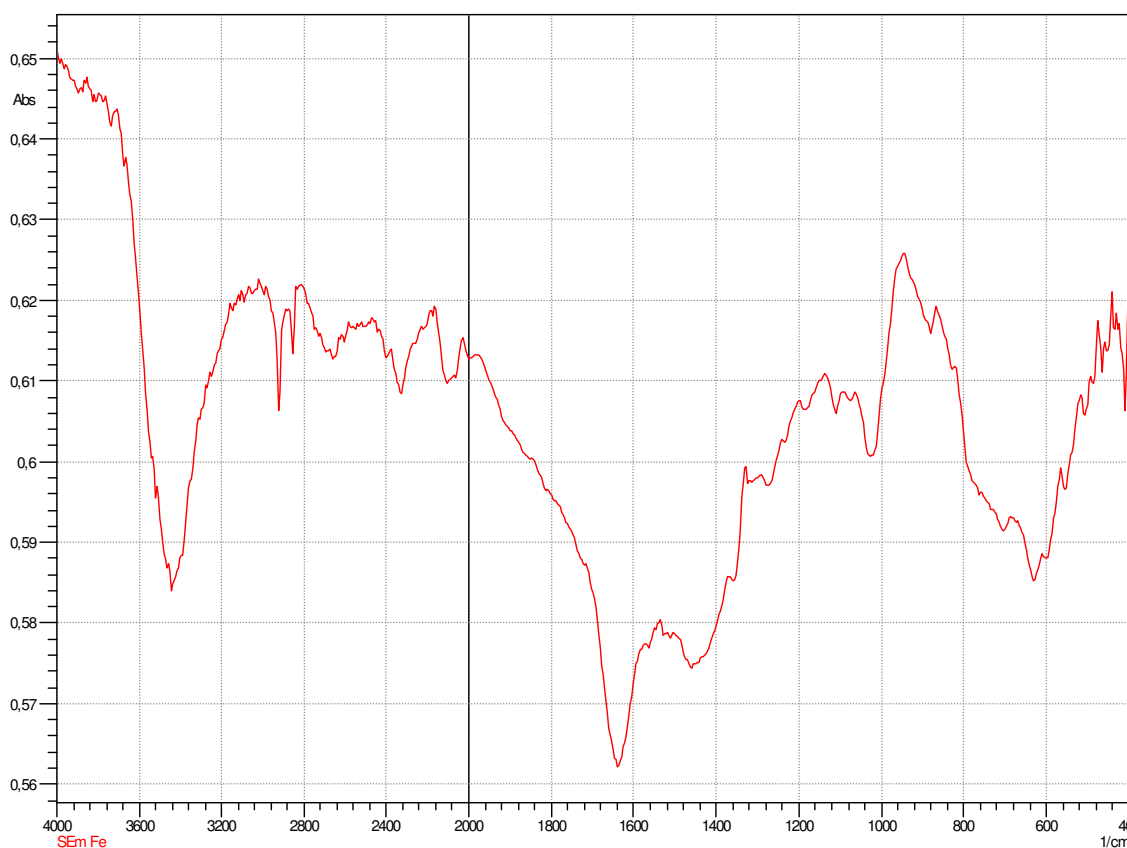
O método mais comum para detectar impurezas nos diamantes é a espectroscopia de infra-vermelho - FTIR (Fourier –Transform infrared spectroscopy) (Breeding, 2009). Os diamantes apresentam características de absorção definidas na faixa 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é dividida em três faixas com base no tipo de vibração das ligações químicas entre os átomos de carbono (e também das impurezas) dentro da rede cristalina quando expostos a radiação infravermelha (IV). A Figura 64 mostra essas regiões.



