

OBTENÇÃO DE DIAMANTES EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES  
E ALTAS TEMPERATURAS UTILIZANDO LIGAS Mg-Ni COMO  
CATALISADORES-SOLVENTES

**APÓSTOLOS JEAN SIDERIS JUNIOR**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE  
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ  
MARÇO – 2007

OBTENÇÃO DE DIAMANTES EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES  
E ALTAS TEMPERATURAS UTILIZANDO LIGAS Mg-Ni COMO  
CATALISADORES-SOLVENTES

**APÓSTOLOS JEAN SIDERIS JUNIOR**

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

Orientador: Prof. Guerold S. Bobrovnitchii

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ  
MARÇO – 2007

OBTENÇÃO DE DIAMANTES EM CONDIÇÕES DE ALTAS  
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS UTILIZANDO LIGAS Mg-Ni  
COMO CATALISADORES SOLVENTES

**APÓSTOLOS JEAN SIDERIS JUNIOR**

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

Aprovada em 28 de março de 2007

**Comissão Examinadora:**

---

**Prof. Dilson Silva dos Santos (Ph.D.) – COPPE/UFRJ**

---

**Prof.<sup>a</sup> Ana Lúcia Diegues Skury (D.Sc.) – LAMAV/CCT/UENF**

---

**Prof. Luís César Passoni (D.Sc.) – LCQui/CCT/UENF**

---

**Prof. Guerold S. Bobrovnitchii (Ph.D.) – LAMAV/CCT/UENF**  
**Orientador**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

09/2008

Sideris Junior, Apóstolos Jean

Obtenção de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas utilizando ligas Mg-Ni como catalisadores-solventes / Apóstolos Jean Sideris Junior. – Campos dos Goytacazes, 2007.

xvii, 124 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2007.

Orientador: Guerold S. Bobrovnitchii.

Área de concentração: Materiais superduros

Bibliografia: f. 95-101

1. Alta pressão 2. Alta temperatura 3. Síntese 4. Diamante 5. Catalisadores 6. Semicondutividade I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 666.88

Aos meus pais Apóstolos e Risete,  
meu irmão Ioanes,  
minha querida Maria  
e ao amigo Prof. Guerold,  
meus exemplos de caráter, integridade e dignidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Guerold S. Bobrovnitchii, por sua orientação, ensinamentos, pela alegria de trabalharmos juntos e, principalmente, amizade.

Aos meus pais, que são os maiores responsáveis por todas as minhas conquistas, por terem me ensinado a lutar sempre com dignidade pelos meus ideais.

À minha namorada, Maria, por todo seu carinho, apoio e incentivo sempre presentes.

Ao meu irmão Ioanes, pelo companheirismo ao longo de toda essa jornada.

Ao professor Marcello Filgueira pelo imprescindível apoio e entendimento das dificuldades na realização deste trabalho.

À professora Ana Lúcia, por seu exemplo de positivismo, conselhos e fundamental auxílio para o desenvolvimento deste mestrado.

Ao Prof. Luis Passoni e ao aluno Carlos Marcelino, do Laboratório de Ciências Químicas (UENF), pelo excelente trabalho de purificação dos cristais de diamantes.

Aos membros da banca pelas críticas e sugestões feitas a esta tese.

Ao Alan Monteiro, responsável técnico das prensas do Setor de Materiais Superduros (UENF), pela atenção, contribuição e incentivo, além da amizade.

Aos técnicos Renan e Ronaldo, pela colaboração e qualidade do trabalho na confecção das amostras.

Ao Ronaldo Quintanilha, técnico do laboratório de Caracterização Estrutural (UENF), pela ajuda na preparação das amostras.

À Rosane Toledo, do Laboratório de Ciências Físicas, pela obtenção dos difratogramas de raios-X.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	XIII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT.....	XIV
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 HISTÓRICO .....	3
2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DIAMANTES SINTÉTICOS.....	4
2.2.1 Síntese catalítica por pressões estáticas.....	6
2.3 A INFLUÊNCIA DOS METAIS CATALISADOR-SOLVENTES SOBRE A SÍNTESE.....	7
2.3.1 Temperatura de fusão do catalisador-solvente .....	8
2.3.2 Solubilidade da grafite e do diamante na fusão metálica.....	10
2.3.3 Molhamento da grafite pela fusão metálica .....	12
2.4 MECANISMO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE DIAMANTES SOB ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS, COM PRESENÇA DE CATALISADOR-SOLVENTE .....	16
2.5 OS SISTEMAS Me-C e Me <sub>1</sub> – Me <sub>2</sub> – C .....	21
2.5.1 Sistema Me – C .....	21
2.5.1.1 Sistema Mg-C .....	22
2.5.1.2 Sistema Ni-C.....	23
2.5.2 Sistema Me <sub>1</sub> – Me <sub>2</sub> – C .....	24
2.5.2.1 Sistema Mn-Ni-C .....	25
2.5.2.2 Sistema Mg-Ni .....	26
2.6 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Mg-Ni .....	29
2.6.1 Método metalúrgico (MM) .....	29
2.6.2 Método mecânico (MA) .....	30
2.7 PROPOSTA TÉCNICA PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO DE DISSERTAÇÃO.....	31
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA .....</b>	<b>33</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA .....	33
3.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS .....	34
3.3 OBTENÇÃO DAS LIGAS À BASE DE Mg e Ni .....	35
3.3.1 Preparação das misturas.....	35
3.3.2 Compactação das misturas.....	36
3.3.3 Fabricação do forno aquecedor à base de grafite.....	36
3.3.4 Montagem da cápsula deformável.....	37
3.3.5 Operação de aplicação de alta pressão e temperatura.....	39
3.3.5.1 Calibração da pressão .....	39
3.3.5.2 Calibração da temperatura .....	40
3.3.5.3 Parâmetros utilizados no processo .....	42
3.3.5.4 Operação de compressão e aquecimento .....	42
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS PRODUZIDAS .....	45
3.4.1 Microscopia óptica.....	45
3.4.2 Análise via eds (espectroscopia de energia dispersiva) .....	45
3.4.3 Difração de raios-X.....	45
3.5 SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA Mg-Ni-C.....	46
3.5.1 Montagem da cápsula deformável.....	46

3.5.2	<i>Calibração do dap toroidal para a realização da síntese</i>	47
3.5.2.1	<i>Calibração da pressão</i>	47
3.5.2.2	<i>Calibração da temperatura</i>	48
3.5.3	<i>Parâmetros utilizados no processo de síntese</i>	49
3.5.4	<i>Geração de alta pressão e alta temperatura</i>	49
3.6	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA SÍNTESE</b>	51
3.6.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	51
3.6.2	<i>Análise via EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)</i>	51
3.6.3	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS-X</b>	51
3.7	<b>AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE DIAMANTES NO SISTEMA Mg-Ni-C</b>	52
3.8	<b>PURIFICAÇÃO DOS CRISTAIS DE DIAMANTES</b>	52
3.9	<b>ANÁLISE DOS CRISTAIS DE DIAMANTES PURIFICADOS</b>	53
3.10	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIAMANTES OBTIDOS NO SISTEMA Mg-Ni-C</b>	53
	<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>56</b>
4.1	<b>COMPACTAÇÃO DAS MISTURAS</b>	56
4.2	<b>FORNO AQUECEDOR</b>	56
4.3	<b>CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO</b>	57
4.3.1	<i>Prensa de 2500 t</i>	57
4.3.2	<i>Prensa de 630 t</i>	58
4.4	<b>CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA</b>	58
4.5	<b>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DAS LIGAS USADAS COMO CATALISADORES-SOLVENTES</b>	60
4.5.1	<i>Amostras de índices 15 e 23</i>	63
4.5.2	<i>Amostra de índice 33</i>	65
4.5.3	<i>Amostras de índices 40, 50 e 66</i>	67
4.5.4	<i>Amostras de índices 70 e 88</i>	68
4.6	<b>SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA Mg-Ni-C</b>	70
4.7	<b>ANÁLISES DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SÍNTESE</b>	72
4.8	<b>AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE DIAMANTES NO SISTEMA Mg-Ni-C</b>	73
4.9	<b>ANÁLISES DOS CRISTAIS DE DIAMANTES OBTIDOS</b>	75
4.9.1	<i>Amostra de índice 15</i>	75
4.9.2	<i>Amostra de índice 23</i>	78
4.9.3	<i>Amostra de índice 33</i>	79
4.9.4	<i>Amostra de índice 40</i>	81
4.9.5	<i>Amostra de índice 50</i>	83
4.9.6	<i>Amostra de índice 60</i>	84
4.9.7	<i>Amostra de índice 70</i>	85
4.9.8	<i>Amostra de índice 88</i>	87
4.10	<b>CRISTAIS DE DIAMANTES PURIFICADOS</b>	88
4.11	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIAMANTES OBTIDOS NO SISTEMA Mg-Ni-C</b>	90
	<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</b>	<b>92</b>
	<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>94</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>95</b>
	<b>ANEXO I</b>	<b>102</b>
	<b>ANEXO II</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Diagrama de fases do Carbono (adaptado de Rooney, 1992).	04
<b>Figura 2</b>	Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante (adaptado de Kennedy e Kennedy, 1976).	05
<b>Figura 3</b>	Diagrama de fases do sistema Ni-Mn-C com representação da linha eutética da liga Ni-Mn (adaptado de Litvin, 1968).	08
<b>Figura 4</b>	Diagrama da região de crescimento de diamantes: (a) catalisadores elementares inertes e (b) catalisadores efetivos (Kanda, 1994).	09
<b>Figura 5</b>	Temperaturas mínimas de síntese e as temperaturas características da solução de alguns metais com a grafite (Shulzhenko <i>et al.</i> , 1980).	09
<b>Figura 6</b>	Regiões do diagrama de fase do carbono para alguns catalisadores metálicos que favorecem a síntese (Bovenkerk <i>et al.</i> , 1959).	10
<b>Figura 7</b>	Diagrama da solubilidade do carbono em função da temperatura de síntese, sob pressão constante (Burns, 1999).	11
<b>Figura 8</b>	Ângulo de molhamento ( $\theta$ ) e as tensões superficiais envolvidas na formação de um núcleo sobre um substrato (Prates e Davies, 1978).	12
<b>Figura 9</b>	Casos-limite de molhamento entre um núcleo e um substrato (Prates e Davies, 1978).	13
<b>Figura 10</b>	Ângulos de molhamento para várias composições de uma liga Mg-Cu (Andreev, 1997).	13
<b>Figura 11</b>	Dependência da molhabilidade em função da concentração de Ga no sistema Ni-Mn-Ga-C.	14
<b>Figura 12</b>	Dependência da molhabilidade dos cristais de diamantes de faces (100) e (111) em função da concentração de boro (B) no sistema Ni-Mn-B-C fundido a 1100 °C (Nayditch <i>et al.</i> , 1989).	15

<b>Figura 13</b>	Esquema da transformação do plano basal da grafite (a) no elemento estrutural da célula unitária do diamante (b) (Kurdyumov e Pilyankevich, 1979).	16
<b>Figura 14</b>	Desenho esquemático da região de nucleação de diamante a partir de grafite no processo de síntese catalítica (Bovenkerk <i>et al.</i> , 1959).	17
<b>Figura 15</b>	Figura esquemática do fluxo de átomos de carbono (do grafite) em direção à superfície do diamante (Kanda <i>et al.</i> , 1989).	18
<b>Figura 16</b>	Esquema da região de crescimento de cristais de diamantes (adaptado de Singhal e Kanda, 1995).	19
<b>Figura 17</b>	Diagrama P-T apresentando as diferentes regiões morfológicas do diamante em função dos parâmetros de P e T (adaptado de Muncke, 1979).	20
<b>Figura 18</b>	Diagrama de fases do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Tonkov, 1988).	22
<b>Figura 19</b>	Diagrama de fase do sistema Ni-C sob pressão de 6,0 GPa (Ershova <i>et al.</i> , 1981).	24
<b>Figura 20</b>	Diagrama de fusão e corte politérmico do sistema Mn-Ni-C em 4,7GPa.	25
<b>Figura 21</b>	Diagrama de fase Mg-Ni sob pressão atmosférica (Okamoto, 2000).	26
<b>Figura 22</b>	Resistência elétrica do Mg <sub>2</sub> Ni e Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> em função da pressão para temperatura constante de 20 °C (Chen <i>et al.</i> , 2002).	27
<b>Figura 23</b>	Diagrama de fases do magnésio (Mg) para diferentes níveis de pressão (Cannon, 1974).	28
<b>Figura 24</b>	Diagrama de fases do níquel (Ni) para diferentes níveis de pressão (Cannon, 1974).	29
<b>Figura 25</b>	Microestrutura de uma liga do sistema Mg-Ni em 300 x de aumento (Varin <i>et al.</i> , 2003).	30
<b>Figura 26</b>	Esquema do forno aquecedor à base de grafite.	37
<b>Figura 27</b>	Cápsula deformável e seus respectivos componentes.	38
<b>Figura 28</b>	Esquema da montagem da cápsula deformável.	38

<b>Figura 29</b>	Fotografia da cápsula deformável montada.	39
<b>Figura 30</b>	Esquema da montagem do metal sensor na cápsula deformável.	40
<b>Figura 31</b>	Diagrama de fases do cobre (Cu) para diferentes níveis de pressão (Cannon, 1974).	41
<b>Figura 32</b>	Imagem da prensa de 2500 t.	42
<b>Figura 33</b>	Cápsula deformável montada e instalada na cavidade central do dispositivo de alta pressão.	43
<b>Figura 34</b>	Esquema do corte longitudinal da câmara de compressão do DAP tipo bigorna com concavidade, utilizado na prensa de 2500 t.	44
<b>Figura 35</b>	Esquema da cápsula deformável montada.	46
<b>Figura 36</b>	Variação de tensão devido à variação de resistência do bismuto X pressão hidráulica (Venkateswaran <i>et al.</i> , 1996).	47
<b>Figura 37</b>	Esquema de montagem do sensor de pressão na cápsula deformável.	48
<b>Figura 38</b>	Esquema da montagem do termopar para calibração da temperatura do DAP da prensa de 630 t.	49
<b>Figura 39</b>	Imagens da prensa de 630 t.	50
<b>Figura 40</b>	Esquema do corte longitudinal do DAP da prensa de 630 t antes e após o carregamento da prensa (Osipov <i>et al.</i> , 2003).	50
<b>Figura 41</b>	Fluxograma do processo de purificação de diamantes.	53
<b>Figura 42</b>	Esquema do aparato utilizado para as medições elétricas de resistência e permissividade.	54
<b>Figura 43</b>	Cilindros fabricados a partir das misturas dos pós de Mg e Ni com 7,0 mm de diâmetro e 8,0 mm de altura.	56
<b>Figura 44</b>	Forno aquecedor e tampa fabricados à base de grafite.	56
<b>Figura 45</b>	Curva de calibração da pressão para o DAP da prensa de 2500 t.	57
<b>Figura 46</b>	Curva de calibração da pressão para o DAP da prensa de 630 t.	58

<b>Figura 47</b>	Amostra de cobre (Cu) antes e após a fusão.	58
<b>Figura 48</b>	Curva de calibração da temperatura para o DAP da prensa (de 2500 t.	59
<b>Figura 49</b>	Curva de calibração da temperatura para o DAP da prensa (de 630 t.	60
<b>Figura 50</b>	Micrografia de uma liga 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni com três microrregiões marcadas para análise por EDS.	61
<b>Figura 51</b>	Espectro de EDS para o ponto 1 da figura 50.	61
<b>Figura 52</b>	Espectro de EDS para o ponto 2 da figura 50.	62
<b>Figura 53</b>	Espectro de EDS do ponto 3 da figura 50.	62
<b>Figura 54</b>	Difratograma típico das amostras de índices 15 e 23.	63
<b>Figura 55</b>	Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23 em 400X de aumento.	64
<b>Figura 56</b>	Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23.	64
<b>Figura 57</b>	Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23. Atacada quimicamente.	65
<b>Figura 58</b>	Difratograma da amostra de índice 33.	65
<b>Figura 59</b>	Micrografia típica para uma amostra de índice 33 em 400X de aumento.	66
<b>Figura 60</b>	Micrografia típica para uma amostra de índice 33.	66
<b>Figura 61</b>	Difratograma típico das amostras de índices 40, 50 e 66.	67
<b>Figura 62</b>	Micrografia típica para amostras de índices 40, 50 e 66 em 400X de aumento.	68
<b>Figura 63</b>	Difratograma típico das amostras de índices 70 e 88.	68
<b>Figura 64</b>	Micrografia típica para amostras de índices 70 e 88 em 400X de aumento.	69
<b>Figura 65</b>	Diagrama de equilíbrio do carbono mostrando os pontos experimentais comparados à linha de equilíbrio grafite – diamante.	71
<b>Figura 66</b>	Difratograma de raios-X representativo das amostras após processo de síntese.	72

<b>Figura 67</b>	Dependência do grau de transformação em função da porcentagem de Mg e Ni no sistema Mg-Ni-C para diferentes níveis de pressão e temperatura.	74
<b>Figura 68</b>	Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	76
<b>Figura 69</b>	Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	77
<b>Figura 70</b>	Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	77
<b>Figura 71</b>	Micrografia da amostra 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	78
<b>Figura 72</b>	Micrografia da amostra 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	79
<b>Figura 73</b>	Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	80
<b>Figura 74</b>	Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	80
<b>Figura 75</b>	Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	81
<b>Figura 76</b>	Micrografia da amostra 0,40 %at. Mg + 0,60 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	82
<b>Figura 77</b>	Micrografia da amostra 0,40 %at. Mg + 0,60 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	82
<b>Figura 78</b>	Micrografia da amostra 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	83
<b>Figura 79</b>	Micrografia da amostra 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	84
<b>Figura 80</b>	Micrografia da amostra 0,60 %at. Mg + 0,40 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	84
<b>Figura 81</b>	Micrografia da amostra 0,60 %at. Mg + 0,40 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	85
<b>Figura 82</b>	Micrografia da amostra 0,70 %at. Mg + 0,30 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	86

<b>Figura 83</b>	Micrografia da amostra 0,70 %at. Mg + 0,30 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	86
<b>Figura 84</b>	Micrografia da amostra 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	87
<b>Figura 85</b>	Micrografia da amostra 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	87
<b>Figura 86</b>	Micrografia de um cristal produzido com a liga 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	89
<b>Figura 87</b>	Micrografia de um cristal produzido com a liga 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	89
<b>Figura 88</b>	Varição da resistência (R) e permissividade ( $\epsilon$ ) elétrica em função do tamanho de grão dos cristais (d), onde: 1 – Curva da resistência e 2 – Curva da permissividade.	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Composições selecionadas para a produção das ligas de acordo com o diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica.	36
<b>Tabela 2</b>	Ensaio de síntese realizados sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura utilizando as oito composições de ligas apresentadas na tabela 1 (cap. 3), onde: P – pressão em GPa; T – temperatura em °C.	70
<b>Tabela 3</b>	Grau de transformação da grafite em diamante: P – Pressão em GPa; T – Temperatura em °C e G – grau de transformação da grafite em diamante.	73

## RESUMO

A síntese de diamantes utilizando catalisadores-solventes nas condições de altas pressões e altas temperaturas encontra-se bem desenvolvida para alguns metais (Fe, Ni, Co e Mn) e suas respectivas ligas. Os cristais obtidos possuem características que permitem uma ampla utilização na indústria moderna. Entretanto, o desenvolvimento tecnológico e industrial demanda pesquisas direcionadas a procura de novas ligas metálicas a fim de se obter cristais de diamantes com propriedades físico-químicas ainda não alcançadas, além de sínteses sob menores valores de pressão (P) e temperatura (T).

O Mg, quando utilizado como catalisador-solvente, possibilita a produção de diamantes com semicondutividade elétrica. Entretanto, este metal, quando submetido a temperaturas elevadas, apresenta alta reatividade com o oxigênio, tornando complexo os processos de obtenção de suas respectivas ligas. Adicionalmente, o Mg, quando utilizado em sua forma elementar, exige altos valores de pressão (7,7 GPa) e temperatura (1700 °C) para a realização de sínteses de diamantes.

O presente trabalho apresenta um estudo que se baseia no desenvolvimento de um novo catalisador-solvente, a liga Mg-Ni, com o objetivo de se produzir diamantes sob menores níveis de P e T.

É apresentado um novo método de produção de ligas do sistema Mg-Ni, sob condições de altas pressões e altas temperaturas, permitindo a obtenção de composições pré-determinadas e precisas para a síntese de diamantes no sistema Mg-Ni-C. O sucesso desse novo meio de produção permitiu recentemente um depósito de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

A fim de se alcançar a composição ideal para a produção de diamantes com propriedades semicondutoras sob menores valores de pressão e temperatura, oito diferentes composições de ligas Mg-Ni foram utilizadas na síntese. Diamantes foram obtidos com características que provaram a participação do Mg no processo de nucleação e crescimento dos cristais, aumentando assim a possibilidade de se alcançar propriedades elétricas. Os melhores resultados foram obtidas utilizando

ligas Mg-Ni com composições inferiores a 0,4 %at. de Mg sob pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1550 °C.

Os estudos aqui conduzidos podem servir como base para o desenvolvimento de novas pesquisas direcionadas à produção de ligas metálicas sob condições de altas pressões e altas temperaturas bem como à obtenção de diamantes sintéticos com propriedades ainda não alcançadas.

**Palavras-chaves:** alta pressão, alta temperatura, síntese, diamante, catalisadores, semicondutividade.

## ABSTRACT

The synthesis of diamonds utilizing catalysts/solvents under conditions of high pressure and temperature has been well developed for some metals (Fe, Ni, Co and Mn) and their respective alloys. The crystals obtained possess characteristics that permit a wide utilization in modern industry. However, technological and industrial development demands research aimed at procuring new metal alloys for the purpose of obtaining diamond crystals with physical-chemical properties yet to be achieved besides synthesis at lower pressures (P) and temperatures (T).

Mg, when utilized as a catalyst/solvent, makes it possible to produce diamonds with electrical semiconductivity. However, this metal, when submitted to elevated temperatures, shows high reactivity with oxygen, making the process of obtaining their respective alloys complex. Additionally, Mg, when utilized in its elemental form, requires high pressures (7.7 GPa) and temperatures (1700 °C) for the synthesis of diamonds. The aim of the present work was to develop a new solvent catalyst of Mg-Ni alloy, for the purpose of producing diamonds at lower P and T levels.

A new method is presented for making Mg-Ni alloys under conditions of high pressure and high temperature, allowing the production of pre-determined and precise compositions for the synthesis of diamonds in the Mg-Ni-C system. The success of this new means of production allowed recently the filing of a patent in Brazil's patent office Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

For the purpose of achieving an ideal composition for the production of diamonds with semiconductor properties at lower pressures and temperatures, eight Mg-Ni alloys of different composition were utilized in the synthesis. Diamonds were obtained with characteristics that demonstrated the participation of Mg in the process of nucleation and growth of the crystals, thereby increasing the possibility of achieving electrical properties. The best results were obtained utilizing Mg-Ni alloys with compositions less than 0.4 at. % Mg at a pressure of 7.7 GPa and temperature of 1550 °C.

The investigation presented here can serve as a basis for the development of new studies aimed at the production of metal alloys under conditions of high pressure and temperature as well as the creation of synthetic diamonds with properties yet to be achieved.

**Key words:** high pressure, high temperature, synthesis, diamond, catalysts, semiconductivity.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O pó de diamante comercializado atualmente é produzido pelo método das altas pressões (P) e temperaturas (T), na presença de ligas solventes de carbono. A grafite é misturada a um metal-solvente com o objetivo de diminuir sua energia de transformação ( $G \rightarrow D$ ), permitindo a execução do processo sob menores níveis de P e T. Os metais de transição Fe, Ni, Co e Mn, presentes nos grupos VII e VIII da tabela periódica, têm sido usados como solventes de carbono em suas formas elementares ou em ligas. As ligas comumente usadas são Ni-Fe, Ni-Mn e Co-Fe, as quais são produzidas por processo metalúrgico convencional (fusão e solidificação) (Chen *et al.*, 1996).

A procura por novos catalisadores-solventes que permitam obter cristais com propriedades físico-químicas ainda não alcançadas, conduz a estudos de processos de síntese usando catalisadores elementares, e resultados muito interessantes têm sido alcançados com o magnésio (Mg). Os diamantes obtidos na presença do Mg têm apresentado propriedade semicondutora de eletricidade, além de possuir alta pureza e morfologia cúbica (Shulzhenko *et al.*, 1988). Entretanto, em adição a sua instabilidade, a síntese ocorre somente sob parâmetros de pressão e temperatura bastante elevados (7,7 GPa e 1700 °C) (Andreev, 1996).

Assim, considerando a qualidade dos cristais obtidos, o desenvolvimento de estudos relacionados à aplicação de ligas de Mg na síntese de diamantes é altamente relevante do ponto de vista tecnológico e científico, e, com o objetivo de minimizar o problema dos altos parâmetros de síntese, este trabalho propõe a adição de níquel (Ni) ao catalisador-solvente à base de Mg.

A utilização da liga Mg-Ni permite, provavelmente, tanto obter parâmetros relativamente baixos no processo, quanto garantir, neste sistema, uma eficiente cristalização e crescimento dos cristais. Entretanto, o Mg na presença de temperaturas elevadas, possui um comportamento particular quando comparado a

outros metais. Isto se deve a sua alta reatividade com o oxigênio, o que torna complexo os processos de obtenção de suas respectivas ligas (Reilly, 1967).

O presente estudo, portanto, foi direcionado para a investigação do processo de fusão do sistema Mg-Ni sob condições de alta pressão e alta temperatura, a fim de se produzir ligas com composições pré-determinadas, para aplicação subsequente em processos de síntese de diamantes. A nova liga catalisador-solvente permite obter cristais de diamantes com propriedades bastante específicas.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 HISTÓRICO

O sucesso da síntese de diamantes sob altas pressões e temperaturas foi alcançado, pela primeira vez, em 1953 por um grupo de pesquisadores da ASEA (Companhia Sueca Elétrica Ltda.). Entretanto, somente algum tempo depois os seus resultados foram publicados, o que causou a perda da originalidade do trabalho dessa equipe (Bovenkerk, *et al.*, 1959).

Em 1954, Bundy, Hall, Strong e Wentorf (G. E. - *General Electric*) patentearam o processo de síntese de diamantes, fazendo da G. E. a pioneira na produção industrial (Bovenkerk, *et al.*, 1959).

A Companhia *De Beers* (atual *Element Six* – Inglaterra) iniciou sua produção comercial de diamantes industriais em 1961 utilizando o processo das altas pressões, similar ao da G. E. (Sung e Tai, 1997).

Segundo Novikov (2005), os diamantes e o nitreto cúbico de boro (cBN) são, como fora previsto para o século 21, os materiais mais importantes em aplicações industriais por proporcionarem alta eficiência de corte, mecânica fina de precisão e usinagem de metal duro. Também, hoje, são utilizados na produção de materiais ópticos e eletrônicos. Esses materiais ainda exibem outras propriedades além da superdureza, como a condutividade térmica, resistência mecânica, características dielétricas, capacidade de adquirir semicondutividade elétrica, propriedades óticas, entre outras.

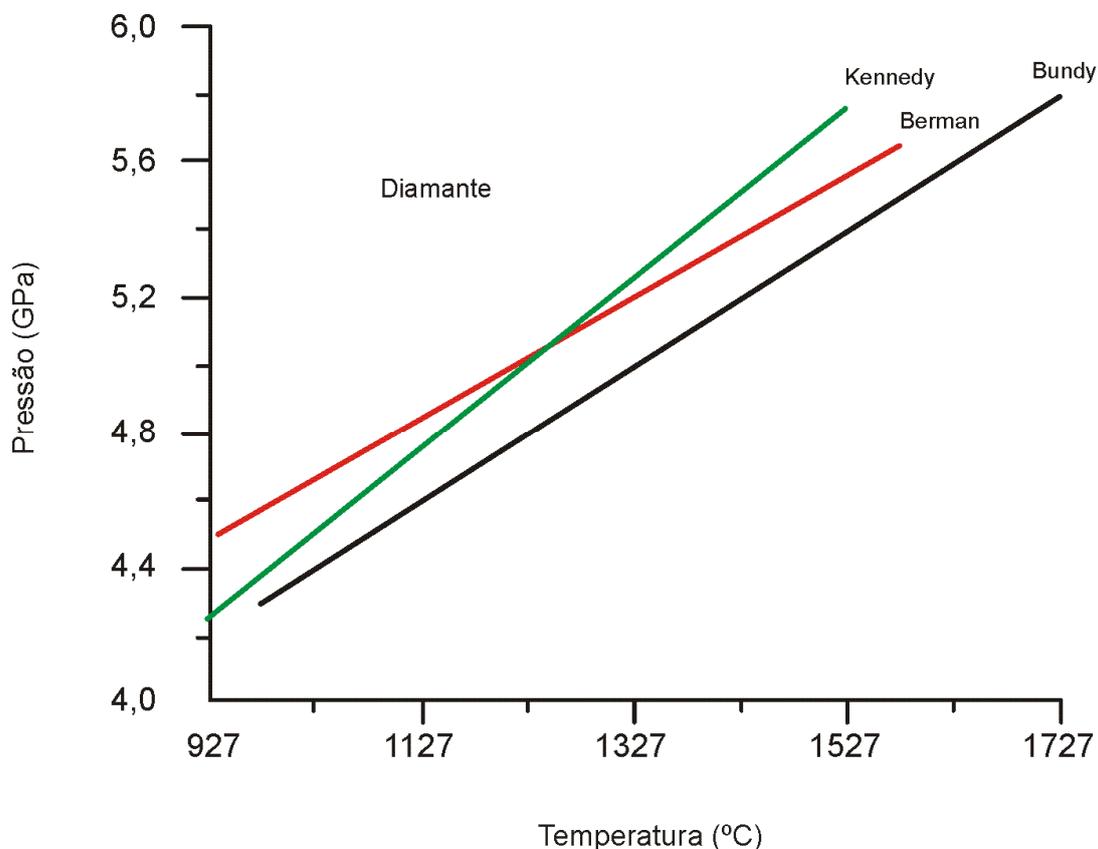
Atualmente, as pesquisas científicas sobre a síntese de diamantes estão sendo direcionadas a fim de conferir novas propriedades aos cristais, como por exemplo, a semicondutividade elétrica, assim como desenvolver processos com maiores rendimentos e que exijam menores níveis de pressão e temperatura.



dinâmica. A síntese estática pode ser catalítica ou direta. A direta necessita de pressões em torno de 13 GPa e temperaturas acima de 3.000 °C, já a catalítica ocupa a região intermediária entre a baixa e a alta pressão. Sob pressão dinâmica (através de ondas de choque), o valor de alta pressão atingido ultrapassa 30 GPa e temperaturas de 2.500 °C (Hirai *et al.*, 1995).

O método catalítico, desenvolvido durante os cinquenta e três anos de produção industrial de diamantes a partir da grafite, exige a presença de metais catalisador-solventes permitindo a realização de sínteses sob condições menos severas do que as necessárias para a síntese direta (Field, 1992; Bundy, 1989).

Em 1961, pela primeira vez, foi determinada experimentalmente a linha de equilíbrio da transformação da grafite em diamante (Bundy *et al.*, 1961). Com o avanço da tecnologia, os valores estabelecidos sofreram muitas correções em virtude de uma maior precisão dos estudos experimentais. A figura 2 apresenta as linhas de equilíbrio determinadas por diferentes pesquisadores (Kennedy e Kennedy, 1976).



**Figura 2** – Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante (adaptado de Kennedy e Kennedy, 1976).

A posição da linha de equilíbrio foi determinada a partir de cálculos fundamentados nas propriedades da grafite “ideal” e dados experimentais obtidos com grafite mais utilizada na síntese, enquanto que na realidade os processos de síntese são executados a partir de grafites de propriedades variáveis (Bundy, 1995). Assim, pode-se supor que a posição da linha de equilíbrio grafite/diamante apresenta caráter flutuante e, por razões práticas, não pode ser tomada como constante (Skury, 2001). Deve ser ressaltado que as grafites utilizadas na síntese industrial apresentam propriedades bastante distintas daquelas observadas para a grafite ideal, as quais foram utilizadas para o cálculo da linha de equilíbrio.

A descrição detalhada de todos os métodos de obtenção de diamantes foge ao escopo do presente trabalho, portanto, somente será apresentada a síntese por pressões estáticas na presença de metais catalisador-solventes, em virtude de este ser o método utilizado na presente pesquisa.

### **2.2.1 SÍNTESE CATALÍTICA POR PRESSÕES ESTÁTICAS**

A descoberta dos catalisadores-solventes para a produção de diamantes, pelos pesquisadores da ASEA e General Electric, foi um dos mais importantes avanços na área da síntese de diamantes (Bovenkerk *et al.*, 1959). Atualmente, utilizando o método catalítico sob pressões estáticas, a indústria produz cristais com tamanhos de até 1 mm por síntese espontânea e de até 10 mm utilizando gradiente de temperatura controlado. A síntese catalítica permite obter diamantes, em alguns casos, sob condições de pressão e temperatura menos severas (a partir de 4,2 GPa e 1.150 °C), pois os catalisadores-solventes têm como uma de suas funções diminuir a energia de ativação da transformação da grafite em diamante (Kanda *et al.*, 1995).

Muitas pesquisas têm mostrado que esse tipo de síntese pode ocorrer na presença de catalisadores-solventes não-metálicos (carbetos, sulfetos, fósforo e hidróxidos), mas os seus efeitos ainda não são bem conhecidos, além de não corresponderem às exigências da indústria (Novikov, 1999).

A partir de estudos realizados durante cinco décadas, compreende-se a síntese de diamantes como um processo bastante complexo e dependente de muitos fatores; entre estes, destaca-se os catalisadores-solventes - seu papel sobre os parâmetros de pressão e temperatura, sua influência sobre a morfologia, propriedades e quantidade de cristais obtidos.

Os catalisadores-solventes representam um importante tópico de pesquisa na ciência e tecnologia dos diamantes, portanto, torna-se relevante um estudo aprofundado sobre suas características e funções.

### **2.3 A INFLUÊNCIA DOS METAIS CATALISADOR-SOLVENTES SOBRE A SÍNTESE**

Atualmente, os metais mais utilizados como catalisador-solventes são Ni, Co, Fe e ligas contendo esses elementos como Ni-Mn, Ni-Fe e Co-Fe. Os metais Pt, Rh, Ru, Pa, Ir, Os, Ta, Mn e Cr também estão presentes (Bovenkerk *et al.*, 1959). Além desses, ligas de cobre com elementos formadores de carbetos, tais como Ti e Zr, apresentam efeito catalítico (Mallika *et al.*, 1999), assim como o magnésio (Shulzhenko *et al.*, 1988), metal este que foi objeto do presente trabalho.

Os cristais produzidos pela síntese catalítica podem apresentar defeitos, tais como inclusões, imperfeições estruturais, tensões internas, discordâncias, entre outros. Vários destes fatores, provavelmente, estejam associados às impurezas presentes no interior da célula reativa e a instabilidade do processo devido a diferentes densidades de cápsula deformável, tipo de grafite utilizada entre outros (Yin *et al.*, 2001).

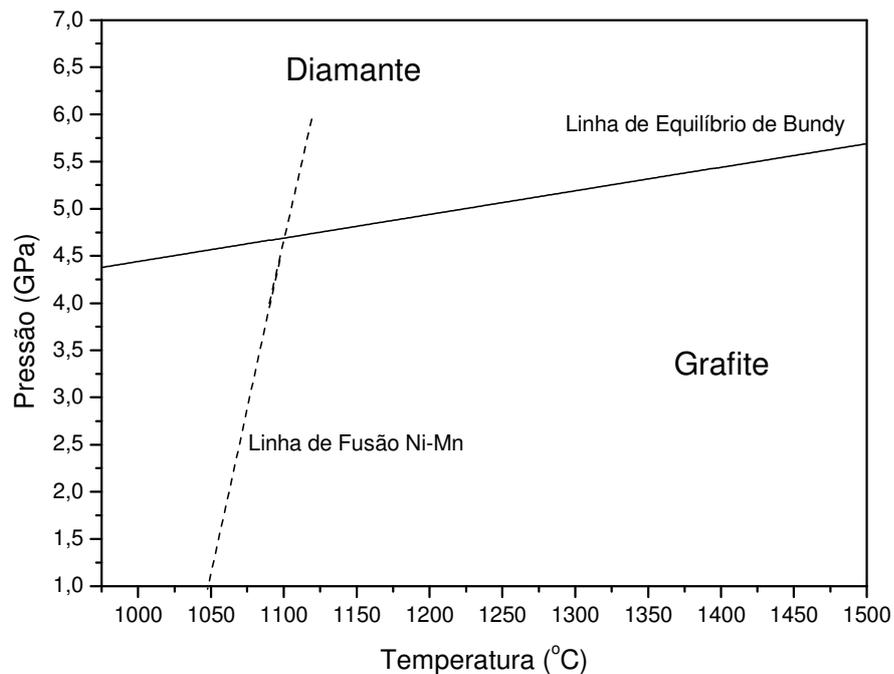
Burns (1999) defendeu que o tamanho e a forma das inclusões dependem do tipo de catalisador-solvente e de sua composição, da taxa de crescimento do diamante e dos níveis de pressão e temperatura, que variam de um processo para o outro.

De acordo com Sung e Tai (1997), os catalisadores têm a função de dissolver o carbono nas condições de estabilidade do diamante, sendo a dissolução proporcional à reatividade entre eles e o carbono. Os principais fatores que interferem na ação do catalisador sobre a síntese são:

- ❖ temperatura de fusão do catalisador-solvente;
- ❖ solubilidade da grafite e do diamante na fusão metálica;
- ❖ molhamento da grafite pela fusão metálica.

### 2.3.1 TEMPERATURA DE FUSÃO DO CATALISADOR-SOLVENTE

A figura 3 apresenta o diagrama para o sistema Ni-Mn-C. Para a maioria das sínteses utilizando o sistema Me-C, a região de crescimento de diamantes é delimitada por duas linhas: a eutética do catalisador-solvente e a linha de equilíbrio grafite-diamante.



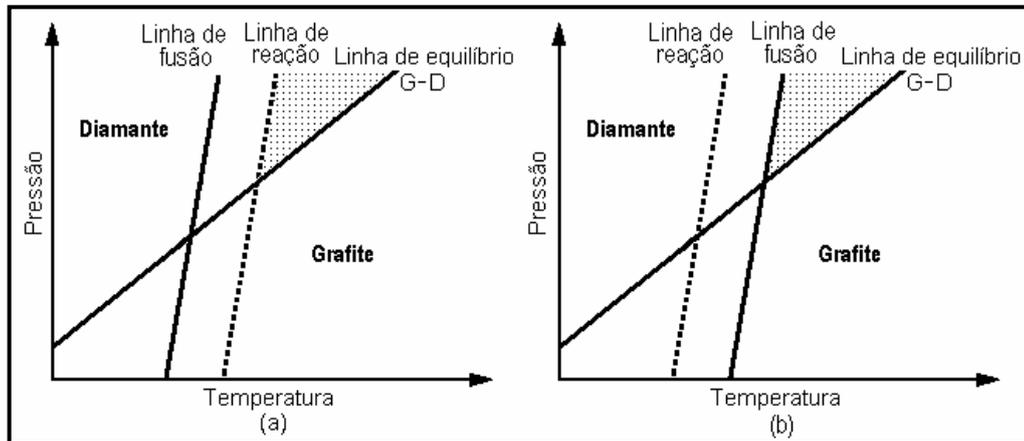
**Figura 3** – Diagrama de fases do sistema Ni-Mn-C com representação da linha eutética da liga Ni-Mn (adaptado de Litvin, 1968).

De acordo com Mantel (1968), todos os metais utilizados como catalisadores, exceto o Ta, têm uma relação eutética ou peritética com o carbono, isto é, eles tornam-se reativos com o carbono quando se fundem. Isto significa que, se não houver fusão do catalisador, não haverá cristalização de diamantes, mesmo se ocorrerem pressões suficientes para a síntese.

Entretanto, alguns tipos de catalisador apresentam-se inertes ao processo mesmo no estado fundido. Como mostra a Figura 4 (a), para esse caso específico, a região de crescimento dos cristais não é delimitada pela linha de fusão do catalisador. Já para os outros catalisadores, a síntese ocorre logo após a fusão do metal (Figura 4 (b)).

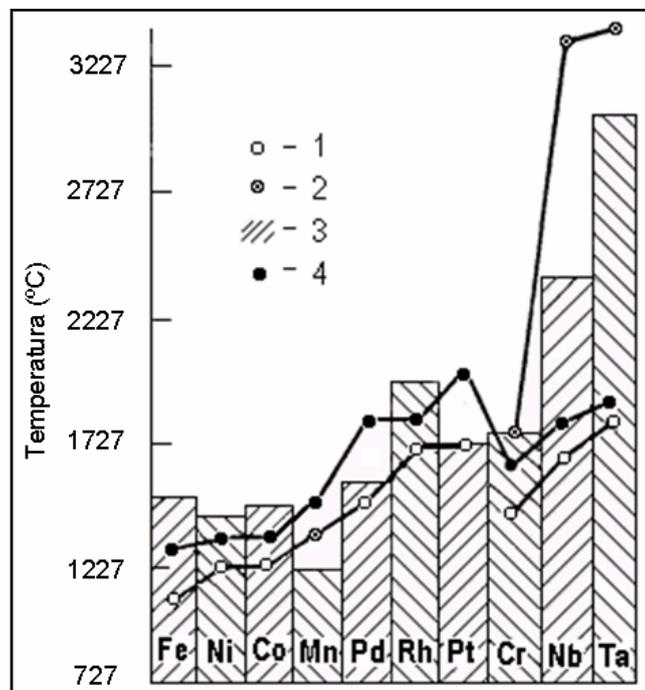
Kanda (1994) apresentou outro fator diretamente ligado à temperatura de síntese: a formação de carbeto pelos catalisadores-solventes. Durante o processo,

os catalisadores metálicos podem formar carbetos ou sistemas eutéticos. Entre os formadores de carbetos, encontram-se o Cr, Mn, Fe e Mg. Já o Ni e Pt são formadores de um sistema eutético. Os catalisadores formadores de carbetos tornam-se efetivos em temperaturas superiores à de fusão, já os formadores de sistemas eutéticos agem no instante da fusão.



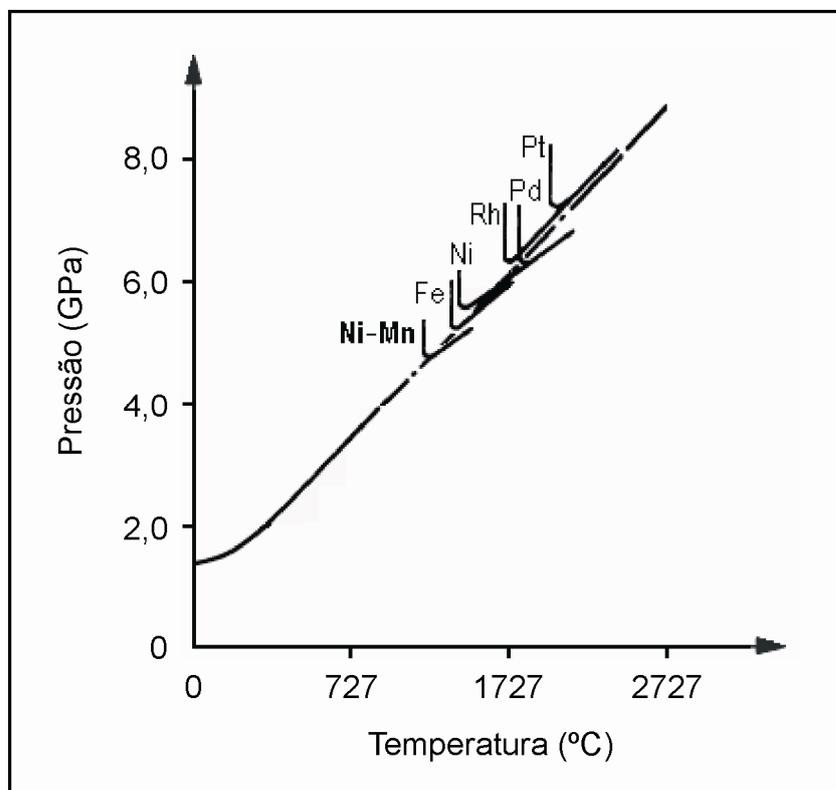
**Figura 4** – Diagrama da região de crescimento de diamantes: (a) catalisadores elementares inertes e (b) catalisadores efetivos (Kanda, 1994).

A figura 5 mostra as temperaturas mínimas de síntese e as temperaturas características da solução de alguns metais com a grafite.



**Figura 5** – 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes (Shulzhenko *et al.*, 1980).

Analisando a figura 5, pode-se concluir que, na verdade, o que existe é uma dependência do limiar de temperatura de síntese pela temperatura de fusão da solução de carbono no metal (eutética estável) e não uma dependência pela temperatura de fusão dos metais catalisadores. Paralelamente, pode-se concluir que o Fe, Ni, Co e Mn são metais catalisadores que têm temperaturas mínimas de fusão comparadas às dos outros metais apresentados e que seus sistemas correspondentes (eutética estável) permitem a síntese catalítica sob menores temperaturas. Dentre estes metais, vale destacar que a liga obtida a partir do Ni e Mn é aquela que, em solução com o carbono (sistema ternário Ni-Mn-C), permite a execução do processo de síntese catalítica com os menores parâmetros de pressão e temperatura, como pode ser observado na figura 6.



**Figura 6** – Regiões do diagrama de fase do carbono para alguns catalisadores metálicos que favorecem a síntese (Bovenkerk *et al.*, 1959).

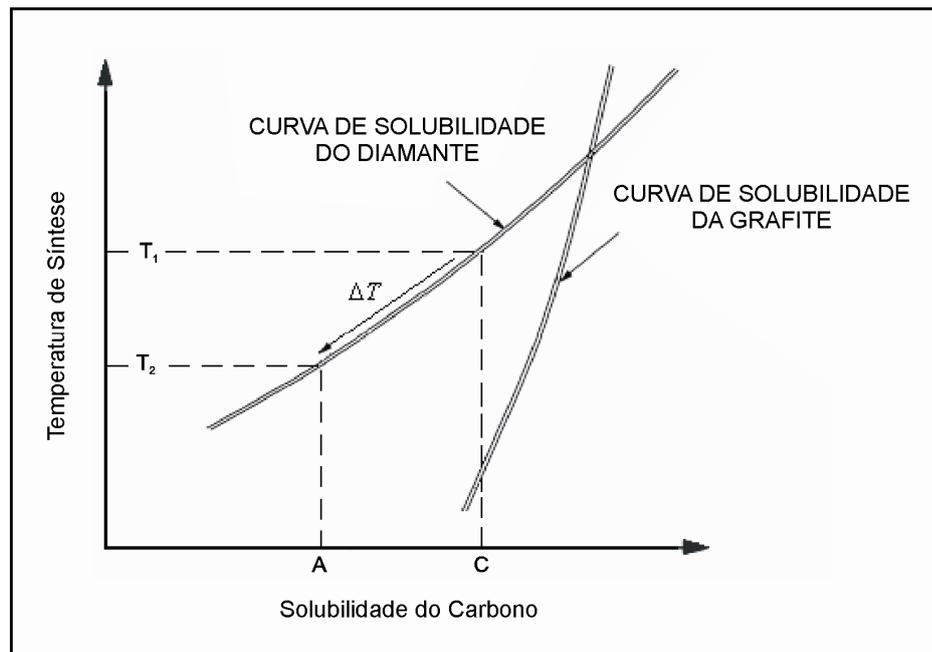
### 2.3.2 SOLUBILIDADE DA GRAFITE E DO DIAMANTE NA FUSÃO METÁLICA

Strong (1967) mostrou que a solubilidade varia inversamente com a energia de transformação da grafite em diamante, que, por sua vez, sendo reduzida, favorecerá o processo de síntese.