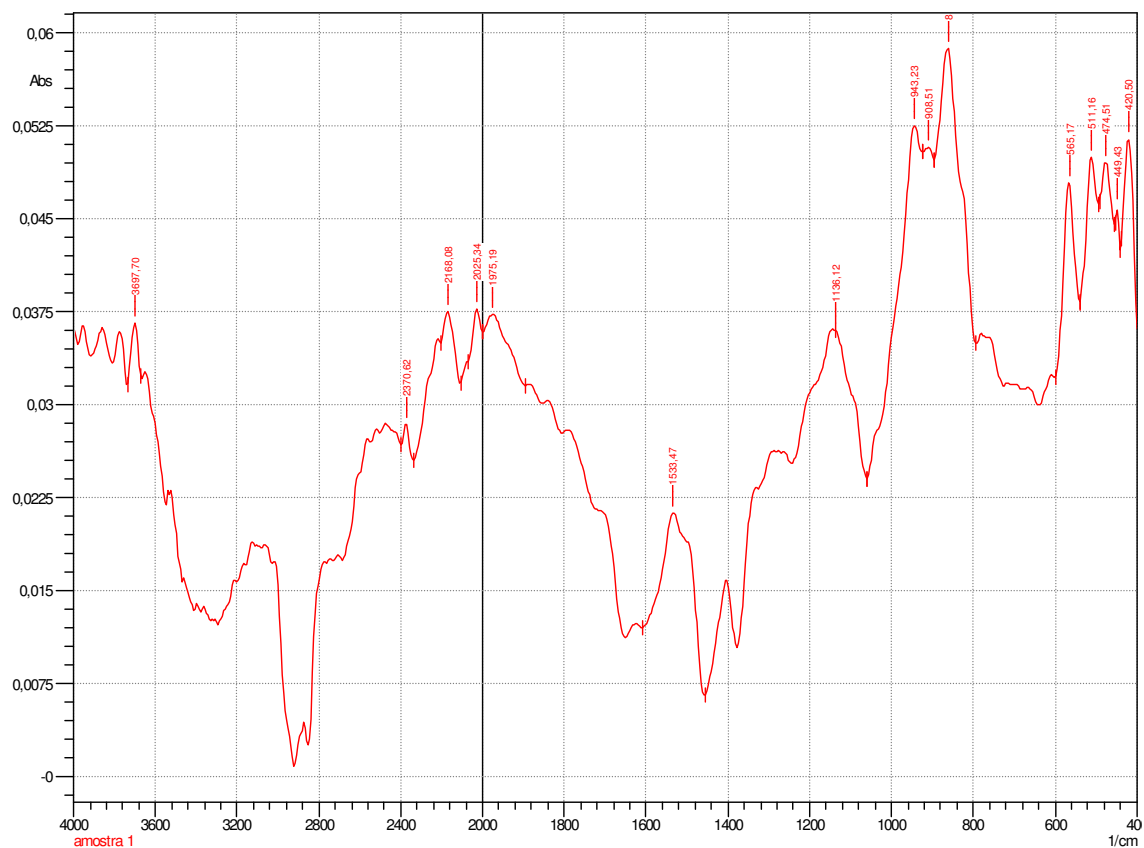


**Figura 62** – Espectro de absorção FTIR para diamantes sintéticos (adaptado de Breeding, 2009).

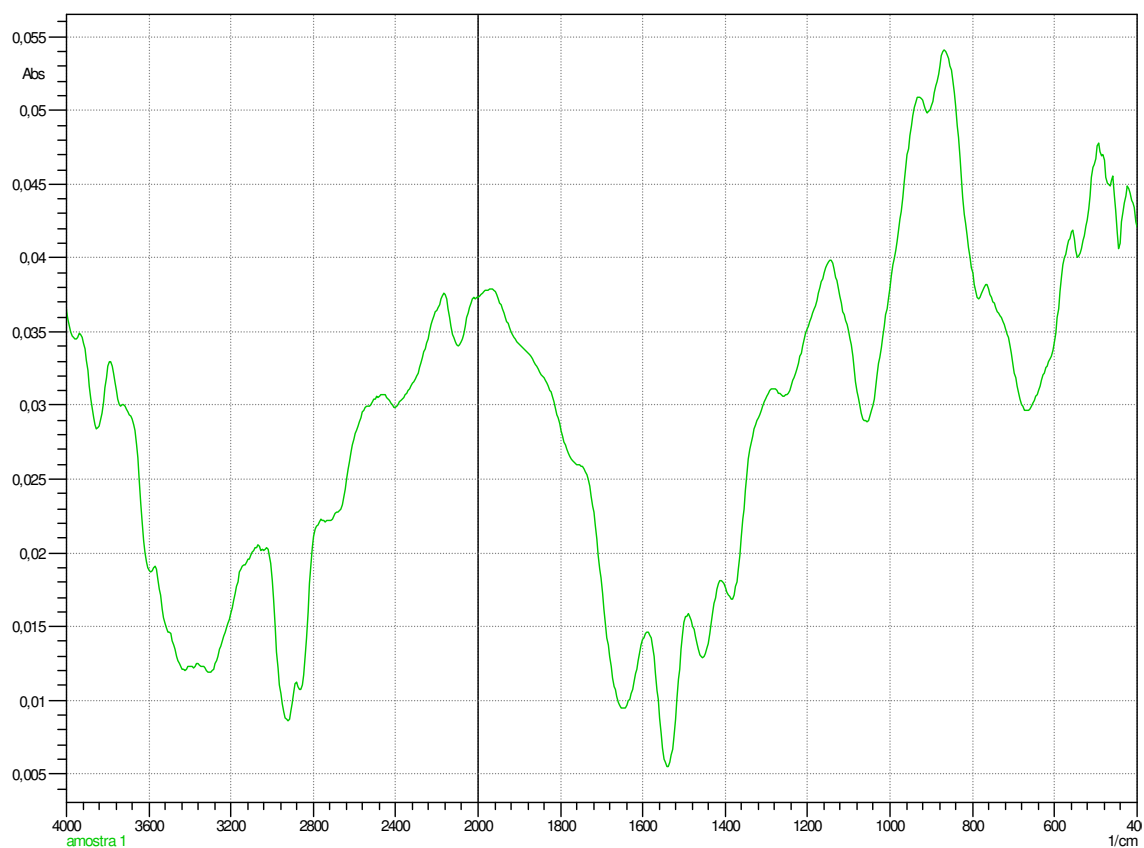
Para as medidas de absorção de IV, foram retirados cristais de cada teor de ferro de forma aleatória, porém com granulometria acima de 300 $\mu$ m. Os espectros típicos obtidos para cada teor de ferro estão apresentados nas Figuras 63 a 68.