Burns (1999) defendeu que, sob temperatura constante, a solubilidade do carbono na fusão metálica é dependente do tipo de catalisador e da temperatura do processo. A temperatura de síntese deve ser tal, que o metal catalisador-solvente seja fundido a fim de que ocorra a dissolução do carbono, entretanto, ela deve ser inferior ao ponto de equilíbrio entre as fases grafite e diamante.

Segundo Samoylovitch e Sarjerlinskii (1987), elevando-se o grau de supersaturação do carbono na fusão metálica, aumenta-se a força motriz para a conversão de grafite em diamante. Nestas condições, a solubilidade do carbono na fusão metálica é maior do que a do diamante, resultando em uma supersaturação do carbono em relação ao diamante.

A Figura 7 apresenta o gráfico do limite de solubilidade da grafite e do diamante em um solvente metálico, sob diferentes temperaturas e pressão constante. Para cada temperatura, haverá uma concentração de equilíbrio da grafite e do diamante no solvente metálico.



**Figura 7** – Diagrama da solubilidade do carbono em função da temperatura de síntese, sob pressão constante (Burns, 1999).

A temperatura de síntese é responsável pela variação do grau de supersaturação do carbono na fusão metálica, isto é, pela diferença entre o valor da solubilidade da grafite e do diamante. Com o aumento da temperatura, essa diferença diminui até o valor de equilíbrio grafite-diamante, em que, acima deste

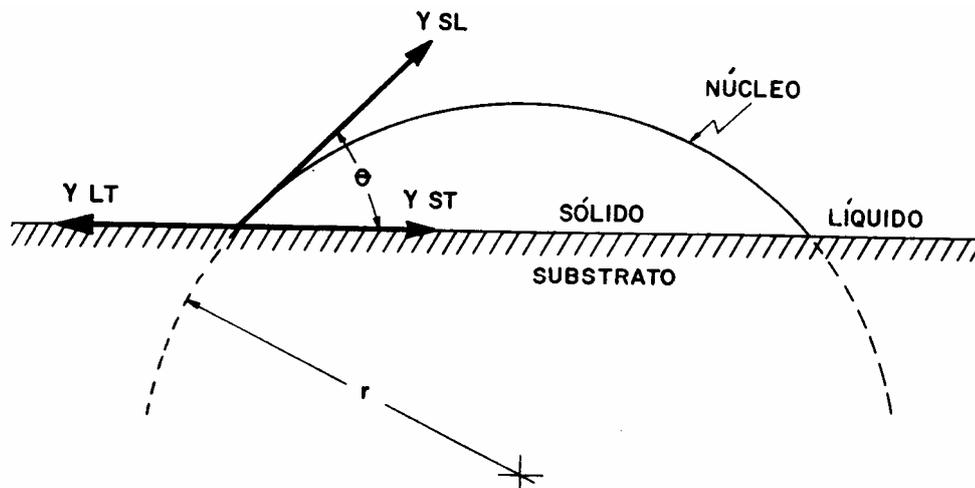
ponto, a síntese é inviabilizada. Entretanto, para temperaturas inferiores à de fusão do sistema metal-carbono, onde ocorre uma grande diferença no valor de solubilidade, a síntese também deixa de ocorrer (Burns, 1999).

### 2.3.3 MOLHAMENTO DA GRAFITE PELA FUSÃO METÁLICA

O tipo de catalisador-solvente influencia sensivelmente o processo de síntese, de modo que quanto maior o molhamento da grafite, pelo metal fundido, maior será o grau de transformação da grafite em diamante (Naidich *et al.*, 1981).

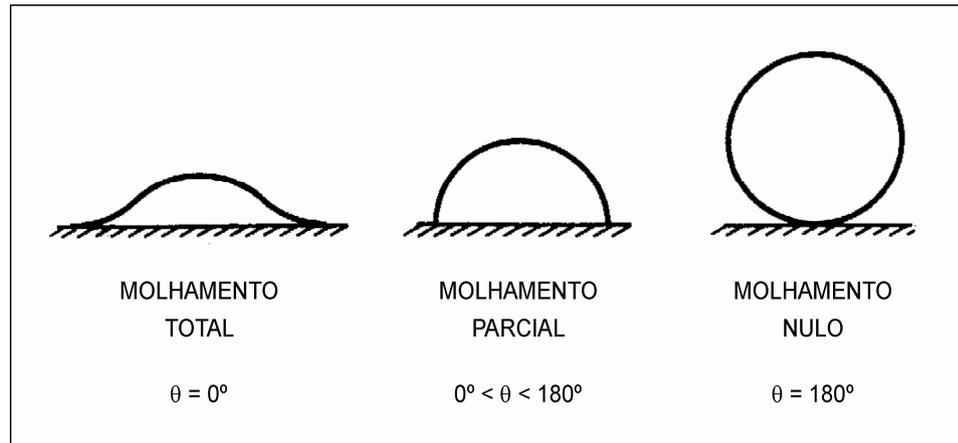
Andreev (1997) defendeu que o molhamento da grafite no metal solvente interfere diretamente no grau de transformação da grafite em diamante, modificando a morfologia dos cristais obtidos, os quais apresentam uma superfície mais lisa, quanto maior for a eficiência do molhamento.

A medida do molhamento é realizada segundo o ângulo ( $\theta$ ) entre a superfície sólida (grafite e diamante) e a líquida (metal fundido) (Figura 8).



**Figura 8** – Ângulo de molhamento ( $\theta$ ) e as tensões superficiais envolvidas na formação de um núcleo sobre um substrato (Prates e Davies, 1978).

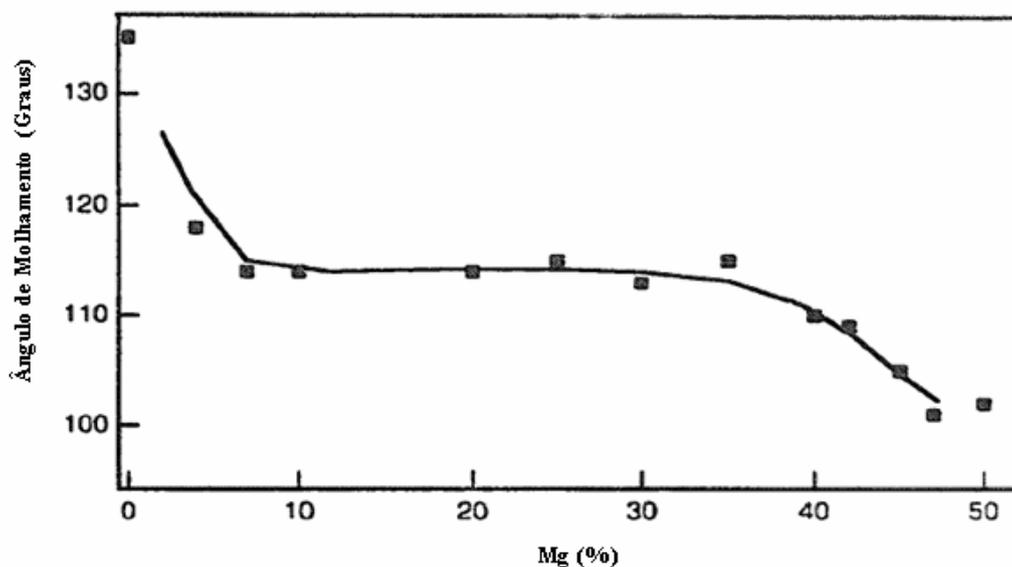
Prates e Davies (1978) mostraram que os melhores resultados para o molhamento são obtidos com valores entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , já ângulos iguais a  $180^\circ$  apresentam molhamento nulo. Na figura 9, encontram-se esquematizados os casos-limite de molhamento segundo seu ângulo característico.



**Figura 9** – Casos-limite de molhamento entre um núcleo e um substrato (Prates e Davies, 1978).

O Mg apresenta ângulo de molhamento de  $50^\circ$  com o diamante sob pressão de 8,0 GPa e temperatura de  $2500^\circ\text{C}$ , e  $\theta = 40^\circ$  para pressão de 7,0 GPa e temperatura de  $1800^\circ\text{C}$  (Shulzhenko *et al.*, 1988). Já o Ni apresenta ângulo de molhamento de  $45^\circ$  com o diamante sob pressão de 8,0 GPa e temperatura de  $2500^\circ\text{C}$ , e  $\theta = 19^\circ$  para pressão de 7,0 GPa e temperatura de  $1740^\circ\text{C}$  (Nayditch *et al.*, 1984).

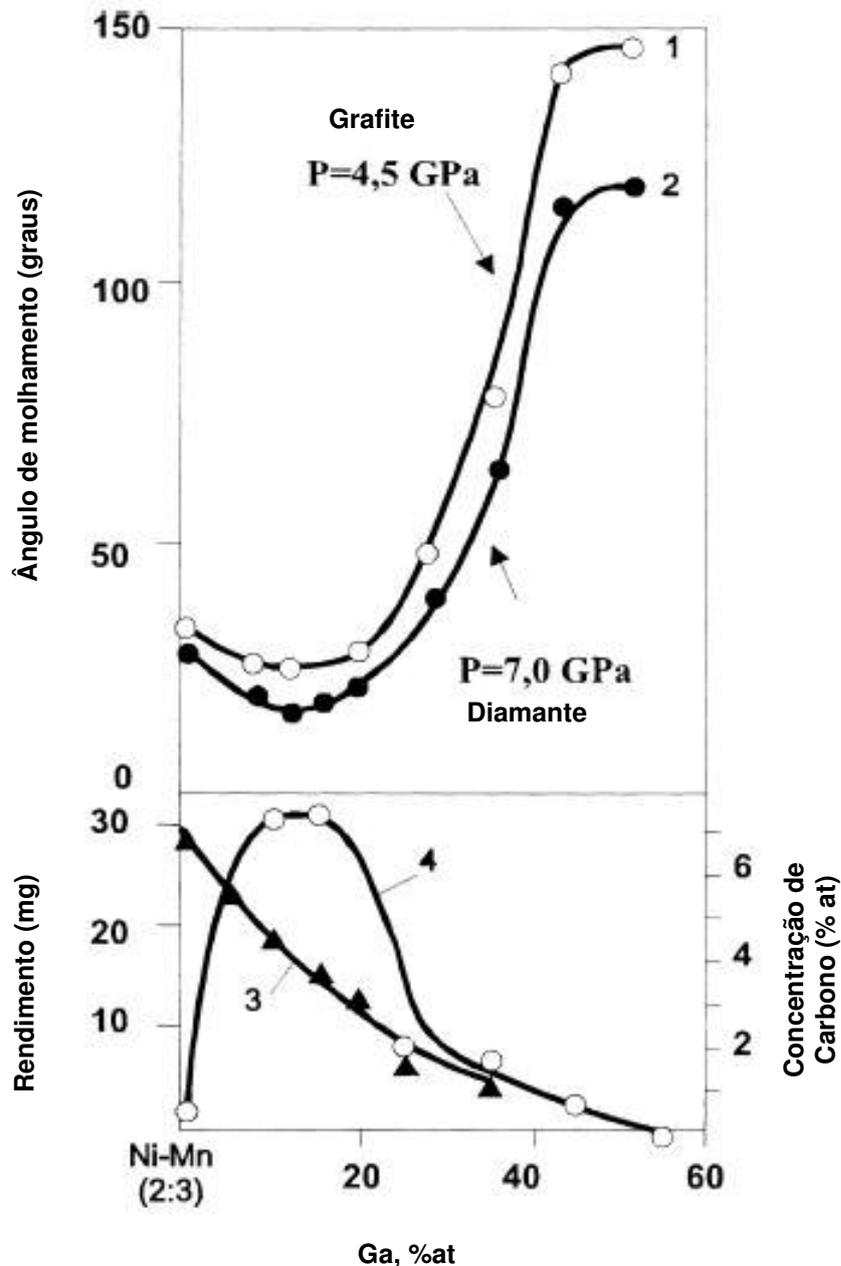
A composição das ligas utilizadas na síntese também exerce influência sobre o ângulo de molhamento. A Figura 10 apresenta um estudo da variação do ângulo de molhamento para uma liga Mg-Cu.



**Figura 10** – Ângulos de molhamento para várias composições de uma liga Mg-Cu (Andreev, 1997).

De acordo com a Figura 10, os melhores resultados de molhamento ocorreram para composições entre 40 e 50% de Mg. Isto acontece devido ao Mg, quando excede a composição de 33%, se apresentar livre e não mais na forma de carbetos, e, como ele possui uma alta afinidade pelo carbono, ocorre então um aumento da molhabilidade (Andreev, 1997).

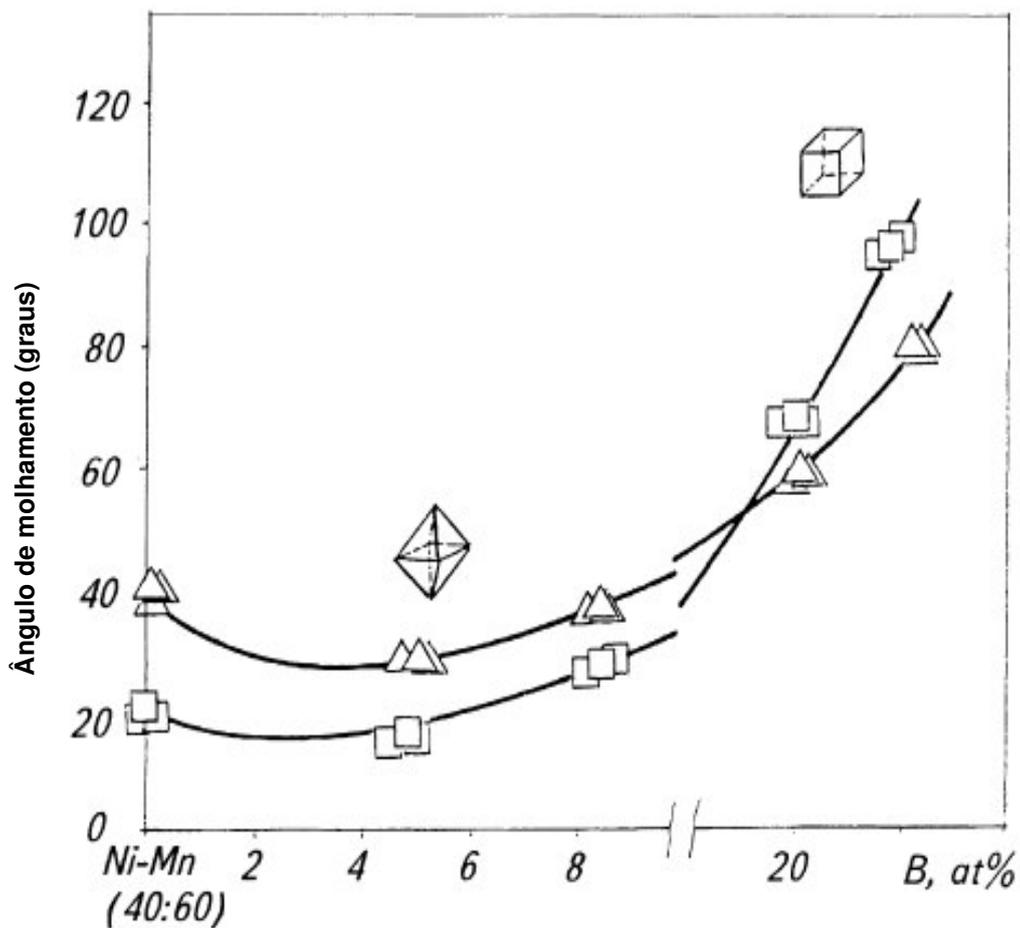
Resultados experimentais da síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-Ga-C são mostrados na figura 11 (Novikov, 1999).



**Figura 11** – Dependência da molhabilidade em função da concentração de Ga no sistema Ni-Mn-Ga-C: (1) grafite submetido a 4,5 GPa; (2) cristal de diamante a 7,0 GPa; (3) concentração de carbono; (4) rendimento em mg (Novikov, 1999).

Apesar de o gálio ser inerte ao carbono, sua adição à liga aumenta a molhabilidade entre as fases (fundido, grafite e diamante) incrementando assim o rendimento do processo. Os melhores resultados de rendimento, ou seja, baixo ângulo de molhamento, ocorreram para concentrações de Ga entre 5 e 15 %at. Acima disso, percebe-se um repentino aumento do ângulo de molhamento com conseqüente redução do rendimento do processo.

Nayditch *et al.* (1989) mostraram que a molhabilidade afeta consideravelmente a morfologia dos cristais obtidos, podendo interferir na geometria das faces dos cristais. A Figura 12 apresenta a variação morfológica de cristais obtidos a partir do sistema Ni-Mn-C com adição de boro (B). O aumento da concentração de boro interfere no ângulo de molhamento e na mudança de morfologia dos cristais, que mudam de octaédricos sob baixas concentrações de B para cúbicos em altas concentrações.



**Figura 12** – Dependência da molhabilidade dos cristais de diamantes de faces (100) e (111) em função da concentração de boro (B) no sistema Ni-Mn-B-C fundido a 1100 °C (Nayditch *et al.*, 1989).

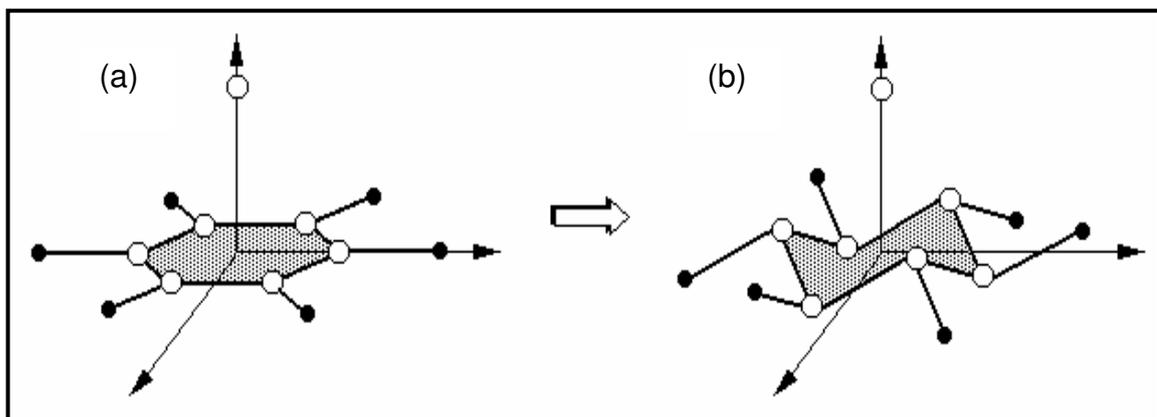
As análises de publicações sobre molhamento mostram que este critério não é absoluto, pois, como já foi apresentado, a nucleação dos cristais depende de outros fatores além deste.

## 2.4 MECANISMO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE DIAMANTES SOB ALTAS PRESSÕES E TEMPERATURAS, COM PRESENÇA DE CATALISADOR-SOLVENTE

A síntese catalítica fundamenta-se no processo de dissolução da grafite em fusões metálicas (catalisadores fundidos) e posterior cristalização do diamante sob condições de alta pressão e alta temperatura (acima de 4,2 GPa e 1.150 °C), isto é, condições induzidas de modo a permitir que o carbono proveniente da grafite seja, termodinamicamente, estável na forma alotrópica do diamante (Sung e Tai, 1997).

Atualmente, existem vários mecanismos de nucleação propostos para a formação de diamantes em fusões metálicas. Entretanto, ainda não há um consenso a respeito dos principais pontos da teoria de nucleação e crescimento dos cristais.

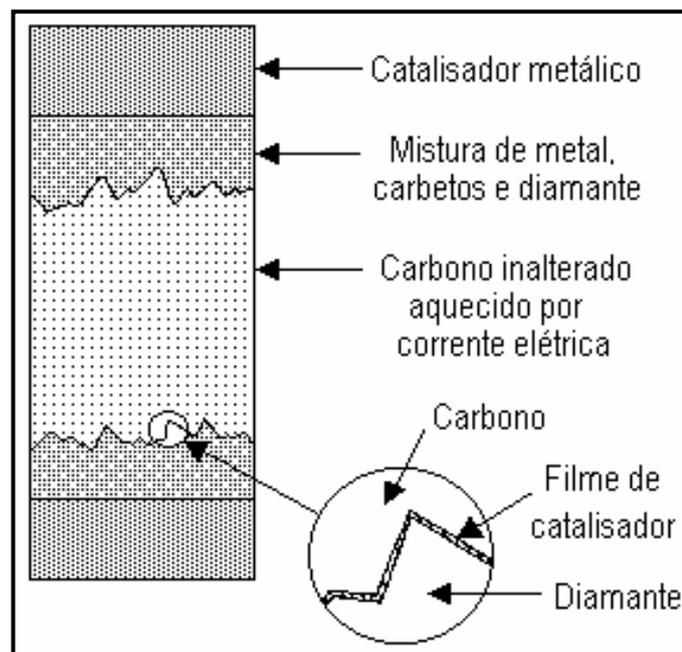
Bovenkerk *et al.* (1959) apresentaram uma teoria, a mais aceita, de que a substância ativa age simultaneamente como solvente e catalisador (figura 13). A atuação dessa substância como catalisador pode ser descrita da seguinte forma: os átomos do catalisador na fusão metálica, devido à alta pressão, interagem com os átomos de carbono do plano basal da grafite (Figura 13 (a)), produzindo pequenos deslocamentos dos mesmos para cima e para baixo (Figura 13 (b)), constituindo, assim, o elemento estrutural do diamante.



**Figura 13** – Esquema da transformação do plano basal do grafite (a) no elemento estrutural da célula unitária do diamante (b) (Kurdyumov e Pilyankevich, 1979).

Strong (1963) defendeu a hipótese de que o metal líquido atua como solvente da grafite, reduzindo a barreira de ativação da transformação grafite-diamante, rompendo suas ligações, transportando os átomos de carbono e liberando-os para o diamante em crescimento. Este modelo considera, portanto, que o metal tem como única função dissolver a grafite e que o carbono precipitado se reestrutura em diamante sem considerar as interações atômicas. O estudo não possui muita convicção, pois nem todos os metais solventes para o carbono atuam como substâncias ativas na transformação da grafite em diamante.

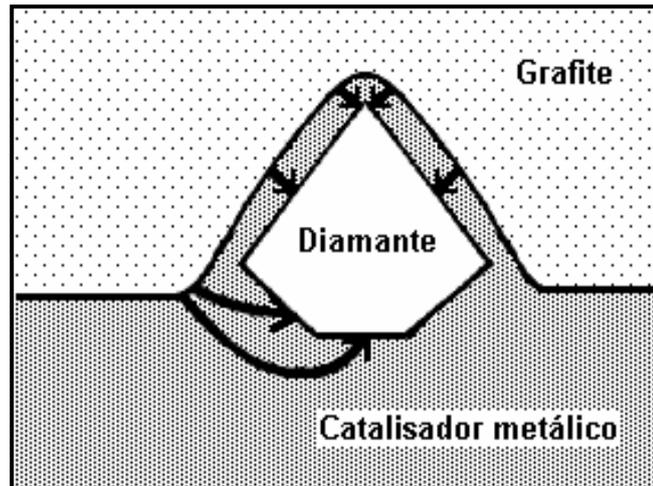
Considerando o processo de formação do diamante como um mecanismo de nucleação e crescimento, observa-se na Figura 14 que o núcleo do cristal se forma na superfície da grafite ou próximo a ela. O crescimento ocorre quando o metal fundido dissolve a grafite, sendo os átomos de carbono depositados no núcleo de diamante que cresce na interface grafite/metal. Por difusão, o fluxo de átomos de carbono se desloca da grafite em direção à superfície do núcleo por meio de um filme de catalisador metálico presente na interface grafite/diamante (Bovenkerk *et al.*, 1959).



**Figura 14** – Desenho esquemático da região de nucleação de diamante a partir de grafite no processo de síntese catalítica (Bovenkerk *et al.*, 1959).

Kanda *et al.* (1989) também mostraram que os diamantes crescem na interface grafite/catalisador metálico. A Figura 15 apresenta um esquema do

crescimento de um cristal. O fluxo de átomos de carbono através do catalisador metálico fundido parte, por difusão, da grafite em direção à superfície do cristal. Entretanto, Skury (2004) mostrou que para a formação de cristais apenas com átomos isolados, seriam necessárias altas velocidades atômicas, o que não ocorre na prática. Seu trabalho justificou o processo com base em deslocamentos de átomos e também de complexos atômicos como responsáveis pelo crescimento do cristal.



**Figura 15** – Figura esquemática do fluxo de átomos de carbono (da grafite) em direção à superfície do diamante (Kanda *et al.*, 1989).

Segundo Burns (1999), a supersaturação do carbono na fusão metálica é a responsável pela força motriz para que ocorra a adsorção dos átomos da grafite na superfície do diamante em crescimento. Deste modo, camadas atômicas são sucessivamente depositadas sobre as faces do cristal.

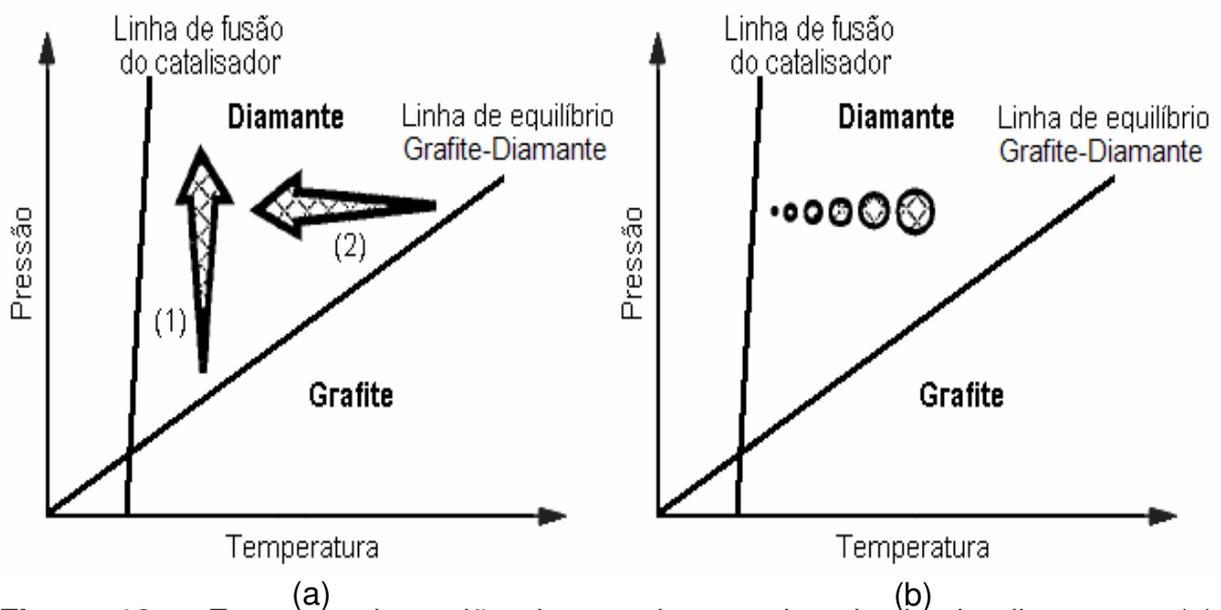
Andreev e Alyoshin (1985) estudaram a distribuição da grafite imersa em uma liga metálica à base de Ni-Mn. Seus resultados mostraram que os cristais de diamantes são separados da grafite por um filme de espessura entre 30 a 60  $\mu\text{m}$ . Também provaram que a concentração de carbono na fusão metálica, na região próxima ao diamante, é menor do que aquela próxima à grafite. Esta diferença de concentração é o fator causador da difusão da grafite em direção à superfície metálica.

A taxa de nucleação e crescimento exerce influência sobre as propriedades mecânicas dos cristais, isto é, altas taxas resultam em diamantes com elevada quantidade de inclusões, o que causa perda de algumas propriedades mecânicas,

principalmente a resistência. Altas taxas de crescimento também resultam em cristais com faces irregulares, enquanto baixas taxas propiciam faces mais definidas com menor taxa de inclusões e maior resistência mecânica (Sunagawa, 1990).

Singhal e Kanda (1995) estudaram a influência dos níveis de pressão e temperatura sobre o processo de crescimento de cristais de diamantes numa solução supersaturada. A Figura 16 apresenta um esquema relacionando os parâmetros P e T com a força motriz de crescimento dos cristais de diamantes (a) e o tamanho do núcleo alcançado (b).

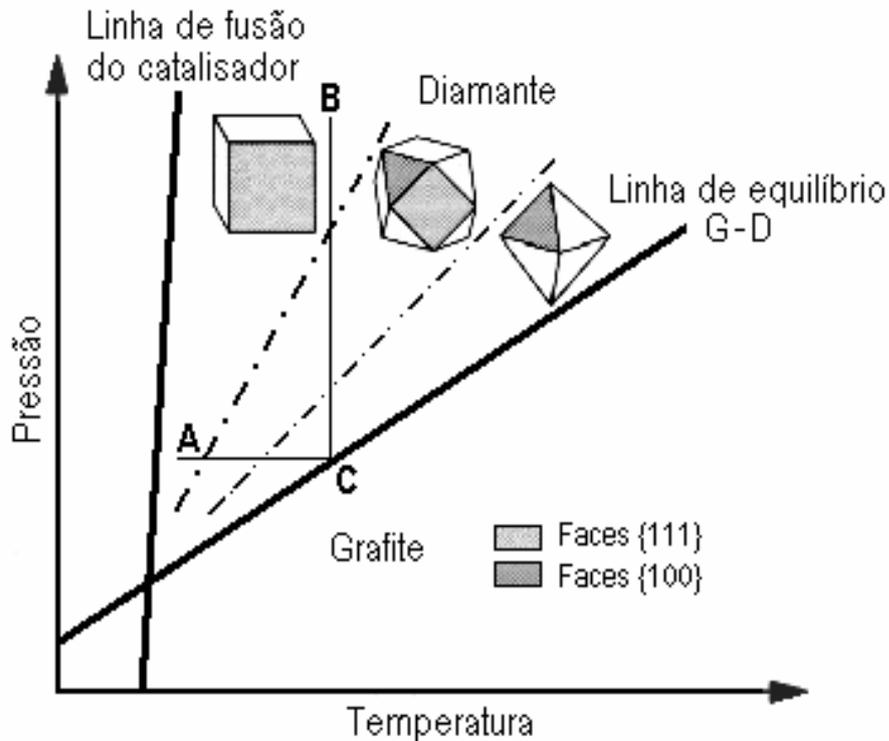
A Figura 16 (a) mostra que, sob pressão constante, o aumento da temperatura (diminuição do grau de supersaturação) causa a diminuição da força motriz de nucleação, provocando um aumento máximo do núcleo do diamante (Figura 16 (b)). Já para a condição de temperatura constante, o aumento da pressão resulta no acréscimo da força motriz de nucleação. É importante observar que, na condição de pressão constante, o aumento da temperatura resulta na aproximação dos parâmetros de P e T da linha de equilíbrio grafite-diamante; já para temperatura constante, o aumento de pressão afasta os níveis de P e T da linha de equilíbrio.



**Figura 16** – Esquema da região de crescimento de cristais de diamantes: (a) representação da força motriz de crescimento dos cristais através das setas 1 e 2; (b) representação do tamanho máximo alcançado por um núcleo de diamante imerso numa solução supersaturada (adaptado de Singhal e Kanda, 1995).

Sob pressão constante, os diamantes apresentam morfologias características dependendo do nível de temperatura à qual estão submetidos

(Muncke, 1979). Na Figura 17, linha AC, é possível observar a presença de cristais cúbicos, cubo-octaédricos e octaédricos dependentes da temperatura.



**Figura 17** – Diagrama P-T apresentando as diferentes regiões morfológicas do diamante em função dos parâmetros de P e T (adaptado de Muncke, 1979).

Essa variação morfológica é possível devido ao aumento da temperatura, sob pressão constante, causar o aumento da taxa de crescimento das faces cúbicas e o seu conseqüente desaparecimento do cristal. Já, sob temperatura constante, linha CB, o aumento da pressão causa o aparecimento de cristais octaédricos, cubo-octaédricos e cúbicos em seqüência. Neste último caso, a mudança de morfologia deve-se ao crescimento das faces octaédricas dos cristais e seu conseqüente desaparecimento.

Foi mostrado que os processos atuais de obtenção de diamantes são dependentes da interação entre o carbono e os metais fundidos. Além disto, tal interação tem sido motivo de interesse para os pesquisadores devido a muitos aspectos da engenharia e ciência dos materiais superduros. O estudo dos sistemas Me-C é de fundamental importância para o desenvolvimento da tecnologia de síntese de diamantes, além de ser relevante para o presente trabalho.

## 2.5 OS SISTEMAS Me-C E Me<sub>1</sub> – Me<sub>2</sub> – C

De acordo com Novikov (1999), a eficiência do processo de cristalização de diamantes utilizando um metal fundido, exige o controle dos níveis de pressão e temperatura de um ciclo de operações que levam em consideração a posição da linha de equilíbrio diamante-sistema fundido no diagrama de fases metal-carbono, sob alta pressão.

Estudos experimentais, sob altas temperaturas (até 2.720 °C) e altas pressões (próximas a 8,0 GPa) de materiais usados na síntese de diamantes, permitiram obter, com auxílio de cálculos termodinâmicos, diagramas de fases para os seguintes sistemas binários: C-Ni, C-Co, C-Mn, C-Fe, C-Ta, C-V, C-Nb e Mg-C; e ternários: C-Ni-Mn, C-Ni-Fe, C-Co-Fe, C-Cu-Mn, C-Fe-Al, C-Fe-Si, C-Al-Mn e C-Ni-La (Kocherzhinsky e Kulik, 1996).

Utilizando esses diagramas, pode-se encontrar os seguintes parâmetros no processo:

- Menores níveis de P e T na cristalização de diamantes utilizando uma solução de carbono no metal fundido;
- O valor de temperatura em que se podem obter diamantes sob uma dada pressão;
- A gama de variações dos sistemas metal-carbono para que se torne viável a cristalização do diamante;
- As variações da concentração de carbono no fundido com compensação para as mudanças de P e T nas interfaces grafite-metal e diamante-metal.

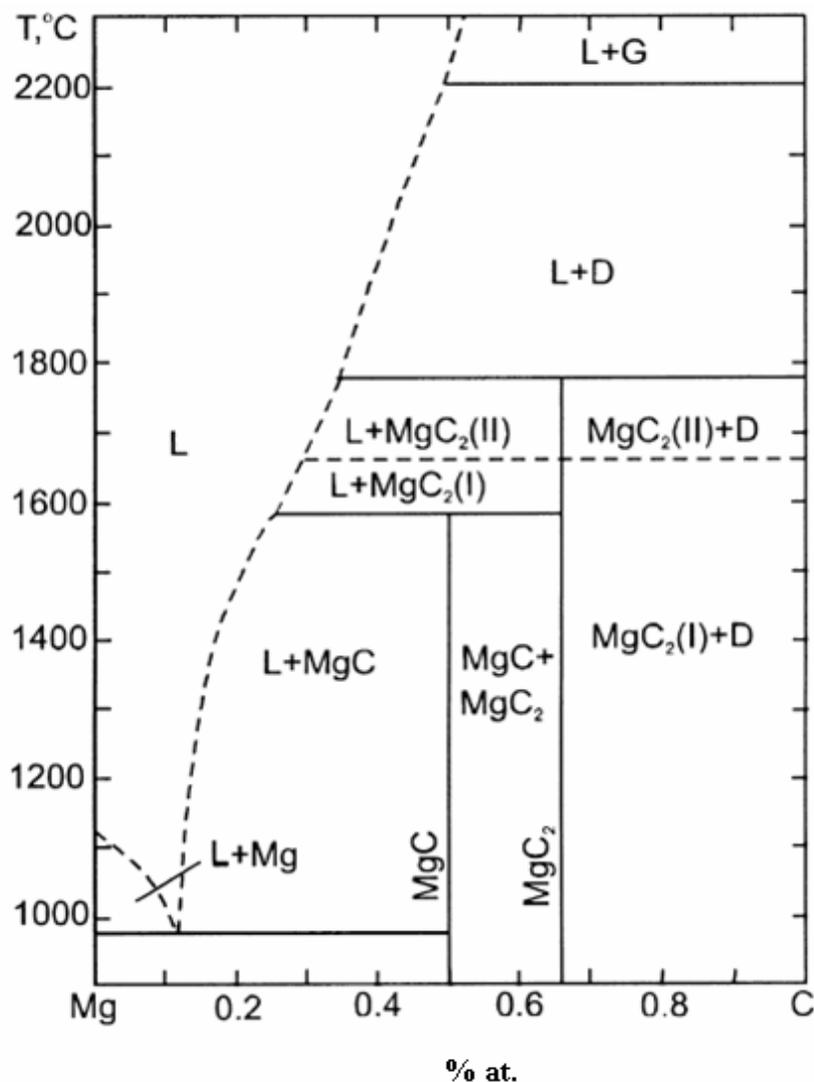
### 2.5.1 SISTEMA Me – C

O sistema Me-C para os metais Ni, Co, Fe e Mn apresenta uma elevada estabilidade entre carbeto e a fusão metálica, provocando um aumento dos níveis de pressão e temperatura sob os quais o diamante está em equilíbrio com o composto. As três fases, diamante – fusão – carbeto (Mn, Co, Fe e Mg) ou diamante – fusão – solução sólida de carbono no metal (ligas de Ni), determinam o limite inferior do equilíbrio. As curvas dos equilíbrios citados, relacionadas com a temperatura, apresentam um ponto máximo cuja temperatura é tanto maior quanto

for a tendência do metal para formar carbetos. Entretanto, também ocorre um aumento da queda destas curvas quando se aumenta a pressão. É importante observar que essa curvatura diminui para pressões maiores que 8 GPa, ou seja, a temperatura na qual o diamante pode coexistir em equilíbrio com a fusão decresce do sistema Ni – C para o Mn – C (Novikov, 1999).

Portanto, a temperatura e a pressão não são os únicos fatores principais do processo de síntese, tornando necessário o conhecimento do diagrama de fases e das propriedades da interface entre fusão metálica e o cristal em crescimento.

### 2.5.1.1 SISTEMA Mg-C



**Figura 18** – Diagrama de fases do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Tonkov, 1988).

É muito importante para a ciência o estudo do magnésio como catalisador na síntese de diamantes, pois ele permite obter cristais com morfologia cúbica e de alta pureza, além de permitir a produção de diamantes com propriedades elétricas de semicondutividade (Shulzhenko, 1988).

O diagrama do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Figura 18) mostra a presença dos carbetos MgC e MgC<sub>2</sub>. Para pressões próximas a 8,0 GPa, somente a fase MgC<sub>2</sub> é encontrada, provando que o nível de pressão exerce influência sobre as fases obtidas. O equilíbrio estável entre o diamante e o material fundido é observado no intervalo de 1.800 a 2.200 °C (Tonkov, 1988).

O mecanismo de formação dos diamantes no sistema Mg-C ocorre com a formação do carbeto MgC<sub>2</sub> e sua subsequente fusão sob temperatura de 1.700 °C. A grafite então se dissolve no carbeto fundido e precipita-se como diamante ou como grafite recristalizada, dependendo das condições iniciais de temperatura e pressão (Tonkov, 1988).

O sistema Mg-C exige altos parâmetros (7,7 GPa e 1.700 °C), entretanto estudos mostram que a adição de outros metais ao sistema pode reduzir esses valores (Andreev, 1997). O presente trabalho propõe a utilização de níquel como alternativa de viabilizar a produção de diamantes com magnésio.

### 2.5.1.2 SISTEMA Ni-C

Assim como qualquer outro catalisador-solvente, o níquel tem como função principal reduzir os níveis de pressão e temperatura no processo de síntese de diamantes, favorecendo o crescimento, quantidade e qualidade dos cristais obtidos.

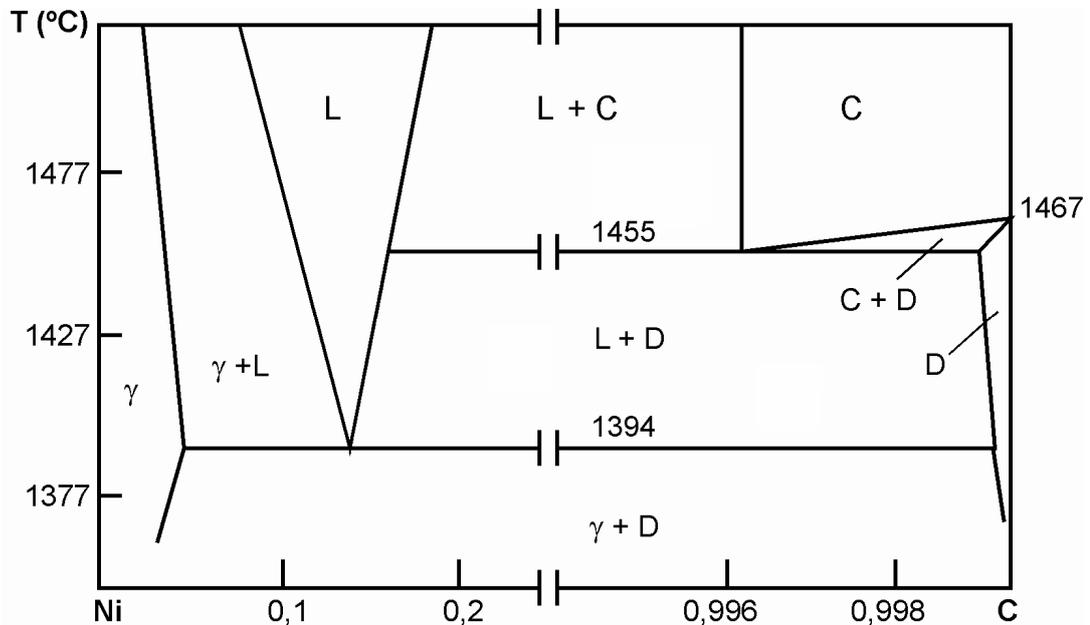
Com a utilização de Ni puro, diamantes já foram obtidos sob pressões de 5,6 a 6,2 GPa sob temperaturas de 1.350 a 1.550 °C respectivamente. As formas obtidas foram a octaédrica e cubo-octaédrica, ambas sob menores valores de P e T quando comparados aos do magnésio puro (Ershova *et al.*, 1981).

A utilização da liga de níquel com ferro (Invar) propiciou parâmetros na faixa de 5,4 GPa e 1.300 °C, já níquel com cobre (Monel), 6,2 GPa e 1.350 °C (Christian e Smith, 1960).

Os resultados dos estudos mostraram que os cristais de melhor qualidade foram obtidos utilizando a liga Monel, enquanto a utilização da liga Invar propiciou uma menor produtividade quando comparada a outras (Christian e Smith, 1960). Isto

significa que a adição de outro elemento ao níquel pode mudar as condições do processo de síntese.

A figura 19 apresenta o diagrama de fases sob alta pressão (6,0 GPa) para o níquel.



**Figura 19** – Diagrama de fases do sistema Ni-C sob pressão de 6,0 GPa (Ershova *et al.*, 1981).

O Ni apresenta também vantagem quando utilizado com outros metais formadores de carbetos, pois ele tem a ação de decompor os compostos propiciando menores parâmetros de síntese (Lizuka *et al.*, 1996).

### 2.5.2 SISTEMA $Me_1 - Me_2 - C$

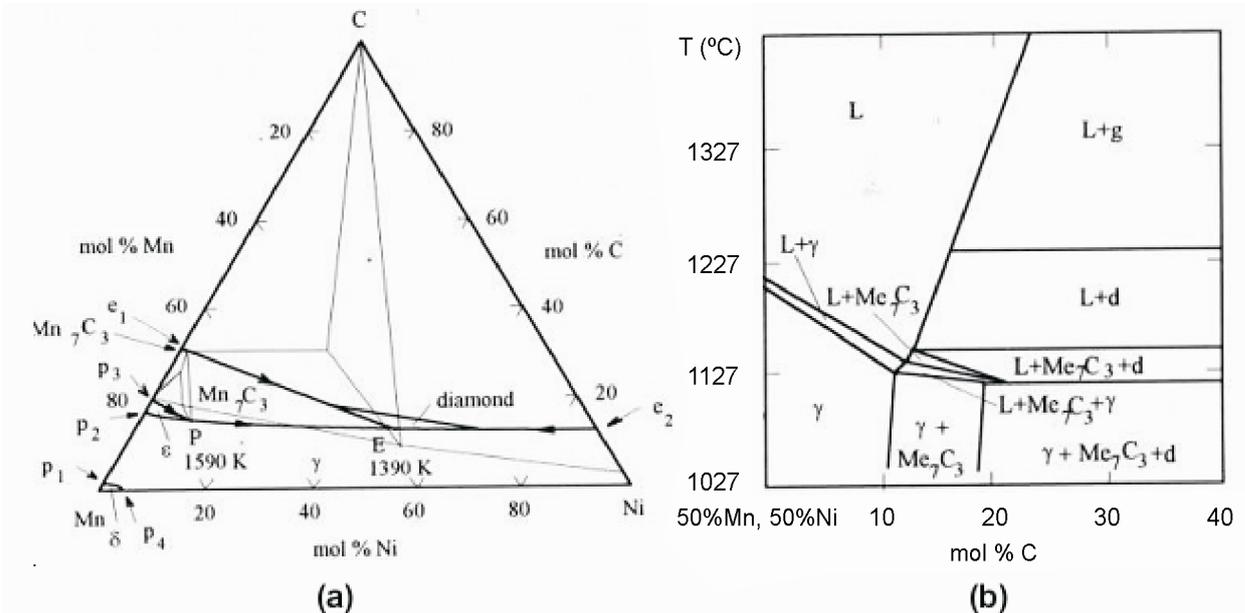
Na indústria, raramente são observadas aplicações do sistema binário Me-C na síntese. Este fato deve-se aos valores de pressão e temperatura serem maiores quando comparados aos do sistema  $Me_1$ - $Me_2$ -C. Com menores parâmetros, obtém-se um aumento da vida útil dos dispositivos de alta pressão (DAP), como também uma maior qualidade e diversidade dos diamantes obtidos (Andreev, 1997).

Como  $Me_1$ , utiliza-se um metal formador de carbetos, normalmente Fe ou Mn; e como  $Me_2$ , um metal que não forme carbetos estáveis no intervalo das pressões de trabalho, por exemplo, Ni ou Co (Strong, 1967).

Os parâmetros de pressão e temperatura determinam a supersaturação do carbono na fusão do sistema  $Me_1-Me_2-C$ , assim como também a velocidade de crescimento dos cristais, a qual também é influenciada pela composição da mistura reativa (Strong, 1967).