**Figura 63** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos sem ferro.

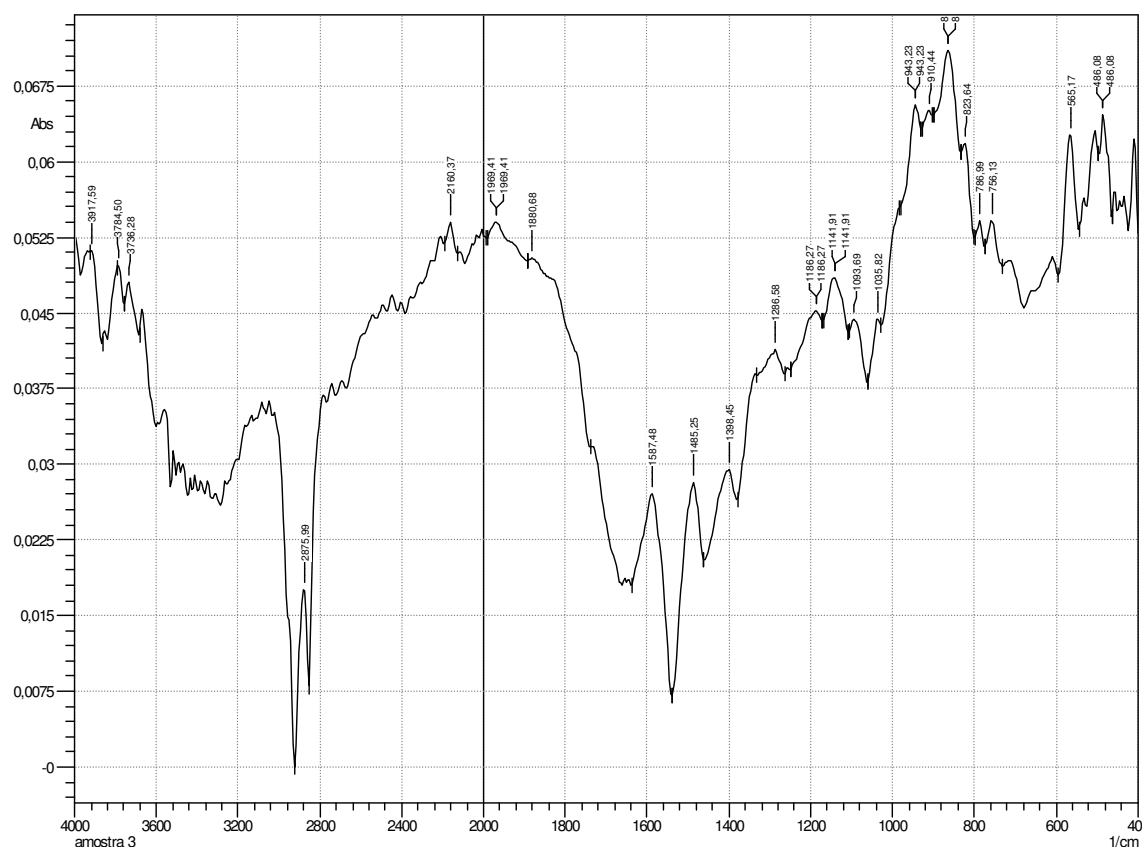


**Figura 64** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 1%Fe.

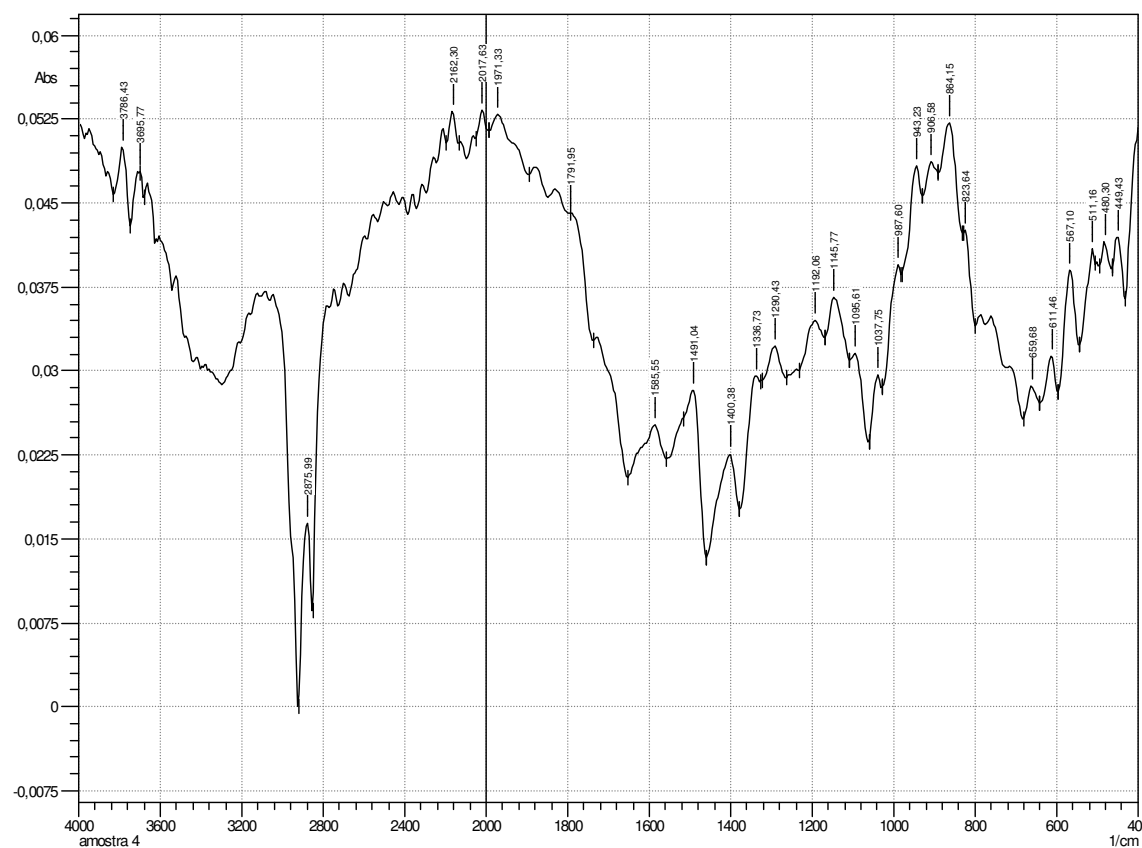


**Figura 65** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 2%Fe.

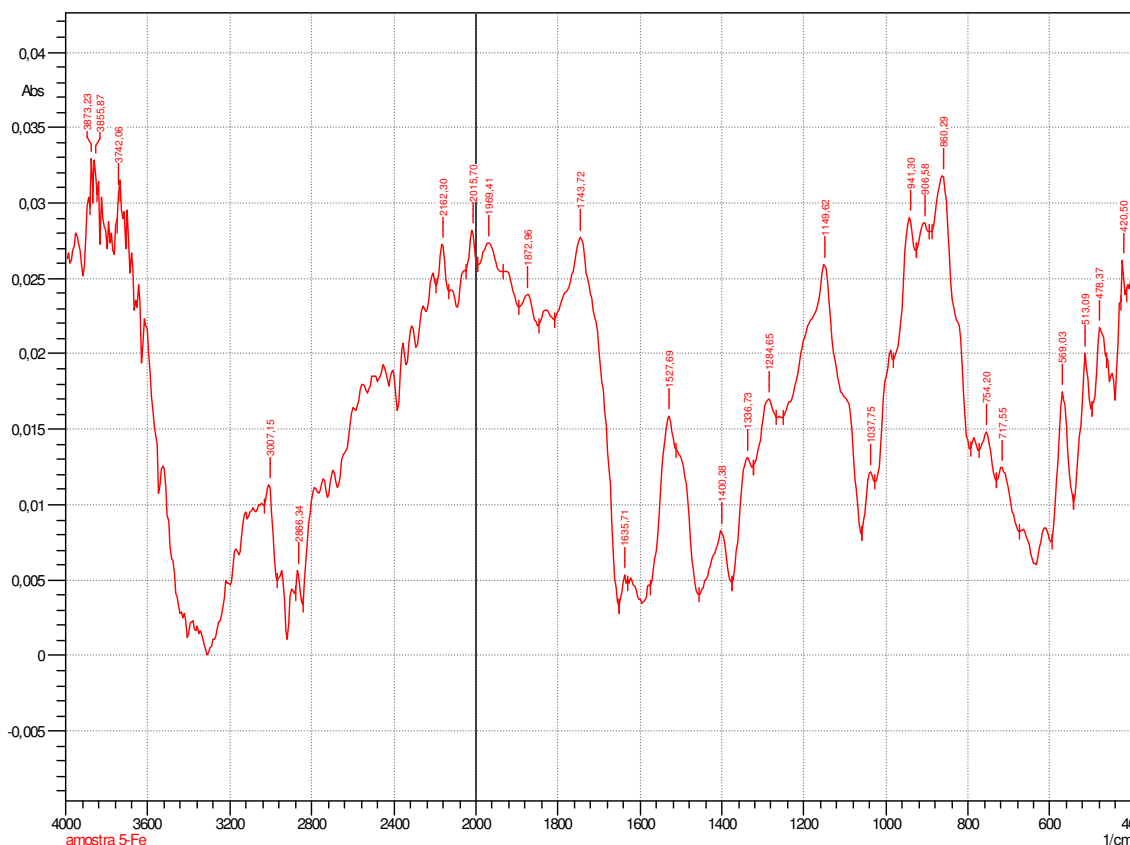




**Figura 66** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 3%Fe.



**Figura 67** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 4%Fe.



**Figura 68** – Espectroscopia de infra-vermelho para diamantes obtidos com 5%Fe.

Os ensaios feitos nos cristais provenientes da síntese com os variados teores de ferro, apresentaram picos distintos para os diferentes teores presentes na mistura reativa, ou seja, caracterizando a possível presença de impurezas nos cristais analisados, concentrações de nitrogênio, dados que sugerem cristais mais frágeis quando considerada a intensidade destas impurezas na rede cristalina do diamante, que caracterizam a fragilidade dos cristais, quando submetidos a teste de compressão e/ou impacto.

As impurezas são responsáveis por um número de defeitos pontuais que são detectados microscopicamente (MEV). O estudo dos defeitos relacionados com íons de metal em diamante é uma das áreas mais focadas de pesquisa sobre defeitos pontuais em diamante (Davies,1999). Os defeitos encontrados nos cristais de diamante após a síntese, ajudam a explicar o mecanismo de síntese, podendo levar ao desenvolvimento de métodos e técnicas para o seu controle. O interesse dos metais solventes/catalisadores na síntese de diamante APAT decorre fato que afetam as propriedades ópticas e elétricas do diamante através da introdução de vários níveis de energia.

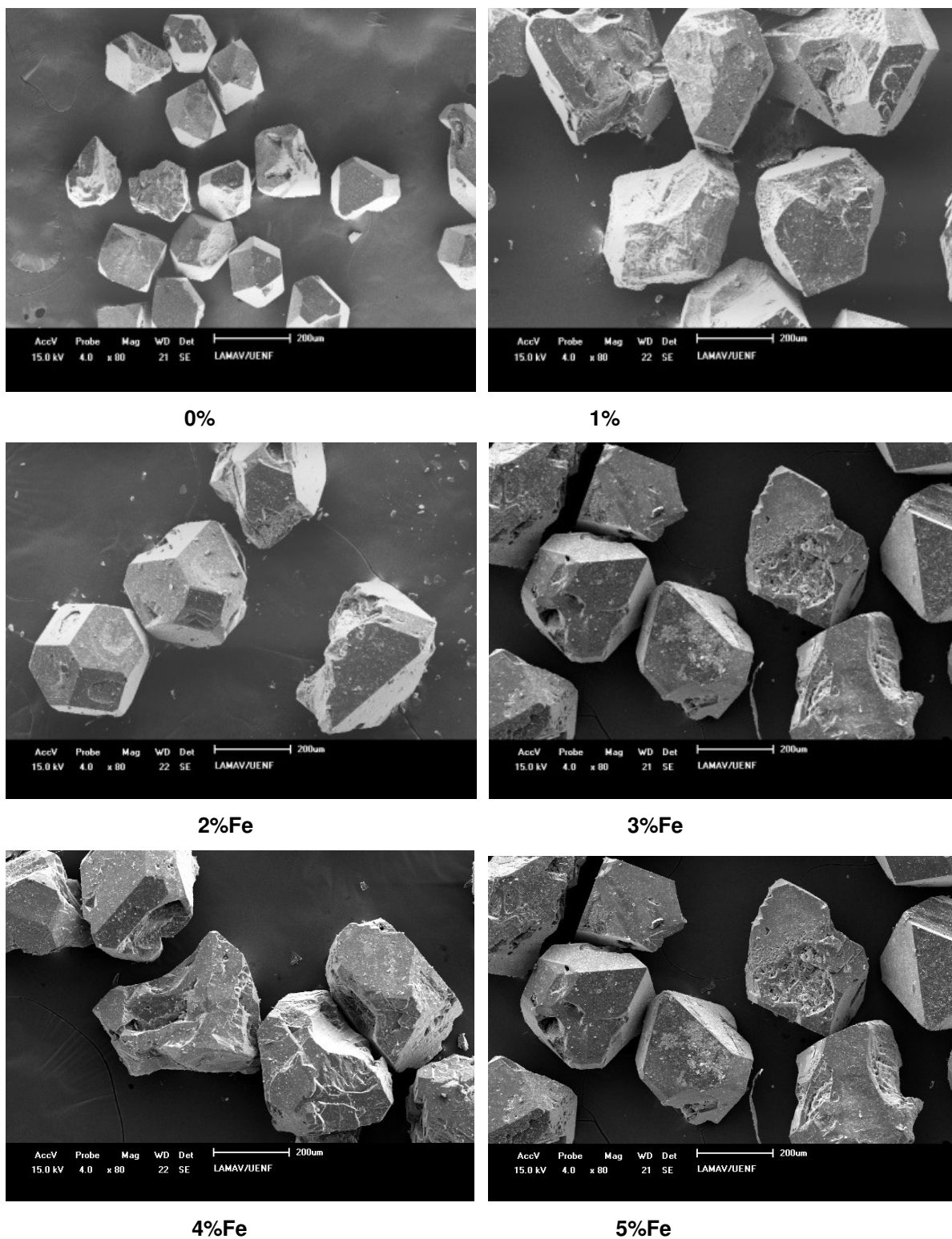
Outra questão importante sobre os metais na síntese de diamante é a sua influência sobre a cinética de agregação do nitrogênio durante os tratamentos térmicos em altas temperaturas. O presente estudo sugere inclusões pontuais nos cristais obtidos, devido à incorporação de impurezas de ferro durante o processo de crescimento a APAT.