### 2.5.2.1 SISTEMA Mn-Ni-C

Na figura 20 são apresentados o diagrama de fusão e o corte politérmico para o sistema Mn-Ni-C para pressão de 4,7 GPa. Com o aumento da pressão, as temperaturas de fusão das ligas pesquisadas são alteradas. Deve-se notar também que ocorre um aumento da solubilidade do carbono na fusão.



**Figura 20** – (a) Diagrama de fusão do sistema Mn-Ni-C em 4,7GPa; (b) Seção politérmica: 50%mol Mn, 50%mol Ni para diagrama de fusão Mn-Ni-C em 4,7 GPa (Turkevich e Kulik, 1995).

Em pressões acima de 4GPa, o equilíbrio eutético ( $L \leftrightarrow Mn_7C_3 + C$ ) ocorre a 1760K. A alta pressão causa uma elevação na solubilidade do níquel no  $Mn_7C_3$ , resultando no aumento campo de cristalização do  $Mn_7C_3$ . Com o aumento da pressão acima de 6GPa a temperatura de equilíbrio peritético eleva-se para 1620K. O equilíbrio diamante-líquido existe entre 1420-1510K (Turkevich e Kulik, 1995).

## 2.5.2.2 SISTEMA Mg-Ni

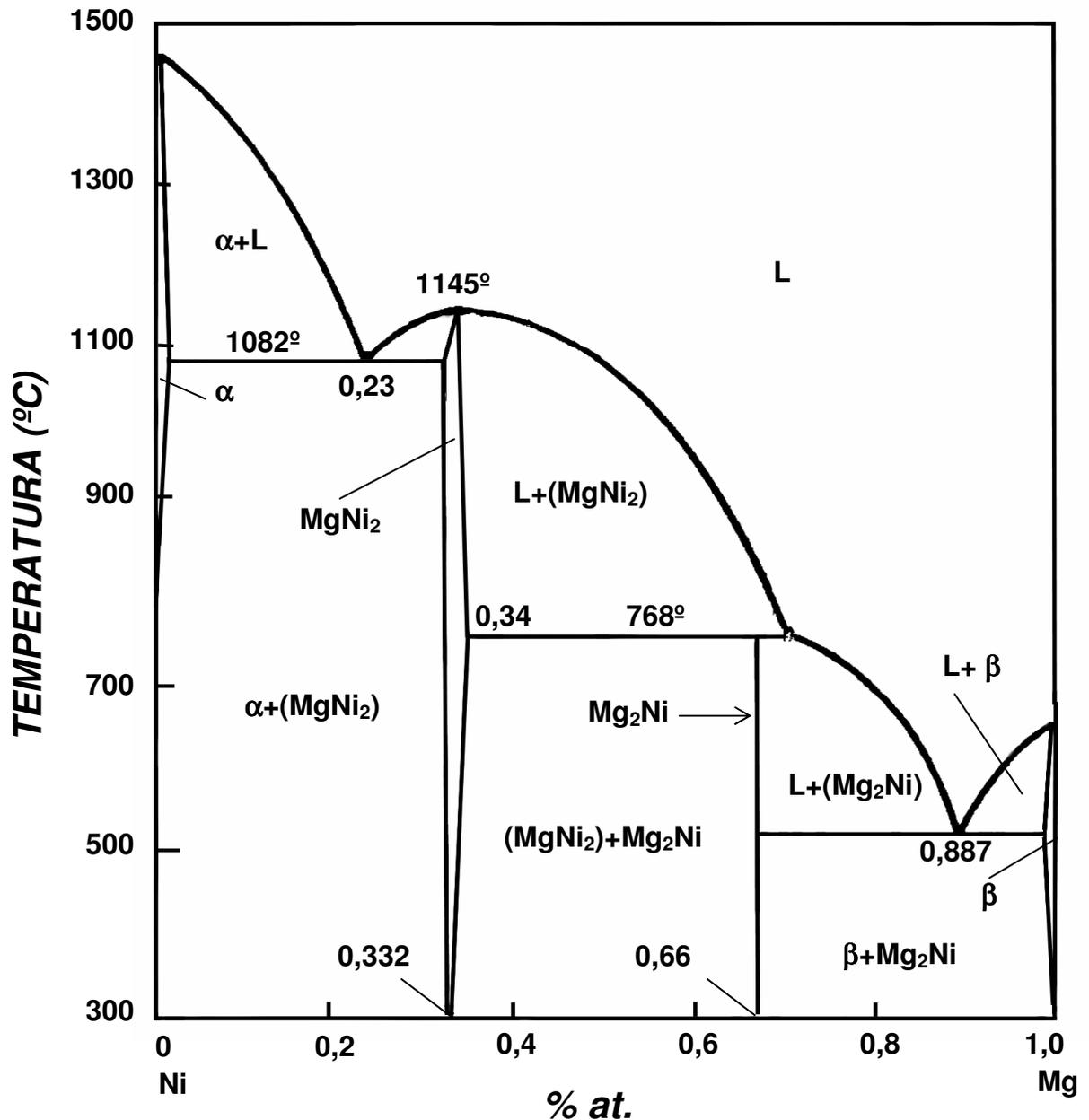


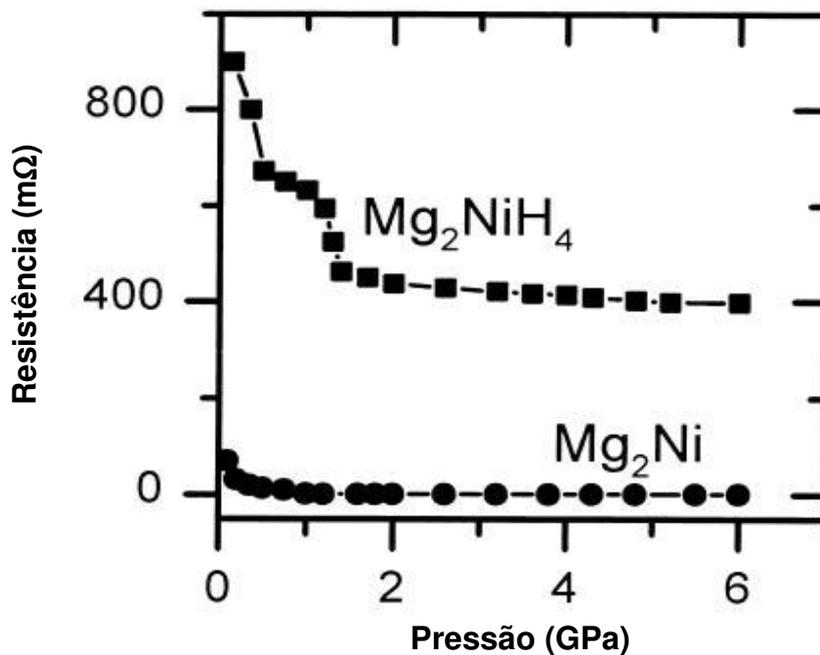
Figura 21 – Diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica (Okamoto, 2000).

O diagrama de fases Mg-Ni ainda não foi estudado sob altas pressões. O diagrama sob pressão atmosférica, mostrado na figura 21, é tomado como referência para a adoção das diferentes composições para subsequente aplicação nos processos de síntese de diamantes. Ele é caracterizado pela presença das fases intermetálicas  $Mg_2Ni$  e  $MgNi_2$ . O composto  $MgNi_2$  se funde a 1145 °C e o composto

$Mg_2Ni$  se decompõe a  $768\text{ }^\circ\text{C}$ . O Mg funde a  $648,8\text{ }^\circ\text{C}$  e o Ni a  $1453\text{ }^\circ\text{C}$ . O diagrama possui dois pontos eutéticos, um em  $0,23\%$  de Mg a  $1082\text{ }^\circ\text{C}$  e o outro em  $0,88\%$  de Mg a  $510\text{ }^\circ\text{C}$ , além de um ponto peritético em  $0,66\%$  de Mg a  $768\text{ }^\circ\text{C}$  (Okamoto, 2000).

Kejun *et al.* (1999) apresentaram que dos dois compostos intermetálicos do sistema Mg-Ni,  $Mg_2Ni$  é o mais interessante quando submetido a altas pressões, devido sua facilidade de reação com o hidrogênio ( $H_2$ ) sob pressão de  $20,7\text{ bar}$  e temperatura de  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando na formação de  $Mg_2NiH_4$ , que contém  $3,6\%$  em peso de hidrogênio. A taxa de absorção de  $H_2$  é aumentada com a adição de Ni devido à ação catalítica desse metal.

Estudos mostraram (Chen *et al.*, 2002) que quando o composto  $Mg_2NiH_4$  é submetido à alta pressão, acima de  $1,0\text{ GPa}$ , sua estrutura cristalina muda de ortorrômbica para monoclinica. Já sob pressões de  $6,0\text{ GPa}$  e temperaturas na ordem de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , ele se dissocia do hidrogênio. A mesma pesquisa apresentou os resultados de resistência elétrica para as ligas  $Mg_2NiH_4$  e  $Mg_2Ni$  quando submetidas a diferentes níveis de pressão sob temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 22).

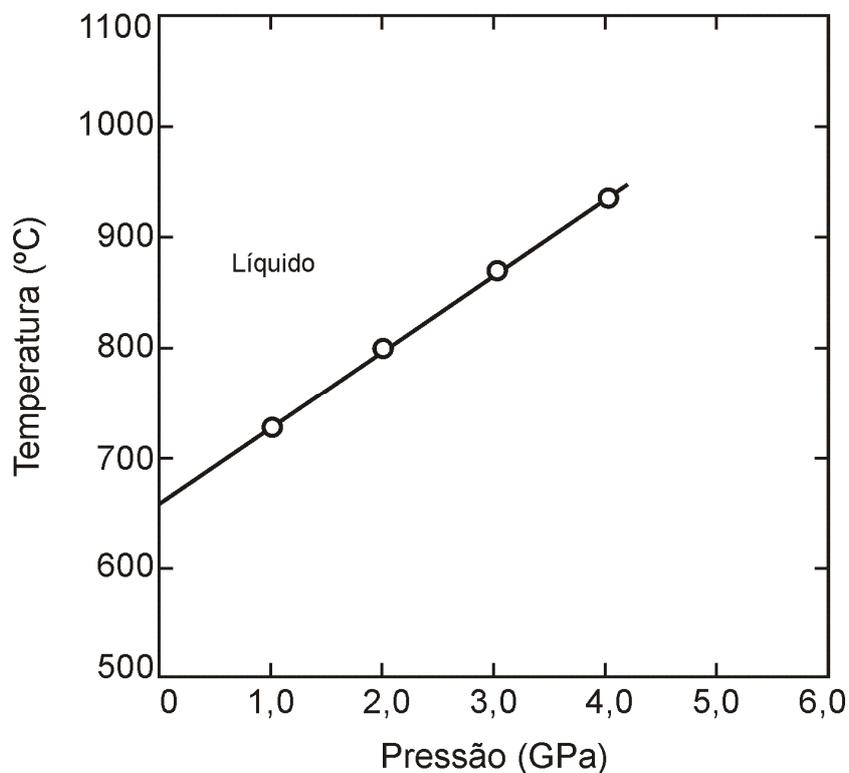


**Figura 22** – Resistência elétrica do  $Mg_2Ni$  e  $Mg_2NiH_4$  em função da pressão para temperatura constante de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (Chen *et al.*, 2002).

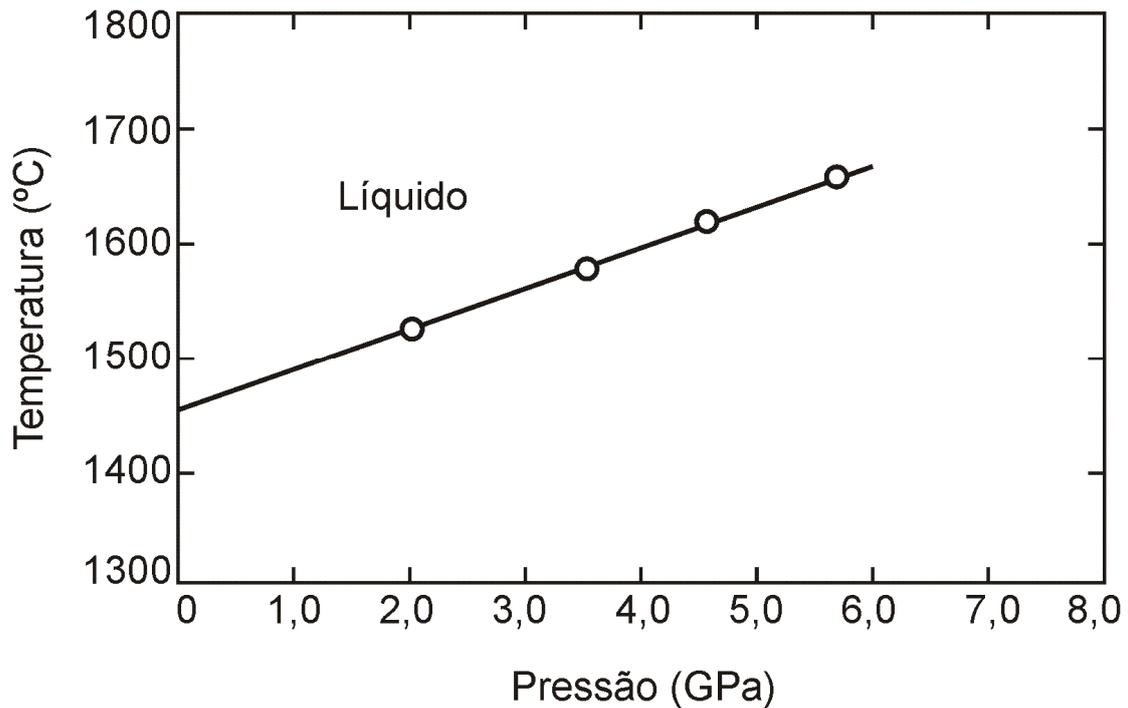
É possível observar que a fase  $Mg_2NiH_4$  apresenta uma considerável variação de resistência enquanto a  $Mg_2Ni$  exibe um comportamento praticamente constante. A queda de resistência do  $Mg_2NiH_4$  até o nível de pressão de 1,0 GPa, provavelmente, ocorreu devido a mudanças microestruturais causadas pela aplicação da alta pressão. Já o comportamento praticamente constante, a partir de 1,2 GPa, deve-se, possivelmente, ao material ter se transformado de isolante em condutor (Chen, 2002). Os estudos provaram que a alta pressão é capaz de causar alterações no material, as quais podem interferir nos resultados esperados, uma vez que se faça comparação com dados obtidos em processos sob pressão atmosférica.

A influência da alta pressão sobre o diagrama de fases Mg-Ni ainda não é conhecida, apenas poucos dados estão disponíveis sobre a variação da temperatura de fusão do Ni e Mg em função do aumento de pressão. As Figuras 23 e 24 apresentam este comportamento para os referidos metais (Cannon, 1974).

As Figuras 23 e 24 mostram que, quando submetidos a altas pressões, os metais a serem usados no presente estudo, variam consideravelmente suas temperaturas de fusão, e isto servirá de base para os estudos apresentados neste trabalho.



**Figura 23** – Diagrama de fases do magnésio (Mg) para diferentes níveis de pressão (Cannon, 1974).



**Figura 24** – Diagrama de fases do níquel (Ni) para diferentes níveis de pressão (Cannon, 1974).

Para a utilização do composto Mg-Ni-C no processo de síntese, é necessária a obtenção das ligas já citadas. Entretanto, as ligas de magnésio não podem ser produzidas sob pressão atmosférica devido à alta reatividade do Mg com o oxigênio. Seus processos de obtenção exigem fornos a vácuo ou sob atmosfera inerte (Reilly e Wiswall, 1967).

Atualmente, as ligas a base de Mg são produzidas por dois métodos: o metalúrgico (MM) e o mecânico (MA). O mais utilizado é o metalúrgico, sendo pouca atenção dada à técnica de ligas mecânicas (Reilly e Wiswall, 1967).

## 2.6 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Mg-Ni

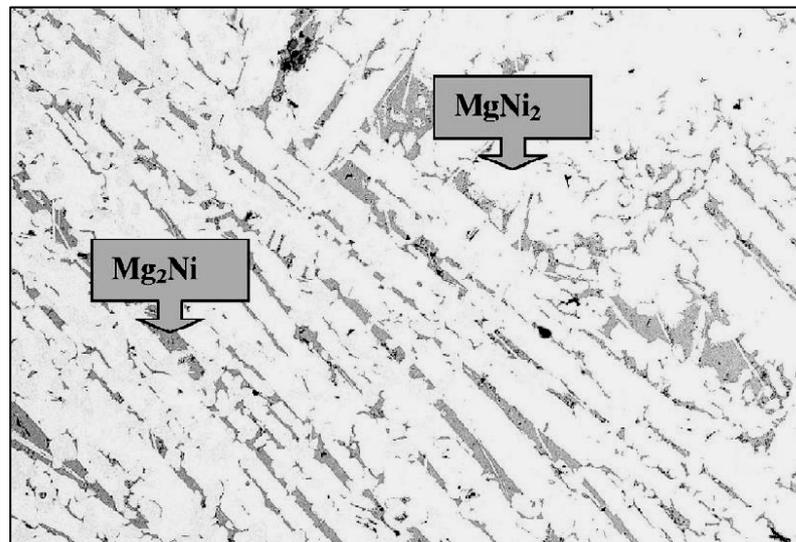
### 2.6.1 MÉTODO METALÚRGICO (MM)

Chen *et al.* (1996) apresentaram a técnica (MM) para a obtenção de uma liga Mg<sub>2</sub>Ni. São pesadas quantidades adequadas de Mg e Ni em pedaços (proporção atômica de Mg<sub>2,05</sub>Ni) e colocadas em um cadinho, e então, fundidas a 900 °C num forno a vácuo (atmosfera de argônio), por três horas, para formar uma

fase homogênea. Após rápido resfriamento, o produto é pulverizado por um moinho de bolas numa atmosfera controlada de argônio.

Quanto ao problema da intensa oxidação, a fusão sobre escórias protetoras e o uso de inibidores especiais na atmosfera do forno e dos moldes resolveram o assunto.

A Figura 25 mostra a micrografia de uma liga MgNi de composição 48 %at. Mg + 52 %at. Ni produzida por método metalúrgico sob pressão atmosférica (Varin *et al.*, 2003). A microestrutura é bastante homogênea e caracterizada pela presença das fases  $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$  e Mg (pontos pretos dentro da fase  $Mg_2Ni$ ). Varin *et al.* (2003) defenderam que a presença de Mg puro ocorreu, provavelmente, devido a uma alta taxa de resfriamento ( $> 1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) durante a solidificação da liga dentro de um forno de indução, não permitindo assim uma completa formação de  $Mg_2Ni$ .



**Figura 25** – Microestrutura de uma liga do sistema Mg-Ni em 300 x de aumento:  $Mg_2Ni$  – região cinza;  $MgNi_2$  – região clara e Mg – pontos pretos (Varin *et al.*, 2003).

## 2.6.2 MÉTODO MECÂNICO (MA)

Esta técnica consiste em uma moagem seca de pós elementares em um moinho de bolas sob uma atmosfera inerte. As partículas de pó são repetidamente soldadas a frio pela colisão entre as bolas. Assim, são formadas camadas microestruturais a partir de partículas compostas de pó. Resultados experimentais (Chen *et al.*, 1996) provaram que o MA dos pós cristalinos elementares produz uma fase intermetálica ( $Mg_2Ni$ ) devido ao aumento da temperatura, durante o processo,

até valores mais altos que os de cristalização da fase amorfa competitiva (Chen *et al.*, 1996).

As propriedades dos pós das ligas, obtidos pelo MA, são bem diferentes daquelas preparadas pelo MM, principalmente os parâmetros de rede e as propriedades de superfície (Chen *et al.*, 1996).

As condições de moagem, incluindo o tempo e a velocidade de rotação, devem ser consideradas no processo, pois resultados experimentais provaram que é possível controlar a taxa de reação do  $2\text{Mg} + \text{Ni} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Ni}$  a partir desses parâmetros (Chen *et al.*, 1996).

Aparentemente, os dois tipos de pó de liga (obtidos por MA e MM) têm a mesma estrutura cristalina hexagonal. Entretanto, os parâmetros de rede e o volume da célula unitária (obtidos pelo MM) são maiores do que os obtidos pelo MA. A diferença é causada apenas pelos diferentes métodos de síntese. Outro fator considerado são as propriedades superficiais da liga obtida por MA, as quais são diferentes das obtidas por MM (Chen *et al.*, 1996).

Devido à alta reatividade do magnésio com o oxigênio, existem apenas as duas tecnologias de obtenção mencionadas anteriormente. Entretanto, o presente trabalho propõe o aprimoramento de uma nova metodologia de produção de ligas de magnésio a fim de utilizá-las como catalisador-solvente na síntese de diamantes. Acredita-se que, com a utilização de diferentes concentrações de Mg e Ni no sistema, se pode alcançar propriedades nos diamantes bastante relevantes para a indústria, além de não terem sido ainda relatadas na literatura.

## **2.7 PROPOSTA TÉCNICA PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO DE DISSERTAÇÃO**

A produção de ligas à base de Mg na presença de oxigênio, como foi citado, é inviável devido à reação de oxidação. Por outro lado, a obtenção destas ligas, nas condições de vácuo ou em fornos com a atmosfera inerte, leva a uma forte contaminação dos elementos de aquecimento do forno pelo magnésio (Reilly, 1967).

Entretanto, existe a possibilidade de obtenção de ligas à base de Mg pela fusão dos componentes utilizando altas pressões. Desta forma, é possível garantir a intensificação da interação dos componentes do sistema, devido à baixa concentração de oxigênio na zona de reação, e também, provavelmente, à inibição

do processo de difusão dos átomos de Mg. Este método de obtenção de ligas à base de magnésio, proposto pela presente pesquisa, é inteiramente novo, contando até o início deste trabalho com nenhuma informação sobre o assunto.

Com esta pesquisa, espera-se avançar nos estudos relacionados à utilização do sistema Mg-Ni-C, a fim de se obter diamantes com propriedades ainda não alcançadas, como a semicondutividade elétrica, além de viabilizar o processo com menores parâmetros de pressão e temperatura. Os estudos propõem a investigação de diferentes composições de ligas aplicadas à síntese de diamantes, sua eficiência no processo, além da caracterização estrutural e microestrutural dos cristais obtidos. Também se faz necessária a realização de testes com o objetivo de identificar propriedades elétricas.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

No presente trabalho, os experimentos com ligas à base de magnésio e níquel para aplicação como catalisadores-solventes na síntese de diamantes foram executados em quatro etapas:

- Na primeira, foram produzidas ligas sob condições de alta pressão (1,0, a 3,0 GPa) e alta temperatura (1450 °C) com composições no intervalo de 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni a 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni. As ligas obtidas foram submetidas a análises metalográficas, raios-X e EDS;

- Na segunda etapa, as ligas à base de magnésio e níquel foram utilizadas como catalisadores-solventes na síntese de diamantes sob altas pressões (5,5 GPa a 7,7 GPa) e altas temperaturas (1250 °C a 1700 °C). As amostras (grafite, metal-solvente e diamante) foram analisadas por microscopia eletrônica, raios-X e EDS;

- Na terceira, os cristais foram extraídos e purificados por ataque químico (ácidos). Os diamantes obtidos foram então estudados por análises de microscopia eletrônica e EDS;

- Por último, os cristais de diamantes obtidos foram submetidos a testes de propriedades elétricas.

Os estudos e experimentos realizados para a elaboração desta dissertação são descritos, em detalhes, a seguir.

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Os materiais empregados no processo de produção das ligas e na síntese de diamantes foram:

- Pós de Mg e Ni com tamanho de grão de 43 µm a 100 µm e pureza 99,99%;
- Grafite com granulometria de 10 µm e pureza de 99,99 % do fabricante Nacional de Grafite Ltda. (utilizado como aquecedor na fabricação das ligas);

- Grafite “Unimetal 100”, do fabricante Unimetal com granulometria igual a 100  $\mu\text{m}$  e pureza 99,9 %. (utilizado na síntese de diamantes);
- Cápsulas deformáveis fabricadas à base de calcita com diâmetro interno de 30 mm (utilizadas na fabricação das ligas);
- Cápsulas deformáveis fabricadas à base de calcita com diâmetro interno de 7,0 mm (utilizadas na síntese de diamantes);
- Tampas isolantes fabricadas à base de calcita com diâmetro de 30 mm e espessura de 3,0 mm;
- Discos de grafite com diâmetro de 9,0 mm;
- Seleneto de chumbo (PbSe) em pó;
- Fios de bismuto com 0,3 mm de diâmetro;
- Fios de cobre com secção de 1,5  $\text{mm}^2$ ;
- Anéis poliméricos.

### 3.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

- Prensa hidráulica 20 t, modelo DC-20-(350x300) – RED-LINE da DAN PRESSE (disponível na UENF);
- Matriz, fabricada em aço, de compactação uniaxial com cavidade cilíndrica de 7,0 mm de diâmetro (UENF);
- Matriz, fabricada em aço, de compactação uniaxial com cavidade cilíndrica de 30 mm de diâmetro (UENF);
- Balança de precisão, modelo BG 440, do fabricante GEHAKA (UENF);
- Almofariz, nº 180, fabricado por CHIAROTTI;
- Pistilo, nº 0, fabricado por CHIAROTTI;
- Prensa hidráulica de 2500 t, modelo D0044, do fabricante russo RYAZANTYASHPRESSMACH (UENF);
- Dispositivo de alta pressão (DAP), tipo bigorna, com concavidade de diâmetro de 55 mm fabricada de metal duro (UENF);
- Prensa hidráulica de 630 t, modelo D0138B, do fabricante russo RYAZANTYASHPRESSMACH (UENF);
- Dispositivo de alta pressão (DAP), tipo bigorna, fabricada de metal duro com concavidade de diâmetro 13,5 mm (UENF);
- Multímetro E2907 fabricado por MINIPA;

- Medidor LCR PKT-2150 fabricado por PCE;
- Lixadeira/politriz semi-automática DP10 fabricada por STRUERS (UENF);
- Microscópio Óptico Metalográfico NEOPHOT-32 fabricado por Jena Carl Zeiss (UENF);
- Microscópio eletrônico de varredura do fabricante ZEISS, Modelo DSM 940 dotado de um sistema EDX Link e um sistema automático de análise de imagens (UFRJ);
- Equipamento de raios-X do fabricante Bruker-AXS, modelo D5005, utilizando radiação Co  $K\alpha$  (UFRJ);
- Equipamento de raios-X do fabricante Seifert, modelo URD 65, utilizando radiação Cu  $K\alpha$  (UENF).

### **3.3 OBTENÇÃO DAS LIGAS À BASE DE Mg e Ni**

Foram produzidas ligas Mg-Ni sob altas pressões e temperaturas, com composições bem definidas, utilizando o mesmo processo tecnológico de produção de diamantes. Os objetivos do novo método foram os de permitir uma considerável otimização do processo de síntese catalítica de diamantes utilizando Mg e Ni como catalisador-solventes, propiciar uma alta precisão das composições das ligas, além de possibilitar a produção de materiais (as ligas) com propriedades físico-químicas ainda não alcançadas pelos processos convencionais de fabricação.

#### **3.3.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS**

Foram preparadas misturas estequiométricas dos pós de Mg e Ni obedecendo às composições referentes às fases definidas no diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica. As amostras são apresentadas na tabela 1. Elas foram identificadas com índices que correspondem à porcentagem atômica de Mg.

Com o novo método, esperava-se alcançar, além das fases presentes no diagrama Mg-Ni sob pressão atmosférica, outras fases oriundas da influência das altas pressões sobre as características das ligas.

As composições foram selecionadas com base na natureza exploratória deste trabalho.

**Tabela 1** – Composições selecionadas para a produção das ligas de acordo com o diagrama de fases Mg-Ni sob pressão atmosférica.

Amostra (Índice)	% at. Mg	% at. Ni	Fases esperadas sob pressão atmosférica
Amostra (15)	0,15	0,85	$\alpha + \text{MgNi}_2$
Amostra (23)	0,23	0,77	$\alpha + \text{MgNi}_2$
Amostra (33)	0,33	0,67	$\text{MgNi}_2$
Amostra (40)	0,40	0,60	$\text{MgNi}_2 + \text{Mg}_2\text{Ni}$
Amostra (50)	0,50	0,50	$\text{MgNi}_2 + \text{Mg}_2\text{Ni}$
Amostra (66)	0,66	0,34	$\text{Mg}_2\text{Ni}$
Amostra (70)	0,70	0,30	$\beta + \text{Mg}_2\text{Ni}$
Amostra (88)	0,88	0,12	$\beta + \text{Mg}_2\text{Ni}$

Os pós foram pesados em balança de precisão e misturados com auxílio de almofariz e pistilo durante 30 min para, então, serem utilizados no processo de compactação.

Foram preparadas duas amostras de cada tipo de composição, uma para análises e outra para aplicação na síntese de diamantes.

### 3.3.2 COMPACTAÇÃO DAS MISTURAS

Para a compactação das misturas dos pós foi utilizada uma prensa hidráulica de 20 t e uma matriz de compactação uniaxial com cavidade cilíndrica de 7,0 mm de diâmetro.

Com pressão de compactação de 60 MPa e tempo de 5 segundos, foram produzidos cilindros com 7 mm de diâmetro e 8 mm de altura a partir das misturas de Mg e Ni.

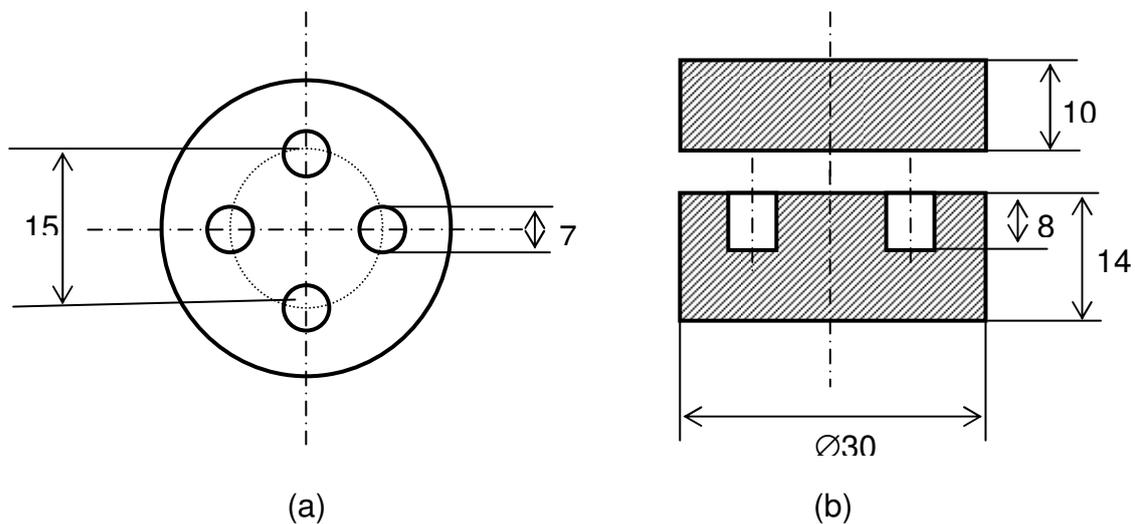
### 3.3.3 FABRICAÇÃO DO FORNO AQUECEDOR À BASE DE GRAFITE

Foi desenvolvido um cilindro de grafite de 30 mm de diâmetro e 14 mm de altura com 4 furos axiais não-passantes, apresentado no esquema da figura 26.

O forno aquecedor foi fabricado por compactação com auxílio de uma prensa hidráulica de 20 t e uma matriz de compactação uniaxial com cavidade cilíndrica de 30 mm de diâmetro.

Uma tampa cilíndrica com diâmetro de 30 mm e espessura de 10 mm, também fabricada de grafite, foi utilizada com o objetivo de cobrir o forno aquecedor e efetivar a total condução elétrica através do material.

Esta montagem permite o aquecimento das amostras, por efeito Joule, evitando contaminações que possam restringir seu uso quando aplicadas à síntese de diamantes, além de possibilitar a fabricação de quatro composições diferentes em um único ensaio, aumentando, assim, a margem exploratória e a precisão da presente pesquisa.



**Figura 26** – Esquema do forno aquecedor à base de grafite: a) vista superior do cilindro de grafite; b) corte do cilindro e da tampa de grafite.

As dimensões do forno aquecedor foram selecionadas de acordo com as dimensões das cápsulas deformáveis do dispositivo de alta pressão da prensa de 2500 t. A cápsula atuou no processo como o meio comprimível responsável pela geração de alta pressão e fusão das ligas.

### 3.3.4 MONTAGEM DA CÁPSULA DEFORMÁVEL

Para aplicação de alta pressão e temperatura, foi utilizada uma cápsula deformável fabricada na Ucrânia, à base de calcita, mostrada na figura 27, com diâmetro interno e altura igual a 30 mm.

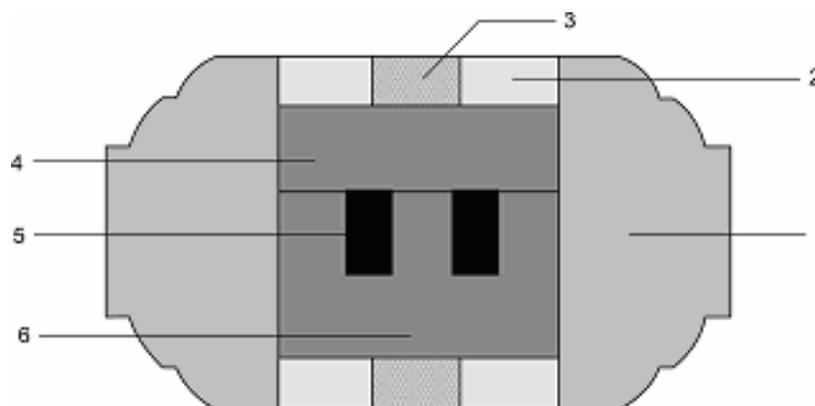


**Figura 27** – Cápsula deformável e seus respectivos componentes.

Também são mostradas duas tampas (superior e inferior) isolantes termo-elétricas, fabricadas à base de calcita, com 3,0 mm de espessura, e 2 discos de grafite (diâmetro de 9,0 mm) a fim de possibilitar a condução de corrente elétrica através da amostra.

Quatro cilindros de diferentes composições (tabela 1) de Mg-Ni foram instalados no aquecedor de grafite e, depois, inserido na cavidade da cápsula deformável, resultando no conjunto apresentado no esquema da figura 28 e na fotografia da figura 29.

O conjunto é composto por cápsula deformável, forno aquecedor e tampa, quatro cilindros das misturas compactadas de Mg e Ni instalados nos furos do forno aquecedor, tampas de proteção e discos condutores à base de grafite.



**Figura 28** – Esquema da montagem da cápsula deformável: 1 – Cápsula de calcita; 2 – Tampa (isolante termo-elétrica); 3 – Disco de grafite; 4 – Tampa à base de grafite; 5 – Cilindros da mistura compactada (Mg e Ni em pó); 6 – Forno aquecedor à base de grafite.



**Figura 29** – Fotografia da cápsula deformável montada.

Uma vez montada a cápsula, ela foi, então, instalada no DAP de uma prensa de 2500 t a fim de ser submetida à alta pressão e alta temperatura.

### **3.3.5 OPERAÇÃO DE APLICAÇÃO DE ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA**

A fim de se obter a relação entre a pressão no cilindro principal da prensa hidráulica e a pressão atingida no interior da câmara de compressão do DAP, foi necessário que se fizesse a calibração do dispositivo de alta pressão da prensa de 2500 t com a cápsula deformável instalada. Também foi realizada a calibração de temperatura com o objetivo de estabelecer a relação entre a corrente elétrica fornecida pela prensa e a temperatura atingida, por efeito Joule, dentro da cápsula deformada.

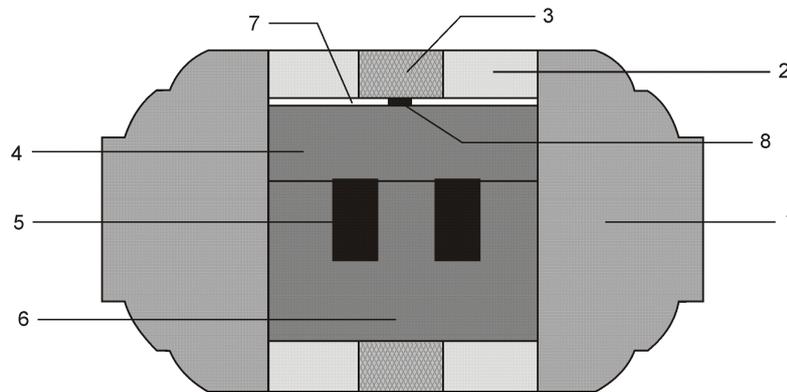
#### **3.3.5.1 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO**

A calibração da pressão do dispositivo de alta pressão é normalmente realizada com auxílio de materiais que apresentam transição de fase em níveis de pressão conhecidos. Essa transição é detectada através da leitura da variação de resistência elétrica do material durante a aplicação da pressão. Para a calibração foi utilizado como sensor o seleneto de chumbo (PbSe), o qual apresenta transição de fase em 4,3 GPa (Ovsyannikov *et al.*, 2005).

O metal foi instalado na região central da cápsula deformável próximo aos topos (figura 30). Foi utilizado PbSe em pó compactado manualmente. O calibrante foi instalado com auxílio de cartolina com diâmetro de 30 mm furada no centro, onde foi instalado o pó de seleneto de chumbo.

O esquema elaborado permitiu registrar, com auxílio de um ohmímetro digital, as mudanças de resistência elétrica, do metal sensor, com o aumento do carregamento realizado pela prensa. A velocidade de aumento de pressão foi de 0,2 MPa/s. No momento da transição de fase (4,3 GPa), observou-se uma queda do valor de resistência elétrica. Assim, foi obtida a curva de calibração para a pressão dentro da cápsula em função da pressão fornecida pelo cilindro principal da prensa de 2500 t.

Com o objetivo de se manter as mesmas condições durante a calibração da pressão, foram usadas as mesmas cápsulas deformáveis utilizadas na produção das ligas, sendo preparadas misturas com composições de índices 15, 33, 50 e 70 (tabela 1). Todos os ensaios de calibração foram realizados sob temperatura ambiente, o que, de certa forma, prejudica a precisão do método.



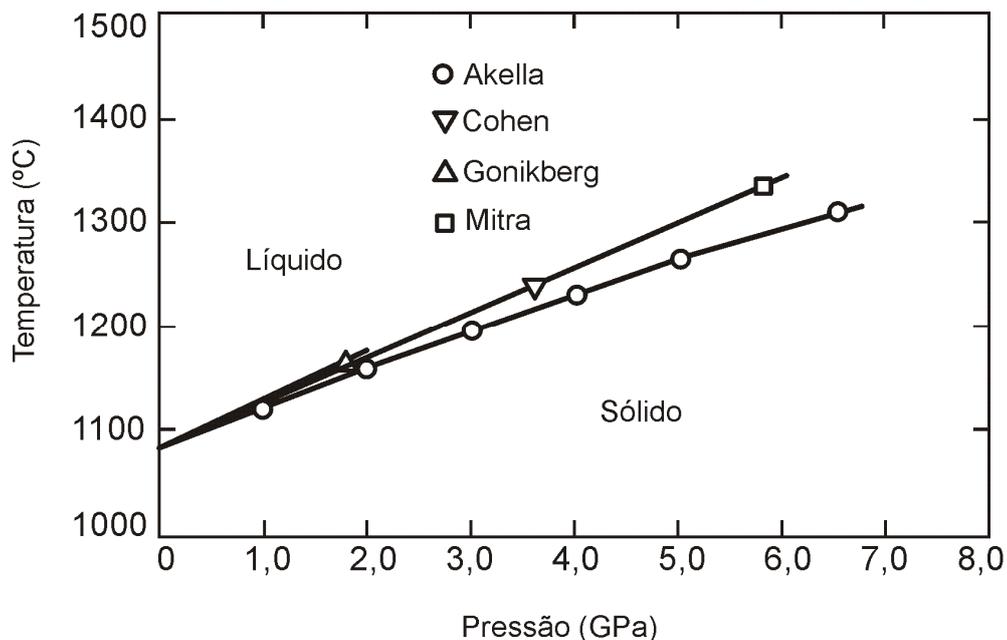
**Figura 30** – Esquema da montagem do metal sensor na cápsula deformável: 1 – Cápsula de calcita; 2 – Tampa (isolante termo-elétrico); 3 – Disco de grafite; 4 – Tampa à base de grafite; 5 – Cilindros da mistura compactada (Mg e Ni em pó); 6 – Forno aquecedor à base de grafite; 7 – Cartolina; 8 – Seleneto de chumbo em pó.

### 3.3.5.2 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

Para a calibração da temperatura, foi usado cobre (Cu) como metal calibrante. De acordo com Cannon (1974), os metais apresentam diferentes pontos de fusão, dependendo da pressão à qual estão submetidos. A figura 31 apresenta este comportamento para o cobre. Assim, já de posse do valor de pressão aplicada no interior da cápsula deformável, foi possível estabelecer a relação entre a corrente elétrica aplicada e a temperatura atingida no interior da cápsula. Foram realizados ensaios com correntes de 300 A a 980 A utilizando-se incremento de 50 A. Uma vez

identificada, visualmente, a fusão do cobre, pôde se estabelecer a relação procurada com a repetição dos ensaios utilizando-se incremento de  $\pm 50$  A em relação ao valor de corrente elétrica aplicada na ocasião em que foi identificada a fusão do metal.

Para a prensa de 2500 t, os níveis de pressões utilizados durante a calibração de temperatura foram de 1,0, 2,0 e 3,0 GPa, os mesmos valores usados na etapa de fabricação das ligas.



**Figura 31** – Diagrama de fases do cobre (Cu) para diferentes níveis de pressão. São apresentadas as linhas de quatro pesquisas diferentes: Akella e Kennedy, (1971), Cohen *et al.*, (1966), Gonikberg *et al.*, (1957) e Mitra *et al.*, (1967) (Cannon, 1974).

Por se tratar de um trabalho mais recente, foi escolhida a curva de Akella e Kennedy (1971) para a presente pesquisa (figura 31). Apesar de sua curva não coincidir com os resultados anteriores, apresentando valores um pouco inferiores, não foi relatada nas publicações relacionadas, nenhuma justificativa para tal ocorrido.

Quatro amostras de cobre, com pureza de 99,9 %, comprimento igual a 4,0 mm e secção transversal de 1,5 mm , foram instaladas nos quatro furos axiais do forno aquecedor à base de grafite.

As cápsulas deformáveis utilizadas foram as mesmas do processo de produção das ligas metálicas, com a substituição dos cilindros compactados pelas amostras de cobre.

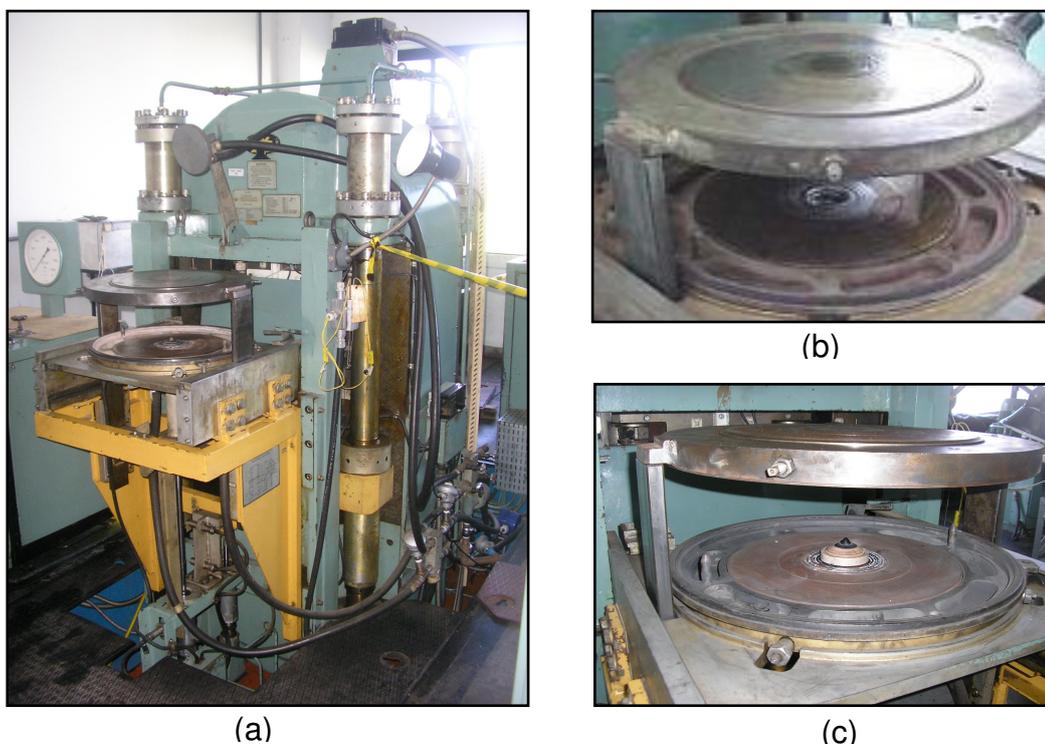
A utilização das quatro amostras de cobre teve como objetivos identificar a temperatura exata atingida nos pontos (furos) onde foram instaladas as misturas Mg-Ni, além de confirmar a homogeneidade de temperatura no volume da cápsula.

### 3.3.5.3 PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO

De posse das curvas de calibração de pressão e temperatura, todas as amostras (tabela 1) foram submetidas à alta pressão (1,0 GPa, 2,0 GPa e 3,0 GPa) e temperatura de 1450 °C. A duração de cada ciclo de produção foi de 3,0 minutos, contados a partir do estabelecimento dos níveis de pressão e temperatura. Os valores escolhidos tiveram caráter puramente empírico.