A distinção das curvas que representaram as figuras 65 a figura 70, sugerem a influencia do dopante na constituição dos cristais, caracterizando através dos teores utilizados, a intensidade dos átomos de ferro e seus derivados agregados a estrutura cristalina.

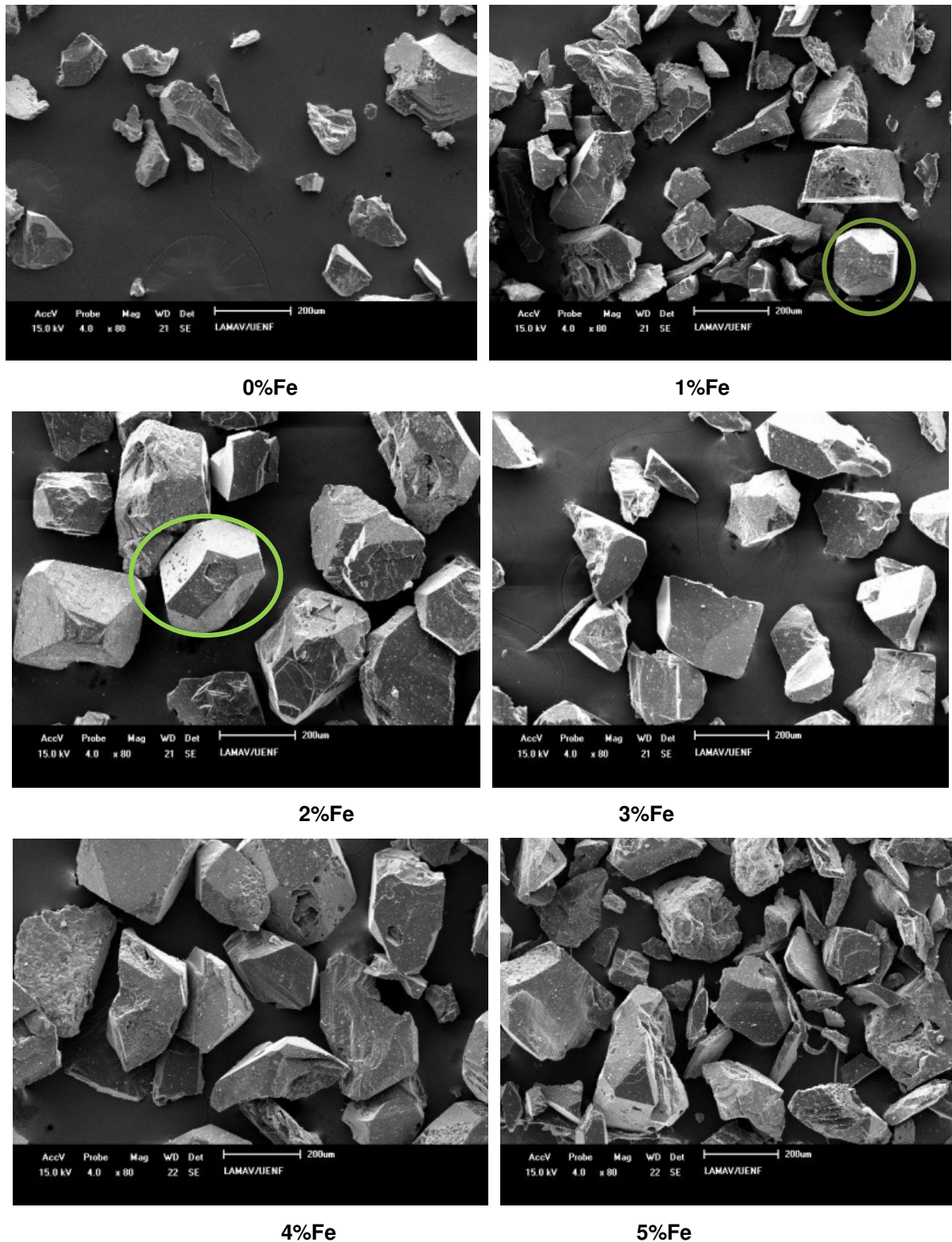
#### **4.6.2 - CRISTAIS SUBMETIDOS A TESTE DE FRIABILIDADE**

Os cristais obtidos no processo de síntese foram submetidos ao teste de friabilidade para avaliação da resistência mecânica ao impacto, a Figura 71 permite avaliar o comportamento dos cristais de diamante obtidos a partir das porcentagens de ferro adicionada as misturas reativas e submetidas ao tratamento de APAT, foi avaliado detalhes da mudança morfológica dos cristais após o teste de friabilidade.

Para a determinação da friabilidade dos cristais obtidos foram escolhidas as granulometrias de maior produtividade, grupos 5 e 6, identificados como: 300/250  $\mu\text{m}$ , 250/212  $\mu\text{m}$ . As Figuras 71 e 73, mostram a morfologia dos cristais após o teste de friabilidade, as imagens do MEV permite comparar o material retido e fragmentos dos cristais que passaram pela malha.