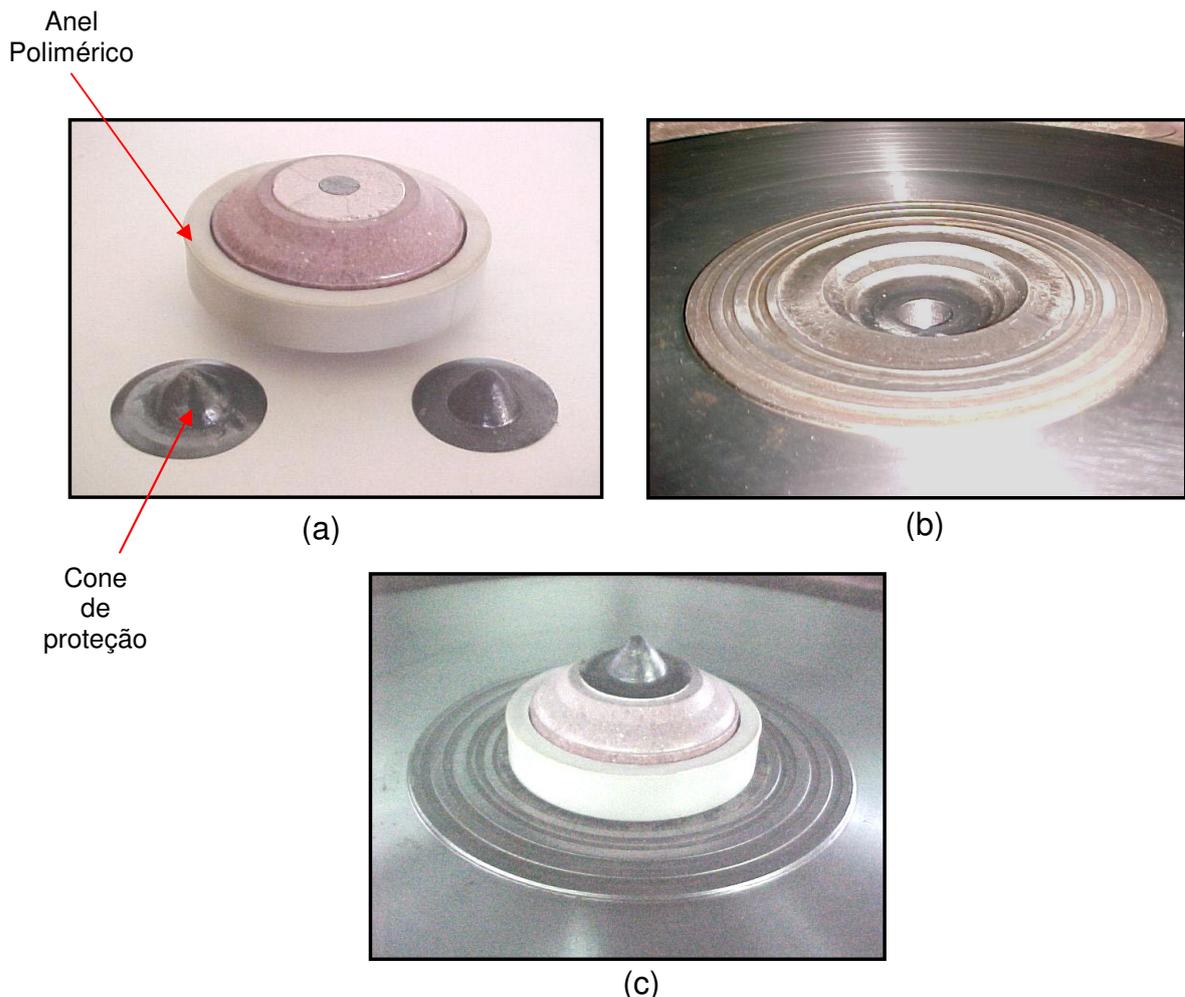
### 3.3.5.4 OPERAÇÃO DE COMPRESSÃO E AQUECIMENTO

O processo foi executado em uma prensa de 2500 t de força (figura 32) com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade central de 55 mm de diâmetro. Este equipamento é capaz de gerar pressões de até 5,0 GPa e temperaturas da ordem de 1500 °C.



**Figura 32** – Imagem da prensa de 2500 t (a): DAP (b) e cápsula deformável montada instalada na cavidade central do DAP (c).

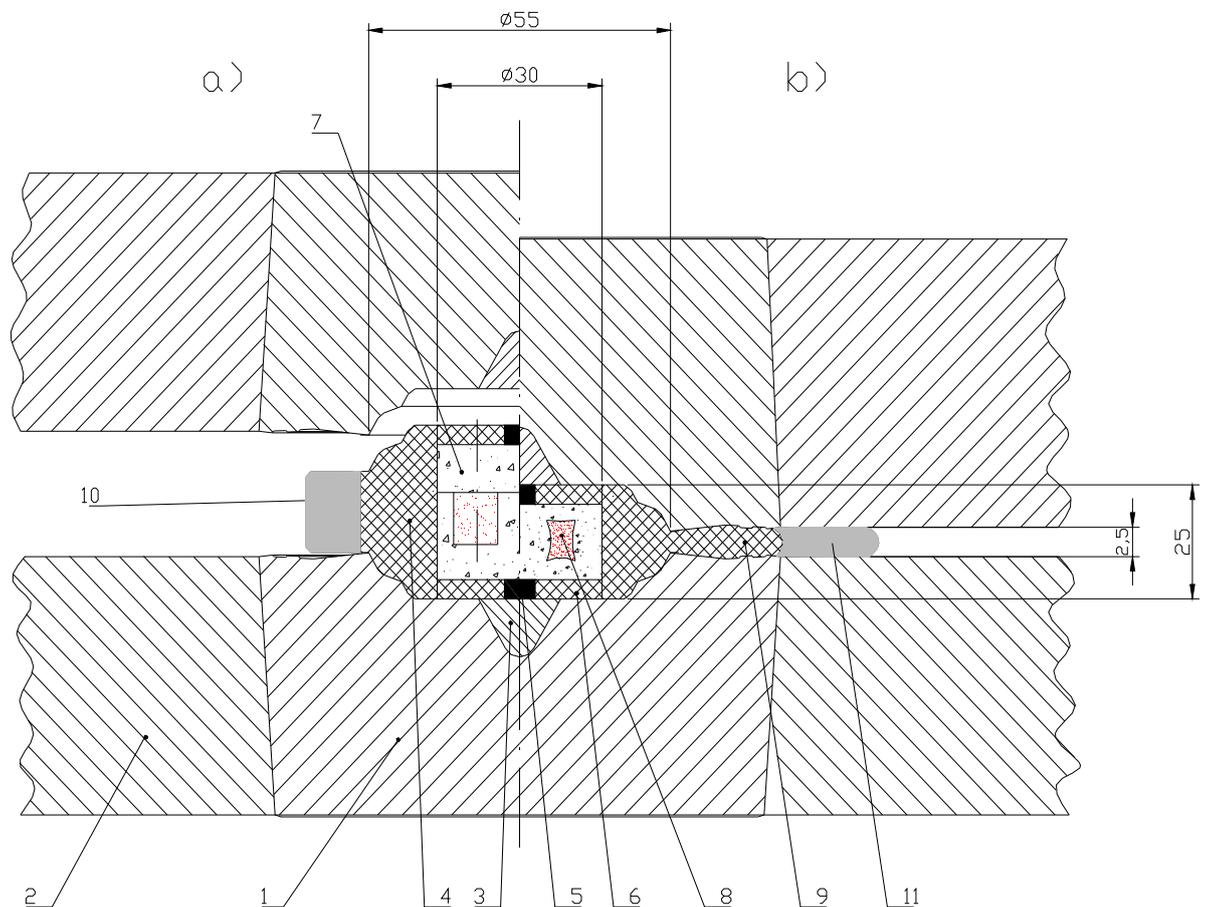
A cápsula deformável montada foi instalada entre os discos do DAP da prensa hidráulica (figura 33). Foi usado, em torno da cápsula, um anel polimérico responsável pela formação da gaxeta durante a compressão. Sobre a cápsula e abaixo da mesma, foram instalados cones de proteção com a finalidade de evitar desgastes provocados por eletro-erosão que poderiam causar fusão localizada da bigorna.



**Figura 33** – (a) Cápsula deformável montada com o anel polimérico e os cones de proteção; (b) Detalhe da bigorna com concavidade central inferior e (c) Cápsula deformável montada instalada na cavidade central do DAP com seus respectivos acessórios.

Após a instalação da cápsula e seus acessórios (cones e anel polimérico), entre as bigornas do dispositivo, a prensa foi acionada e a cápsula submetida aos níveis de pressão e temperatura previamente selecionados e ajustados. O detalhe

da cápsula posicionada no dispositivo, antes e após o carregamento da prensa, pode ser observado no esquema da figura 34.



**Figura 34** – Esquema do corte longitudinal da câmara de compressão do DAP tipo bigorna com concavidade, utilizado na prensa de 2500 t. a) Cápsula antes da aplicação da pressão, b) Cápsula durante a aplicação da pressão. Onde: 1 - Bigorna de aço rápido; 2 – Cintamento de aço; 3 – Cone de proteção feito de material resistente ao calor; 4 – Cápsula deformável; 5 – Disco de grafite; 6 – Tampa de proteção; 7 – Amostra antes da aplicação da pressão; 8 – Amostra durante a aplicação da pressão; 9 – Gaxeta; 10 – Anel polimérico antes da compressão; 11 – Anel polimérico durante a compressão.

Ao final de cada tratamento, o dispositivo foi desmontado e as amostras removidas manualmente. As ligas obtidas foram, então, preparadas para análises por difração de raios-X, microscopia óptica, eletrônica e EDS.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS PRODUZIDAS**

#### **3.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA**

A caracterização microestrutural das ligas obtidas foi realizada através do microscópio óptico NEOPHOT-32, disponível no LAMAV/CCT/UENF. A preparação metalográfica foi realizada seguindo-se os mesmos métodos para ligas metálicas, obedecendo às seguintes etapas:

- Embutimento a quente em resina epóxi;
- Lixamento com lixas de 30 a 1200 mesh;
- Polimento com o auxílio de pasta de alumina;
- Ataque químico, utilizando como reagente o  $H_2SO_4$ .

A análise microestrutural permitiu observar a morfologia das amostras processadas, avaliando posteriormente a efetividade de sua aplicação na síntese de diamantes através dos componentes estruturais, porosidade, segregação, etc.

#### **3.4.2 ANÁLISE VIA EDS (ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA)**

As amostras foram submetidas a análises de EDS com o objetivo de se identificar, pontualmente, a composição química das fases presentes.

Foi utilizado um microscópio de varredura Zeiss DSM 940 dotado de um detector EDX Link e um sistema automático de análise de imagens Kontron. O equipamento pertence ao laboratório de microscopia eletrônica do PEMM/COPPE/UFRJ.

O sistema de EDS possibilita uma determinação qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir da emissão de raios-X característicos.

#### **3.4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005, nas seguintes condições de operação: radiação  $Co K\alpha$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro

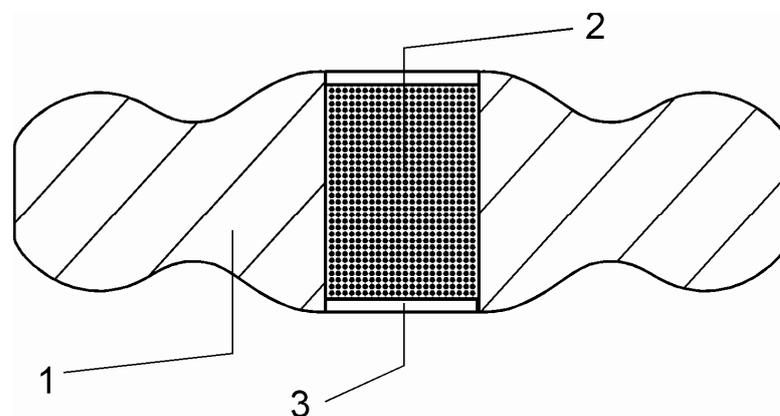
de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) por passo; tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e dados coletados de  $5$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) do software Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>. O objetivo da análise foi identificar as fases contidas em cada amostra.

### 3.5 SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA Mg-Ni-C

As amostras de ligas do sistema Mg-Ni foram moídas em almofariz e pistilo até partículas de tamanho de  $0,5$  a  $1,5$  mm e, posteriormente, usadas na síntese catalítica de diamantes no sistema Mg-Ni-C numa prensa de 630 t.

#### 3.5.1 MONTAGEM DA CÁPSULA DEFORMÁVEL

As amostras de ligas metálicas em pó foram misturadas durante 30 min à grafite na proporção 50/50. Cada mistura foi instalada no orifício central de uma cápsula deformável. A cápsula deformável montada é apresentada na figura 35. Ela possui diâmetro externo de 30 mm, interno de 7,0 mm e altura de 9,0 mm.



**Figura 35** – Esquema da cápsula deformável montada: cápsula deformável (1); mistura reativa (2); tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita (3).

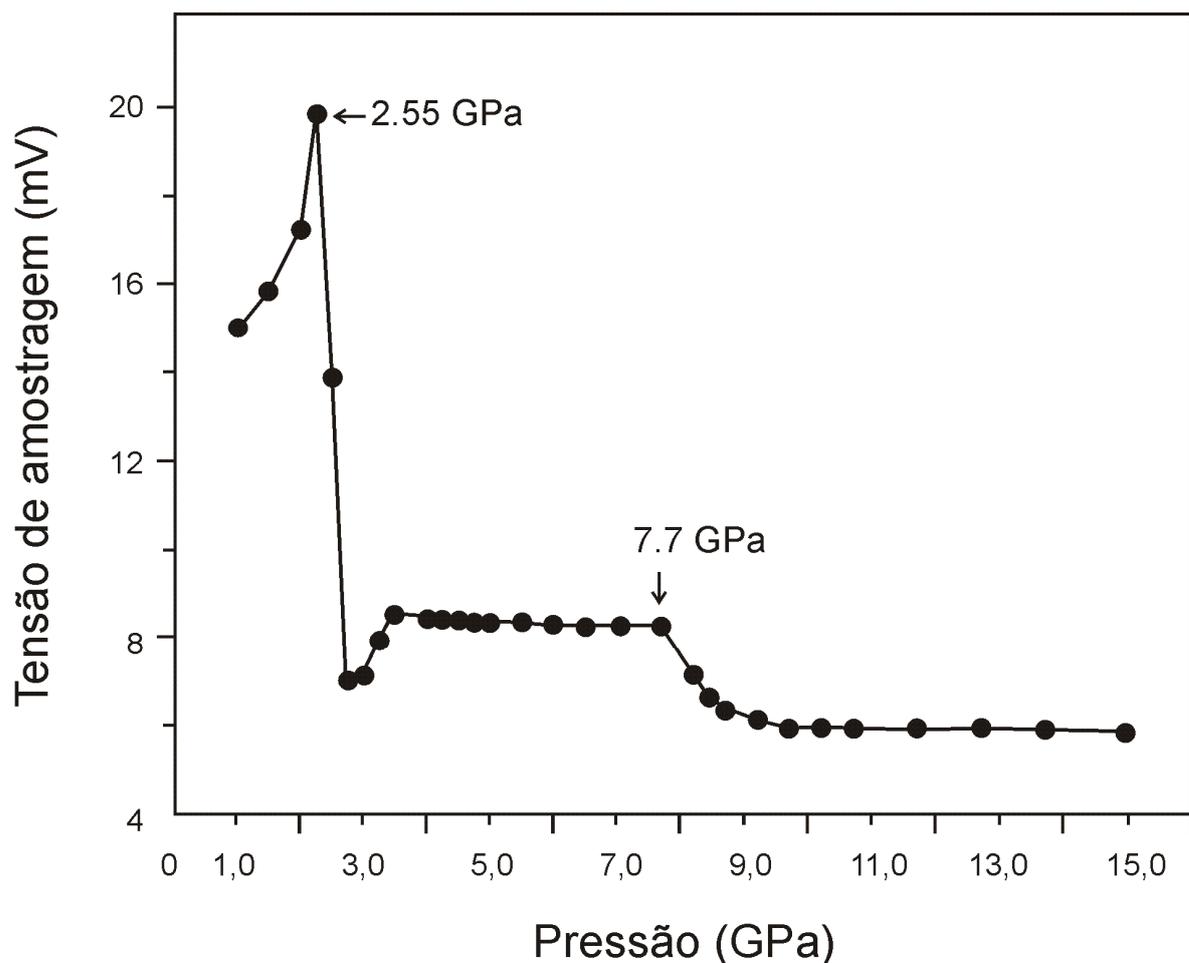
A compactação dos pós de grafite e da liga metálica no interior da cápsula deformável foi realizada manualmente dentro da cápsula com auxílio de um pistão de aço comum com diâmetro de 7,0 mm aplicando força de 30 kgf.

### 3.5.2 CALIBRAÇÃO DO DAP TOROIDAL PARA A REALIZAÇÃO DA SÍNTESE

Assim como no processo de fabricação das ligas à base de Mg e Ni na prensa de 2500 t, também se faz necessária a calibração do DAP da prensa de 630 t para a síntese catalítica de diamantes.

#### 3.5.2.1 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

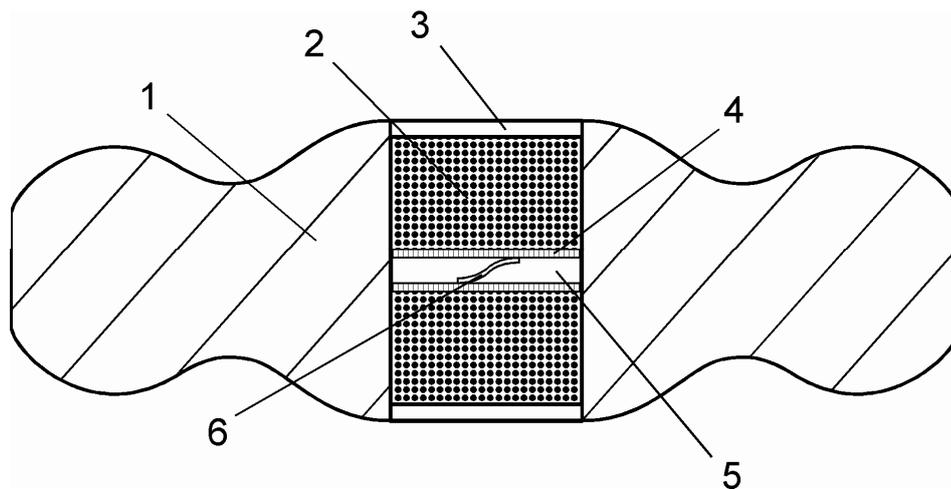
O método de calibração utilizado foi o mesmo do processo de produção das ligas à base de Mg e Ni, utilizando-se dessa vez, como calibrante, o bismuto (Bi), o qual apresenta transição de fase em 2,55 e 7,7 GPa (Venkateswaran *et al.*, 1996) (figura 36).



**Figura 36** – Variação de tensão devido à variação de resistência do bismuto X pressão hidráulica (Venkateswaran *et al.*, 1996).

Seguindo o procedimento de Samoylovitch e Sanjerlinskii (1987), um fio de bismuto foi instalado na região central da cápsula deformável. O metal foi instalado com auxílio de cartolina e folhas de cobre como material condutor (figura 37).

Com auxílio de um ohmímetro digital foram medidos os valores de resistência elétrica em função da pressão aplicada, de modo que, no momento das transições de fase (2,55 e 7,7 GPa), observou-se uma queda do valor de resistência elétrica. Assim, foi construído o gráfico de calibração relacionando a pressão no cilindro principal da prensa com a pressão atingida no interior da cápsula.



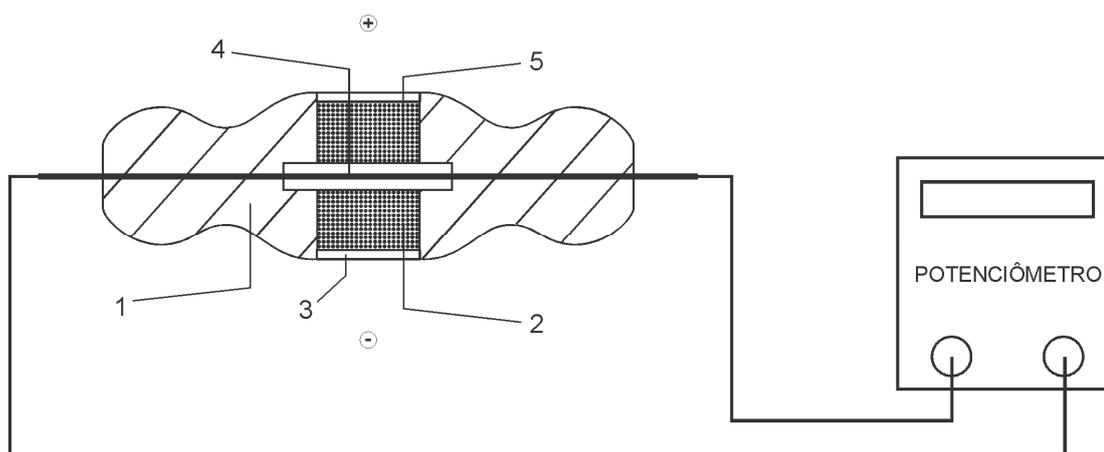
**Figura 37** – Esquema de montagem do sensor de pressão na cápsula deformável, onde: 1 – cápsula deformável; 2 – mistura reativa (Mg-Ni-C); 3 - tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita; 4 – condutor (folha de cobre com espessura de 0,1 mm); 5 -camada isolante (papel); 6 – sensor (fio de bismuto).

Os ensaios de calibração de pressão foram realizados sob temperatura ambiente.

### 3.5.2.2 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

Para a calibração da temperatura, foi utilizada a montagem apresentada no esquema da figura 38. O sistema é constituído de um termopar do tipo K, envolvido por um tubo protetor de cerâmica inserido diretamente no interior da cápsula.

O termopar foi ligado a um potenciômetro que fornece a leitura direta da temperatura em função da milivoltagem gerada. Assim, foi construída a curva de calibração correlacionando a corrente elétrica fornecida pela prensa com a temperatura atingida no interior da cápsula.



**Figura 38** – Esquema da montagem do termopar para calibração da temperatura do DAP da prensa de 630 t : 1 – câpsula deformável; 2 – mistura reativa; 3 – tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita; 4 – termopar; 5 – Tubo protetor de cerâmica.

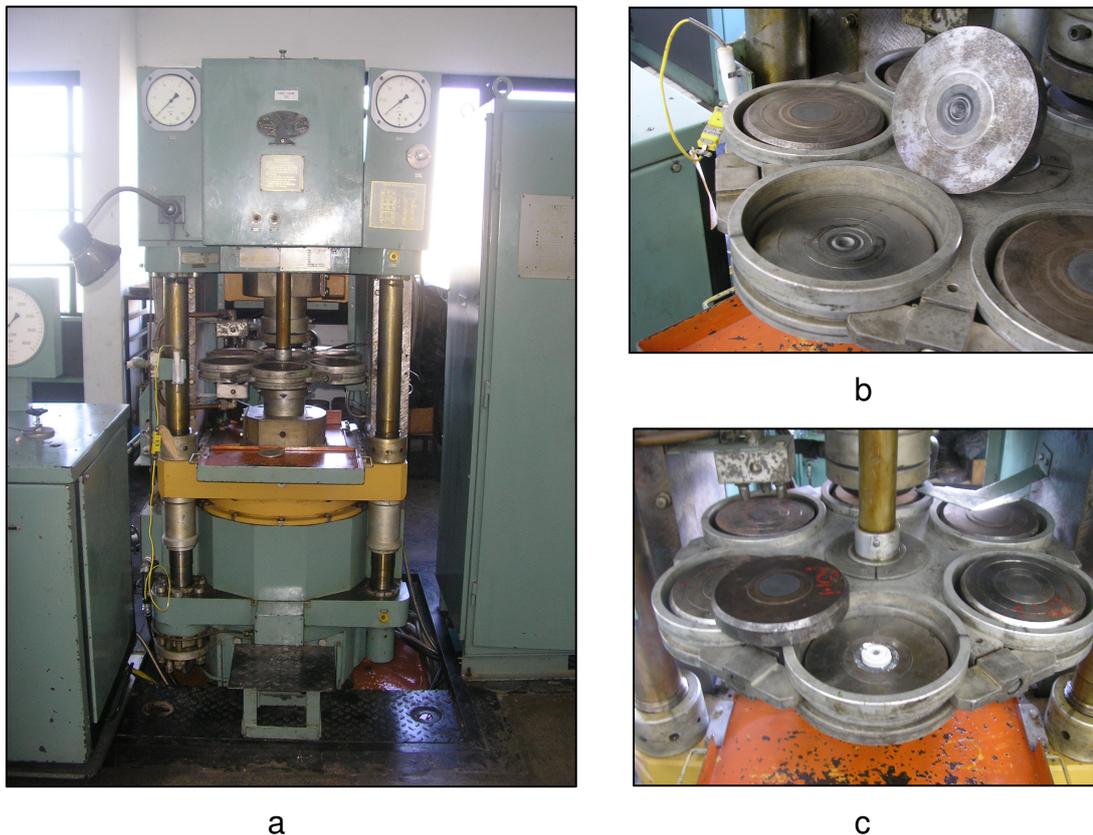
### 3.5.3 PARÂMETROS UTILIZADOS NO PROCESSO DE SÍNTESE

Uma vez estabelecidas as curvas de calibração de pressão e temperatura para a prensa de 630 t, foram realizadas as sínteses, utilizando-se como catalisador-solvente as oito composições diferentes de Mg e Ni apresentadas na tabela 1, sob três níveis de pressão (5,5, 6,5 e 7,7 GPa), quatro de temperatura (1250, 1400, 1550 e 1700 °C) e duração de 60 s. Todos os experimentos foram realizados com mistura homogênea de 50% grafite e 50 % liga metálica.