**Figura 69** – imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de friabilidade retido na peneira de 250/212µm.



**Figura 70** - Imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de friabilidade granulometria 250/212µm.

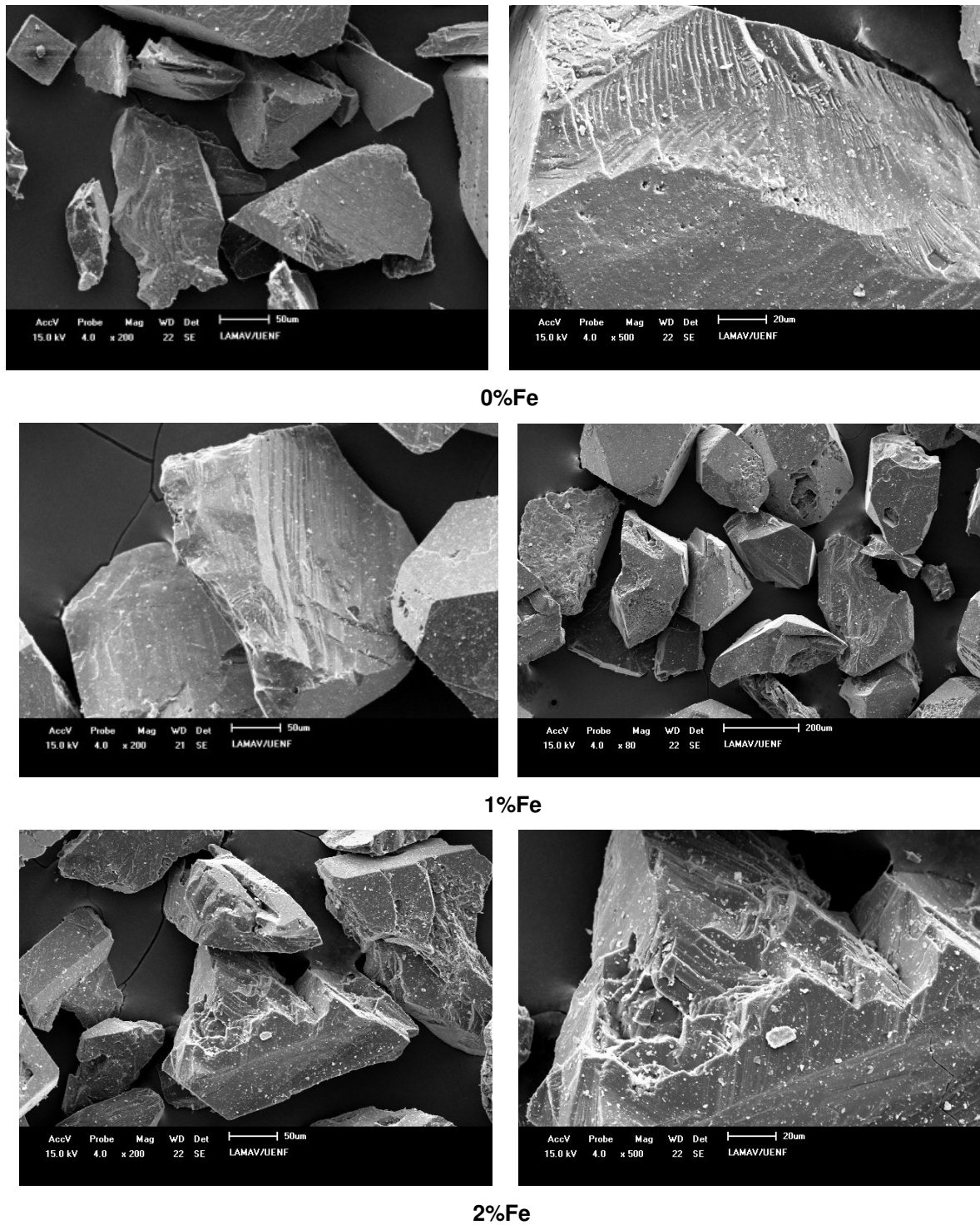
A literatura reportada, atribui a resistência dos cristais a fatores como morfologia definida dos mesmos e a ação do ferro na mistura reativa (Shipilo, 2005). Encontrar cristais com faces parcialmente perfeitas mesmo após o impacto, sugere a

---

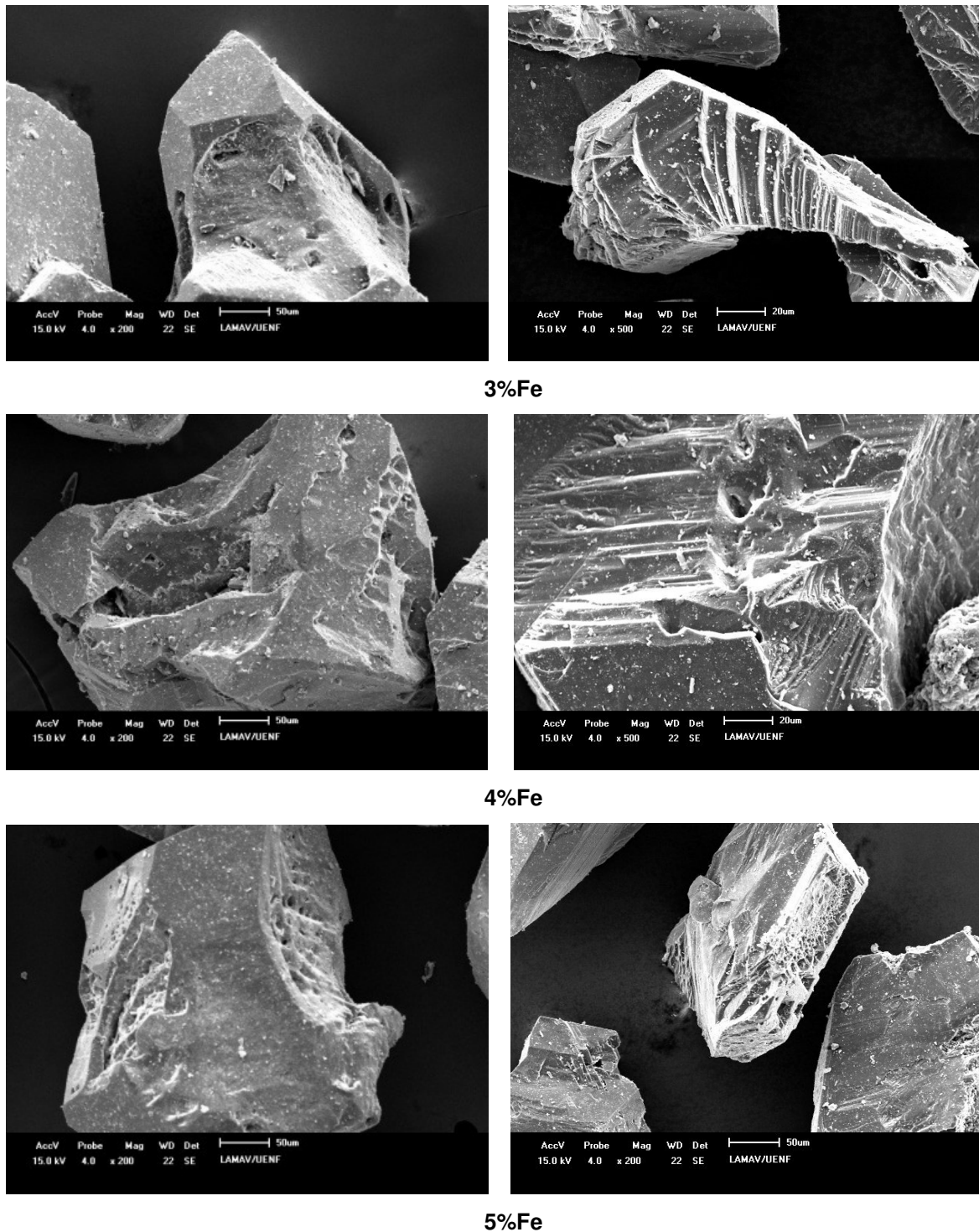
resistência mecânica dos cristais quando submetidos aos teste, cujo os parâmetros estão descritos na metodologia.

Os detalhes na região de quebra dos cristais de diamante podem ser analisados nas Figuras 71 e 72, revelam detalhes nas regiões internas, abertas após a fragmentação, o impacto propiciou formas pontiagudas, admitindo capacidade de quebra com tendência a pontas salientes, características importantes, procuradas pela indústria como constituintes de ferramentas de desbaste e pastas de polimento.





**Figura 71** – Imagens obtidas no MEV dos cristais de diamante submetidos a ensaio mecânico de friabilidade.



**Figura 72** - Imagens do MEV dos cristais de diamante após o teste de friabilidade para os teores de 3%, 4% e 5% de Ferro.

As imagens obtidas no MEV após o teste de friabilidade permitem analisar os diamantes após os testes, a quebra aconteceu em crivos e os detalhes possibilitam visualizar a estrutura interna do cristal de diamante que não resistiu aos impactos e



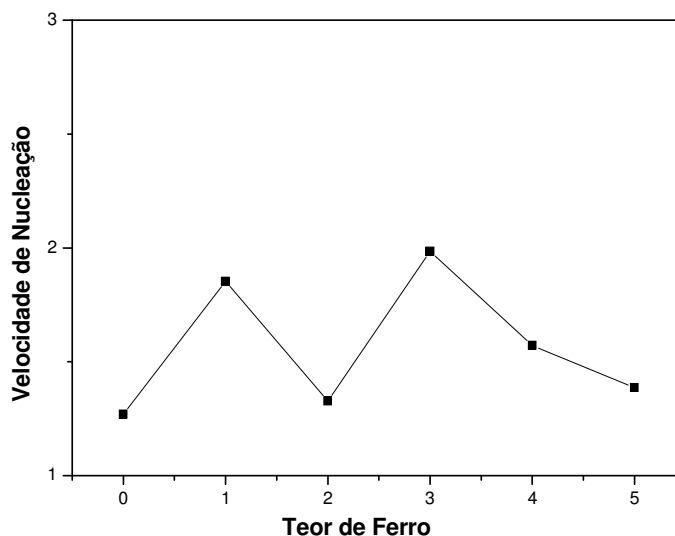
se fragmentou, partindo-se ou rompendo fissuras, a morfologia apresentada é sem forma.

A estrutura de um cristal de diamante é um resultado direto do processo de seu crescimento, determina todas as características e é uma das formas de caracterizar e de determinar a tenacidade/friabilidade dos grãos (Silva, 2010). Conforme descrito na revisão bibliográfica é apresentado na Tabela 8 a resistência ao impacto que foi associado a porcentagem de quebra e o cálculo do IF em conformidade com a metodologia que também discrimina os parâmetros utilizados no teste.

**Tabela 8** – Resultado dos testes de Friabilidade.

| % Fe | 250/212 | 212/150 | (%)Quebra | IF     | 300/250 | 250/212 | (%)Quebra | IF     |
|------|---------|---------|-----------|--------|---------|---------|-----------|--------|
| 0    | 0,202   | 0,147   | 49,6      | 0,0047 | 0,202   | 0,198   | 49,5      | 0,0047 |
| 1    | 0,185   | 0,209   | 54,2      | 0,0046 | 0,024   | 0376    | 94,0      | 0,0053 |
| 2    | 0,231   | 0,187   | 42,2      | 0,0048 | 0,148   | 0,252   | 63,0      | 0,0049 |
| 3    | 0,251   | 0,129   | 37,3      | 0,049  | 0,007   | 0,393   | 98,2      | 0,0054 |
| 4    | 0,145   | 0,257   | 63,7      | 0,0045 | 0,182   | 0,218   | 54,5      | 0,0047 |
| 5    | 0,250   | 0,117   | 37,4      | 0,0049 | 0,130   | 0,270   | 67,5      | 0,0054 |

Os valores apresentados na Tabela 8, pode ser avaliado o percentual de quebra do grupo granulométrico 300/250 $\mu$ m que foi superior ao percentual do grupo 250/212 $\mu$ m, percebido principalmente para o teor de 3%Fe, portanto, sugestivamente mais frágeis, informação possivelmente atribuída a alta velocidade de crescimento (Monteiro, 2008), como apresentado na Figura 73.



**Figura 73** – Gráficos: Velocidade de Nucleação x Teor de Ferro.

A maior velocidade de crescimento foi registrada para a porcentagem de 3%Fe, mistura que apresentou para os parâmetros estudados o melhor rendimento, fato que sugeri a influência do Ferro, para a porcentagem citada, foi também encontrado o maior IF na granulometria de 300/250 $\mu$ m, o que permite propor diamantes friáveis produzidos no sistema Ni-Mn-C com adição de Ferro, quando sintetizados a APAT.

Em linhas gerais o ferro influencia na produção de diamante, na morfologia condiciona diamantes friáveis e melhora o rendimento, diminui os parâmetros do processo, fato atribuído a afinidade do ferro com o carbono, resultando na formação de carbeto e aumento dos centros de nucleação, conforme apresentado nos mapeamentos dos aglomerados, submetidos a microscopia eletrônica de varredura.

Para Shipilo (2005), a adição de Ferro ao sistema Ni-Mn-C provoca a formação de carbeto instáveis, que controlam o processo de nucleação, resultando na formação de menor quantidade de cristais, diminui a velocidade de crescimento dos cristais. Para os resultados e parâmetros utilizados, a porcentagem de 3%Fe aumentou os centros de nucleação e a velocidade de crescimento, propiciou um melhoramento na morfologia dos cristais obtidos.

## CAPITULO 6

### CONCLUSÃO

No presente capítulo são apresentadas as conclusões referentes ao estudo do processo de síntese de diamante no sistema Ni-Mn-C com adição de ferro.

Na análise da região de fratura dos aglomerados a presença de Fe na região de formação dos diamantes mostrou alteração no mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais, a concentração do Fe na superfície dos cristais promoveu uma mudança de hábito dos cristais que pode ser atribuída ao processo de difusão e adsorção seletiva dos átomos de carbono no cristal em crescimento.

Foi observado que com o aditivo, em relação ao processo sem adição de Fe, ocorreu uma melhora na morfologia dos cristais, os quais exibiram menor quantidade de defeitos na superfície e a redução de cristais resinóides. Também foram encontrados cristais geminados (1% Fe) e drusas (2 e 4% Fe). Os diamantes sintetizados sob as condições deste trabalho são caracterizados por apresentar morfologia cúbica, tetraédrica e cubo-octaédrico.

Com relação à produtividade foi observado que para adição de 3% Fe ocorreu maior produtividade, sendo esta minimizada para os teores de 1% e diminuição para 4% e 5% de Fe.

O comportamento exibido pelas variações da potência elétrica e da resistência podem estar relacionadas com a adição de Ferro. A elevação do teor de Ferro provocou o aumento do tempo de subida da potência até o ponto de máxima seguida de queda, cuja velocidade é dependente do teor do elemento adicionado a mistura. Aparentemente isto é um indicativo da presença do estágio inicial de crescimento dos cristais e/ou aumento da velocidade de crescimento.

Para as amostras com 3% de Fe ocorreu significativo aumento do valor da resistência elétrica por volta de 620s, a variação deste parâmetro colabora para a maior produtividade neste teor.

Uma característica do processo em estudo é que a maior concentração dos diamantes, independente do teor de Fe, constituiu-se na granulometria 212/150  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante, exceto pelo fato de que para os teores de 2 a 4% existe uma nítida tendência para o deslocamento do

---

pico em direção às menores granulometrias. A explicação provável é atribuir ao Ferro um provável efeito catalítico sobre o processo de nucleação.

Observou-se também, que os cristais menores (250/212  $\mu\text{m}$ ) apresentam menor IF em relação aos os maiores (300/250  $\mu\text{m}$ ), possivelmente devido ao seu menor número de defeitos. Este comportamento não ocorreu para amostras com 1% de Ferro, já que cristais menores neste teor exibiram maior quantidade de inclusões.

No presente estudo, os cristais obtidos, apresentaram maior produtividade para a porcentagem de 3%Fe, observou-se que na interface cristal/grafite predomina a presença dos metais Ni e Mn e Fe, o enriquecimento do filme metálico com carbono pode reduzir a energia interfacial e facilitar a nucleação. Também ocorreram variações nas marcas de crescimento encontradas na superfície dos cristais de diamante. O declínio do rendimento para porcentagens a partir de 4% Fe, pode ser atribuído ao aumento da viscosidade do fluido metálico dificultando o fluxo dos complexos atômicos e átomos de carbono e a concorrência da formação de carbetos.

## CAPÍTULO 5

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto que a presente pesquisa amplia o contexto informativo que norteia a síntese de diamante sob altas pressões e altas temperaturas na presença de dopantes, no estudo em questão o ferro, os resultados apresentados na dissertação, sugerem trabalhos futuros como indicados a seguir:

- Estudar influência do Ferro com outros parâmetros de pressão e temperatura.
- Investigar a influência do Ferro sobre outras propriedades dos cristais, tais como resistência e dureza.
- Investigar a influência da impregnação da mistura com outros elementos.
- Investigar o ponto ótimo de qualidade e produtividade para a indústria, determinando um padrão de produção para esse ponto.
- Analisar o comportamento da friabilidade dos cristais em função de tempo de síntese com a adição de Ferro.
- Estudar mecanismo de nucleação e crescimento de diamante sintetizado a APAT no sistema Ni-Mn-C com adição d Ferro.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akaishi, M., Kanda, M., Yamaoka, S., (1990) "Synthesis of Diamond from graphite-cabonate systems under very high temperature and pressure", In: *Journal of Crystal Growth Diamond Science and Technology*. North – Holland pp. 578-581.

Akaishi, M., Yamaoka, S., 2000. Crystallization of diamond from C–O–H fluids under high-pressure and high-temperature conditions. *J. Cryst. Growth* 209, 999–1003.

Andreev, A. V., Alyoshin, V. G., Berger, L. (1985) Contact interaction of the Ni-Mg alloy with a graphite substrate under conditions of high pressures. *Journal of Superhard Materials*, v. 1, p. 3-6.

Angus, J. C. (1994). Em *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*; Spear, K. E.; Dismukes, J. P., eds.; *John Wiley & Sons: New York*, cap.2.

Barros R. C. M.; Ribeiro M. C., Sumodjo P. T., Julião M. S., Serrano H. P. (2005) Filmes De Diamante Cvd Dopado Com Boro. Parte I . Histórico, Produção e Caracterização. *Química Nova*, Vol. 28, n. 2, p. 317-325.

Benea, I., Griffin, S. (2003) Graphite-diamond transition under high pressure: A Kinetics Approach. *Journal of Materials Science*, n. 35, p. 6041-6054.

Bobrovnitchii, G. S. (2007) Relation Between the Defect Morphology of Synthetic Diamonds and Its Mechanical Strength. *Technology in Metallurgy and Materials*, v. 4, n. 3, p. 63-68.

Bobrovnitchii, G. S., Skury, A. L. D., Monteiro, S. N., Rangel, J. J. A. (2007). Condutividade Térmica de cristais e policristas de diamante sintético. In: *Congresso anual da ABM, 2007, Vitória, ES. ABM*, p. 803-808.

---

Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Hall, H.J., Strong, H.M., Wentorf, R.H. (1959) Preparation of diamond. *Nature*, n. 184, pp. 1094-1098.

Breeding, 2009

Bundy, F.P., Hall, H.J., Strong, H.M., Wentorf, R.H. (1955) Man – Made diamonds. *Nature*, 176, p. 51-54.

Bundy, F.P., Bovenkerk, H.P., Strong, H.M., Wentorf, R.H. (1961) Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond. *Journal. of Chem. Phys.*, v. 35, n. 2, p. 383-391.

Bundy, F.P. (1968) Diamond synthesis with non-conventional catalyst-solvent. *Nature*, v. 241, n. 5385, p. 116-118.

Bundy F. P. (1976) Synthesis of Diamonds and Superhard Materials. G. E. Company Research and Development Center, New York, n. 12301, p. 326-327.

Burns, R.C., Hansen, J.O., Sptis, R.A. (1999) Growth of high purity large synthetic diamond crystals. *Diamond and Related Materials*, v. 8, p. 1430-1433.

Callister, W. C. (2000) Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5º ed. Rio de Janeiro. Editora: Livros Técnicos e Científicos, p. 37.

Cannon, P., Colin, E.T., (1965). In GM Schwab (Ed) Reactivity of Solids, pp 362.

Caveney, R. J. (1975) Method of Altering The Friability of Abrasive Particles – Patent: USA n. 550577.

Caveney, R.J. (1992) Limits to quality and size of diamond and cubic boron nitride synthesized under high pressure, high temperature conditions. *Materials Science and Engineering*, n. 11, p. 197-205.

Chong Qiwu. At past, now and future the catalytic material for artificial diamond[ A]. Collected Works of Chinese Superhard Materials Development Strategy Forum[ C]. Shenzheng, 1993.41-49.

Choudhary, D., Bellare, J. (2000) Manufacture gem quality diamond: a review. *Ceramics International*, n. 6, p.73-83.

Dutov AG, Komar VA, Shipilo VB, Shipilo NV, Azarko II, Frontasyeva MV, et al. Influence of synthesis conditions and neutron irradiation on physical properties of spontaneous crystalline diamond. *Diamond and Related Materials* 2005;14(10):1678e82.

Elyutin, V. P., Poliakov, V. P., Fedoseev, D. V., Lolodze, N. T., (1987) Dokl Akad Nauk USSR, 297 (4), pp 854-857

Dutov A.G, Azarko II, Kozlova E.I, Komar V.A, Kurilovich N.F, Shipilo V.B, et al. Spontaneous synthesis of diamond crystals from graphite irradiated by gamma rays. *Crystallography Reports* 2006;51(1):122 e 7.

Field, J. E. (1979) *The Properties of Diamond*. Ed. Academic Press, London. p. 234-235.

Hespanhol, F. V. (2004). “Influência do tratamento termobárico e da célula de reação sobre o processo de síntese catalítica de diamantes no sistema Ni-Mn-C”. Monografia de conclusão de curso (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, pp. 45.

Kanda, H. (1994) Classification of the catalysts for diamond growth. *Advances in New Diamond Science and technology*. Tokio: Ed. S. Saito, p. 507-512.

Kidalov, S. V.; Shakhov, F. M.; Davidenko, V. M.; Yashin, V. A.; Bogomazov, I. E., (2008). “Effect of Carbon Materials on the Graphite-Diamond Phase Transition at High Pressures and Temperatures”. Vol 50, N° 5 pp 981-985.



- Li, S. S., Jia, X., Zang, C. Y., Tian, Y., Zhang, Y. f., Xia, *et al.* (2008) Effects of I and Effets of Al and Ti/Cu on synthesis of Type-IIa Diamond crystals in  $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$  - C at system at HPHT. V. 25, n. 10
- Liang, Z. Z, Jia, Zhu, P. W. Ma, H. A. Diamond Relat. Mar. 15 .( 2006)10.
- Litvin, Yu.A., Aldushin, K.A., Zharikov, V.A., 1999. Synthesis of diamond at 8.5 – 9.5 GPa in the system  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ –C corresponding to the composition of fluid-carbonatitic inclusions diamond from kimberlites. Dokl. Earth Sci. 367, 529–532.
- Liu, W. Q., Ma, H. A., Han, Q. G., Hu, M. H, Li, R., Zeng, M. H., Jia, X. P. (2009) The character of FeMn-1 powder catalyst and its influence on the synthesis of diamond. Journal of Crystal Growth, p. 3310-3313.
- Liu, X. B., Ma, H. A., Zhang, M., Guo, W., Hu, M. H., Huang, G. F., LI, Y., Jia, X. P.(2011) Effects of zinco additve on the HPHT synthesis of dimond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. Dimond and Related Materials.
- Medeiros, G. D. S. (2005) Influência da Impregnação da Mistura Reativa com Doluentes sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes via Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 67p.
- Moore, A. W., (1985). “Diamond Morphology”. Industrial Diamond Review, Vol. 45, pp 67-71.
- Naiditch, Yu. V., Loginova, O. B., Perevertailo, V. M., Shulzhenko, A. A.,(1981). “Os efeitos entrefasicos e capilares no processo de síntese de diamantes sob altas pressões na presença de soluções metálicas. Soluções e Soldagem dos Materiais”, Nº 7, pp. 12-20.

Novikov, N.V., Shulchenko, A.A., Katsai, M.I., Nikit, I.Y. (1984) Materiais Superduros: Síntese, propriedades e aplicações. *Superhard Materials*, n. 3. p. 15-18.

Novikov, N.V., Shulzhenko A. A. (1990) New trends in high pressure synthesis of diamond. *Diamond and Related Materials*, n. 8, p.1427-1432.

Novikov, N. V. (1999) New trends in high-pressure synthesis of diamond. *Diamond and Related Materials*, n.8, p. 1427-1432.

Novikov, N.V., Ivakhnenko, S.A. and Ktsay, M.Ya., (1991). "Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure". *New Diamond Science and Technology*. Pp 71-81.

Perevertailo, V., Loginova, O., Kulik, O. (1996) Capillary Phenomena, Phase Interaction at the Graphite-Metal Melt Interface and Diamond Synthesis. *Chemistry and Materials Science*, n. 200, p. 295-308.

Rodjanskiy, V. M. Nikitin, A. V., Sanzarlinskiy, N. G., et al, (1979). "Features of the spontaneous crystallization of the diamond in the presence of combined nitrogen". *Superhard Mater.*, Vol 2, pp 8-11.

.Sá, L. A. (2009) Obtenção de diamantes friáveis no sistema Ni-Mn-C com adição de Zn como diluente em condições de altas pressões e altas temperaturas. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 84p.

Shipilo, V.B., Dutov, A.G., Shipilo, N.V., et al., (1999). Kineticsof Diamond Crystallization in Molten Metals,*Sverkhtverd. Mater.*, , no. 6, pp. 24–33.

Shipilo, V.B., Shipilo, N.V., Dutov, A.G., Komar, V.A., Kinetics (2002), of Diamond Crystallization in Mn–Ni–C–Additive Systems, *Vestsi Nats. Akad. Navuk Belarusi, Ser. Fiz.-Mat. Navuk* , no. 3, pp. 82–86.

---

Shipilo, V. B., Dutov, A. G., Komar, V. A., Azarko, I. I. (2005) Diamond Crystallization in the Mn-Ni-C System. *Inorganic Materials*, v. 41, n. 3, p. 235-238.

Shipilo, V. B., Dutov, A. G., Komar, V. A., Azarko, I. I. (2006) Diamond crystallization in the Mn-Ni-C system with gray iron additions. *Chemistry and Materials Science*, v. 42, n. 5, p. 484-486.

Shipkov, N. N. (1979) Grafite Recristalizado. Moscou: Ed Metalurgia, 184p.  
Shterenberg, L.E., Kasatochkin, V.I., Siesarev, V.N., Nedoshivin, Y.N. (1974) Diamond formation as a function of the starting graphite. *Dokl Akad Nauk – URSS*, n. 194, p. 801-884.

Shulzhenko, A. A. and Getman, A. F. (1972). German Patent 2,140,139.

Shulzhenko, A. A. and Getman, A. F. (1972). German Patent 2,104,139; Chem. Abstr., 76, 156242k (1972).

Shulzhenko, A.A., Varga, L., Hidasi, B. (1999) Diamond and graphite from metallic melt under high static pressure and high temperature. *Refractory Metals & Hard Materials*, n. 11, p. 275–283.

Silva, S.S. (2010). Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco Via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas Tese de doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 165p.

Skury A.L.D. (2000) Avaliação do crescimento dos cristais de diamante sintético a partir de complexos carbônicos. *Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração - ABM 2000*.

Skury, A. L. D. (2001) *Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C*. Tese de Doutorado em Engenharia e

---

Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 226p.

Skury, A. L. D. (2002) The role of the „graphitization degree” on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, n. 12, p. 1999-2002.

Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N., Mendonça, F. A. C. N. (2003). Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a synthetic process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 21, p. 155-158.

Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N. (2004) The graphitization process and the synthesis of diamonds from C-Ni-Mn-system. *Carbon*, n. 42, pp.2369-2373.

Skury, A. L. D. (2007) Zinc addition effect in diamond yield process in high pressure high temperature conditions. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2.

Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Azeredo, M. A. A. (2008) Processo de Extração e Purificação de Diamantes Obtidos por Síntese em Altas Pressões e Altas Temperaturas – Patente: BR nº 0601888-2. Smith, R. N. (1990) User’s Guide to Industrial Diamonds, p. 212-213, 217-219, 231.

Strong H. M, Hasnman R.E., Catalyst effect on the transformation of graphite to diamond[J]. *J Chem Phys*, 1987, (2) : 3668.

Sun, L. L., Wu, Q., Zhang, Y. F. and Wang, W. K .(1999). “Transformation Probability of Graphite-Diamond assisted by 7 Non-metallic Catalysts under HP & HT”, preprint.

Sunagawa, I., (1990) “ Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions.” *Journal Cryst. Growth*, vol. 99, pp 1156-1161.

---

Sung, M. C. (1996) Reactivities of transition metals with carbon: implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. *Journal of Refractory Metal eHard Materials*, v. 15, p. 237-256.

Turkevich, V. Z. (2002) Phase diagrams and synthesis of diamond. *International Journal Pressure Research*, n. 3, p. 25-34.

Vereshagin, L. F., Kalashnikov, Ya. A., Feklichev, E. M., Nikoks, K. Ya. Et al., (1965). *Sov Phys. Dokl*, Vol 10, pp 354.

Vereschagin, L.F., Yakolev, E.N., Buchnev, L.M. (1977) Conditions for the thermodynamic-equilibrium of diamond with carbon materials. *High Temperature and High Pressure*, n. 15, p. 268-272.

Vereschagin, L.F., Yakolev, E.N., Buchnev, L.M. (1977) Conditions for the thermodynamic-equilibrium of diamond with carbon materials. *High Temperature and High Pressure*, n. 15, p. 268-272.

Wakatsuki, M. *Japan. J. Appl. Phys.* 5 (1966) 337.

Wakatsuki, M., Li, W., Gohda, Y. Ding, L. Y. (2004) Simulated growth process of single-crystal diamond at high pressure. *Diamond and Related Materials*, v. 51, n. 1, p. 56-64.

Wei, H., XiaoPeng, J., HongSheng, ., *at al.* (2009). Effects of Ti additive on HPHT diamond synthesis in Fe-Ni-C system, n. 54 p.2978-2981

Xiao, H. Y, HongAn. M, Yu, T. .Effects of carbon diffusing field in alloy solvent on the growth of tower-shape diamond simple crystal, v. 55, n. 1. 7-10.

Yi, J., Peng, Y., (2001). Thermodynamic analysis on synthesis process of diamond, v.8, n. 3p. 156-160.

---

Yu, R. Z., Ma, H. A., Liang, Z.Z., Liu, W.Q., Zheg, Zheng, Y. J., Jia, X., (2008) "HPHT synthesis of diamond with high concentration nitrogen using power catalyst with additive  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ . *Diamond and Related Materials*.

Zhengdu. Q.I. Temperature control in artificial diamond grow [J]. Journal of High Pressures Physics (in Chinese). 1990, 4(3) : 204-208.