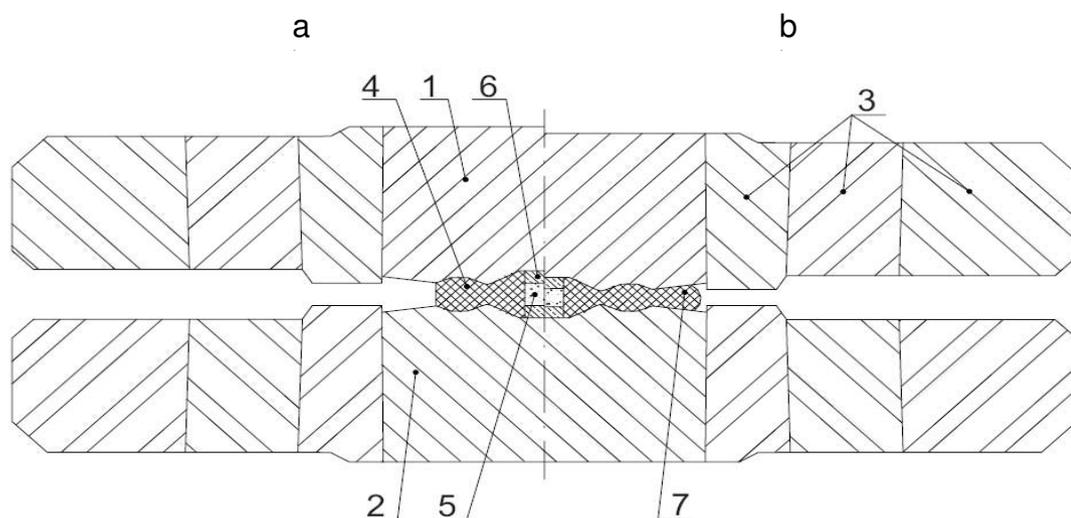
### 3.5.4 GERAÇÃO DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA

Para geração de alta pressão e alta temperatura, foi utilizada uma prensa de 630 t de força (figura 39(a)) dotada de uma mesa rotativa com seis dispositivos de alta pressão do tipo bigorna toroidal com concavidade central de diâmetro 13,5 mm (figura 39(b)). A figura 39(c) mostra a câpsula deformável devidamente montada e instalada em um dos DAP's da prensa.

Após a instalação da câpsula na cavidade central do dispositivo, o sistema de comando da prensa foi acionado e a câpsula montada foi submetida aos níveis de pressão e temperatura previamente selecionados e ajustados. A figura 40 apresenta o esquema da câpsula deformável montada no interior do DAP antes (a) e após (b) a aplicação dos parâmetros de síntese.



**Figura 39** – Imagens da prensa de 630 t: Vista frontal (a); DAP (b); Mesa rotativa e cápsula deformável montada instalada na cavidade central do DAP (c).



**Figura 40** – Esquema do corte longitudinal do DAP da prensa de 630 t antes (a) e após (b) o carregamento da prensa. Composto por duas bigornas (1 e 2), suportadas por anéis de cintamento (3), e pela cápsula deformável de calcita (4). Mistura reativa (5) e as tampas (6) que atuam como isolantes térmicos e condutores elétricos, simultaneamente. Durante a compactação forma-se a gaxeta compressiva (7) (Osipov *et al.*, 2003).

Ao final do processo, as amostras foram removidas do dispositivo e preparadas para análises por raios-X, EDS e MEV.

### **3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS NA SÍNTESE**

#### **3.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A análise microestrutural das amostras obtidas na síntese (aglomerado de diamantes, grafite e liga metálica) permitiu observar a morfologia dos cristais de diamantes obtidos, avaliando-se a eficiência das ligas catalisador-solventes quando aplicadas à síntese de diamantes.

A preparação das amostras para o MEV consistiu em aderi-las em um suporte específico de alumínio com auxílio de uma fita dupla face à base de carbono. Também se fez necessária a metalização com ouro, a fim de assegurar uma perfeita condução elétrica através do material.

O microscópio de varredura Zeiss DSM 940, dotado de um detector EDX Link e um sistema automático de análise de imagens Kontron, foi utilizado nas análises.

#### **3.6.2 ANÁLISE VIA EDS (ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA)**

Foram realizadas análises químicas pontuais via EDS, acoplado ao MEV. Foi possível identificar, pontualmente, as composições químicas de certas regiões na amostra possibilitando esclarecer aspectos relacionados à influência do catalisador-solvente metálico sobre o processo de síntese, assim como os mecanismos de formação de diamantes.

#### **3.6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

A difração de raios-X teve como objetivo a identificação das fases presentes no aglomerado (grafite – diamantes – liga metálica – outros compostos). A análise dos resultados permitiu estudar o mecanismo de formação dos diamantes, os produtos resultantes do processo, assim como a produtividade.

### 3.7 AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE DIAMANTES NO SISTEMA Mg-Ni-C

Segundo metodologia descrita em Skury *et al.* (2004), a avaliação da produtividade de diamantes pode ser feita a partir da seguinte relação:

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}}$$

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.

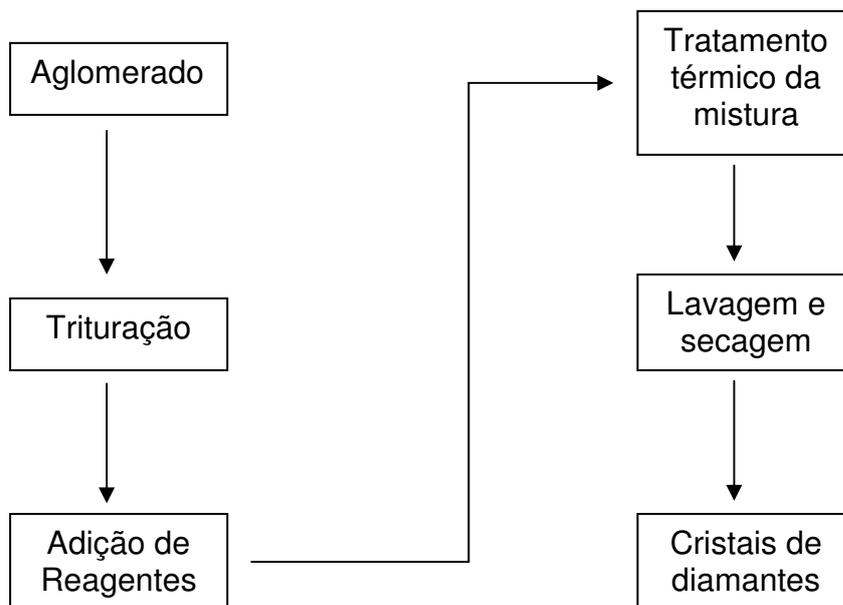
### 3.8 PURIFICAÇÃO DOS CRISTAIS DE DIAMANTES

Após a síntese, o aglomerado sólido formado principalmente por grafite não transformado, diamantes, metais, carbetos de concentração variável e outros compostos, todos identificados pela difração de raios-X, foi submetido ao processo de purificação.

Os métodos de purificação utilizados foram baseados nas propriedades físicas e químicas da grafite, da liga metálica e do diamante. A maioria dos métodos aplicados à purificação dos diamantes são baseados na oxidação da grafite - tratamentos termoquímicos. Isto se deve ao fato de que estes tipos de tratamento garantem um maior grau de purificação (Skury, 1997). As fases do processo de purificação são apresentadas na figura 41. Em linhas gerais, o processo de purificação é constituído por três etapas principais: retirada da fase metálica, retirada de grafite, lavagem e secagem dos diamantes.

O aglomerado foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo e depois depositado em um becker onde foram adicionados os reagentes. Como reagentes, foram utilizados dicromato de potássio, ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico, além de água como diluente. Após tratamento térmico e posteriormente lavagem com água,

os cristais foram submetidos à secagem sob temperatura de 100 a 150 °C.



**Figura 41** – Fluxograma do processo de purificação de diamantes.

### 3.9 ANÁLISE DOS CRISTAIS DE DIAMANTES PURIFICADOS

Por último, os cristais de diamantes, devidamente purificados, foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o mesmo equipamento já descrito pelo presente trabalho.

Foram analisados os aspectos morfológicos dos cristais obtidos a fim de se estudar a influência da liga catalisador-solvente à base de Mg e Ni sobre o processo de síntese de diamantes.

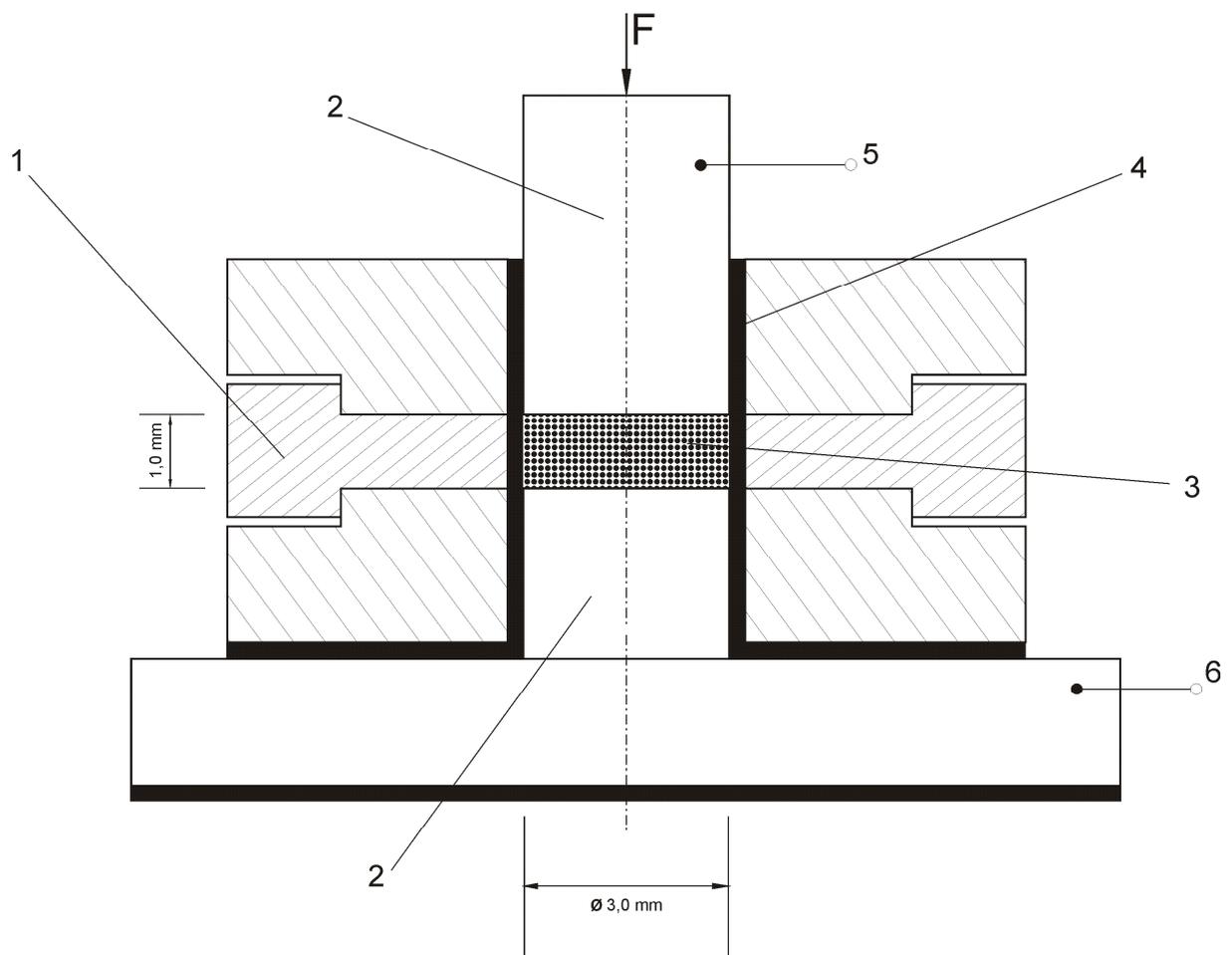
### 3.10 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIAMANTES OBTIDOS NO SISTEMA Mg-Ni-C

Os cristais foram enviados ao Instituto Científico de Diamantes Naturais e Ferramentas – Moscou, Rússia, para a realização de testes de propriedades elétricas.

Para o estudo, utilizou-se um método de medição indireta com o objetivo de se efetuar leituras das propriedades elétricas (resistência) e dielétricas (permissividade) dos diamantes.

Foi construída, por compactação, uma célula de volume  $7,07 \text{ mm}^3$  (figura 42). O objetivo da construção foi o de permitir um bom contato entre as superfícies dos cristais compactados, com pressão de compactação igual a 100 KPa.

Esse tipo de construção simula um capacitor de placas planas paralelas. A principal vantagem do capacitor de placas planas paralelas reside no fato de haver uma distribuição uniforme das linhas do campo elétrico entre as duas placas, aumentando assim a precisão e eficiência do método (Lynch, 1973).



**Figura 42** – Esquema do aparato utilizado para as medições elétricas de resistência e permissividade: 1 – Matriz; 2 – Eletrodo; 3 – Pó de diamante; 4 – Material isolante; 5 e 6 – Conexões elétricas.

A medição dos parâmetros elétricos do capacitor foi realizada mediante utilização de um medidor LCR (instrumento que permite medir a capacidade, a

indutância e a resistência elétrica de um componente), modelo PKT-2150 do fabricante MCE com frequência máxima de 100 KHz.

Foi utilizada uma configuração com quatro pares de terminais para conectar o capacitor ao medidor. Este tipo de conexão minimiza os problemas relacionados com a indutância mútua, as resistências de contato e ruídos elétricos.

A razão entre a capacitância,  $C$ , de um capacitor preenchido com qualquer substância e a capacitância do mesmo capacitor no vácuo, é equivalente à permissividade,  $\epsilon$ , desta substância (Lynch, 1973). Assim, a permissividade foi obtida indiretamente utilizando-se os valores medidos de capacitância do capacitor, com e sem a amostra entre os eletrodos. Os valores foram obtidos utilizando frequências na faixa de  $10^2$  a  $10^4$  Hz.

Já as medições de resistência elétrica foram obtidas diretamente pelo instrumento PKT-2150.

Foram realizados ensaios, para diferentes tamanhos de cristais, a fim de se estabelecer uma relação entre os parâmetros elétricos estudados e a granulometria dos diamantes.

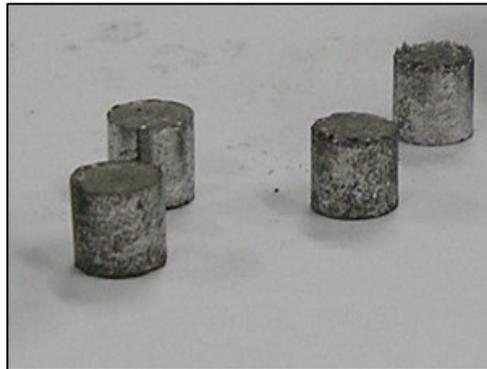
O método apresentado não permitiu medir a semicondutividade elétrica dos cristais.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 COMPACTAÇÃO DAS MISTURAS

A figura 43 apresenta as misturas de Mg e Ni compactadas em formato cilíndrico. Todas as amostras foram produzidas com pressão de compactação de 60 MPa e tempo de 5 segundos. Foram fabricadas 24 amostras, com as diferentes composições apresentadas na tabela 1. A produção inicial foi destinada somente à caracterização.



**Figura 43** – Cilindros fabricados a partir das misturas dos pós de Mg e Ni com 7 mm de diâmetro e 8 mm de altura.

#### 4.2 FORNO AQUECEDOR



**Figura 44** – Forno aquecedor e tampa fabricados à base de grafite: forno com 30 mm de diâmetro e 14 mm de altura; tampa com 30 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

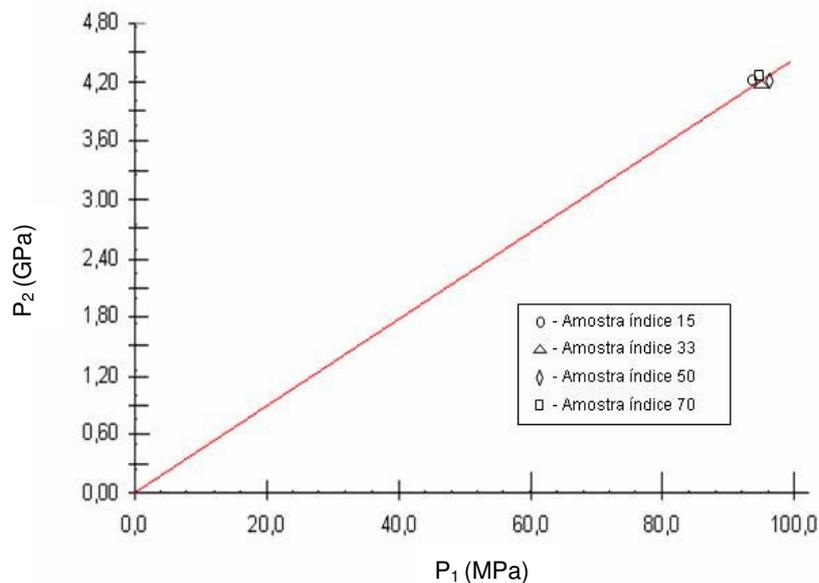
O forno aquecedor fabricado à base de grafite é mostrado na figura 44. Ele apresenta quatro furos axiais não-passantes com o objetivo de acomodar os cilindros de Mg e Ni. Na mesma figura também é apresentada a tampa, cujas finalidades são cobrir a mistura reativa e assegurar a total condução elétrica através da amostra. Foram fabricados 6 fornos e 6 tampas.

### 4.3 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

Foram obtidos gráficos correlacionando a pressão do cilindro principal das prensas com a pressão atingida no interior da célula reativa. Calibrações foram realizadas para a prensa de 2500 t, utilizada na produção das ligas metálicas, e para prensa de 630 t, utilizada na síntese de diamantes.

#### 4.3.1 PRENSA DE 2500 t

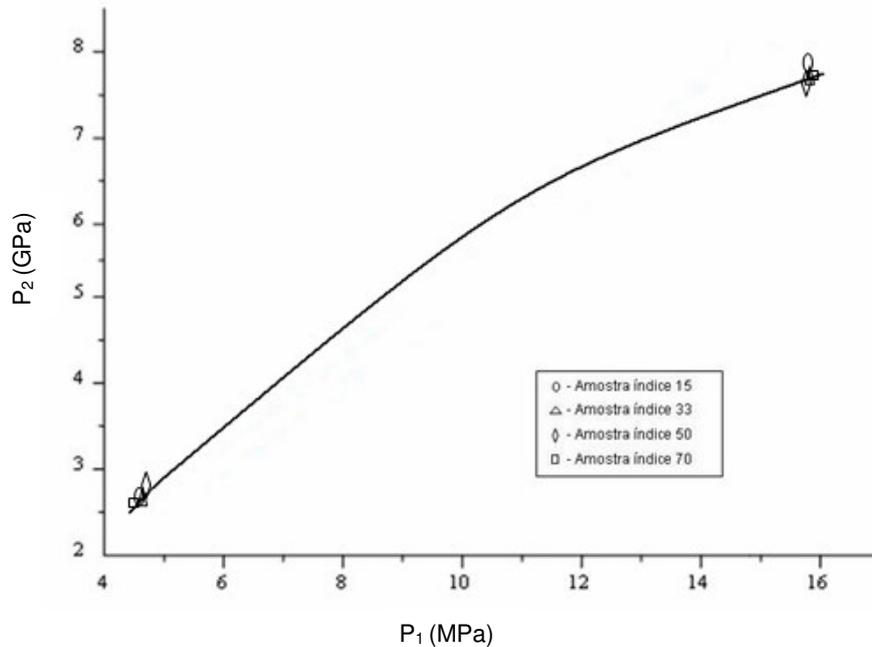
A operação de calibração da pressão foi realizada para quatro diferentes composições de ligas: índices 15, 33, 50 e 70 (tabela 1 – cap. 3). Não foi observada variação significativa independente da composição da liga utilizada. Por isso, na figura 45, é apresentado o gráfico com a curva média obtida nos ensaios. Todas as operações foram realizadas sob temperatura ambiente. O gráfico mostra a dependência entre a pressão no cilindro principal ( $P_1$ ) e a alta pressão no interior da célula reativa ( $P_2$ ) para a prensa de 2500 t.



**Figura 45** – Curva de calibração da pressão para o DAP da prensa de 2500 t.

### 4.3.2 PRENSA DE 630 t

A figura 46 apresenta a curva média obtida na calibração para o DAP da prensa de 630t, utilizada na síntese catalítica de diamantes com catalisadores-solventes metálicos à base de Mg e Ni. Também foram utilizadas quatro composições diferentes de ligas (índices 15, 33, 50 e 70).



**Figura 46** – Curva de calibração da pressão para o DAP da prensa de 630t.

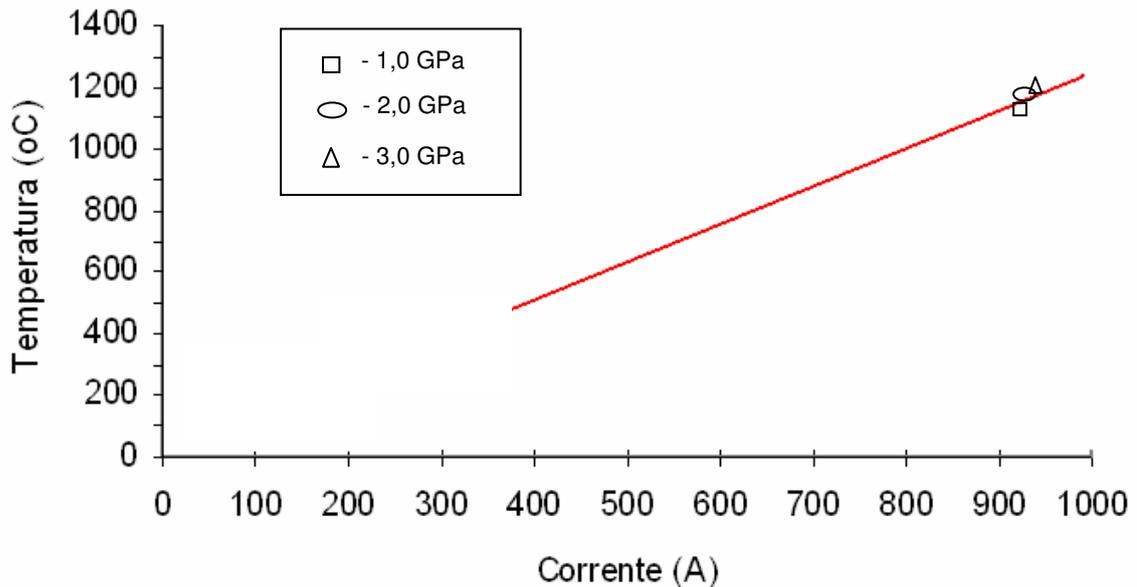
### 4.4 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

A calibração da temperatura na prensa de 2500 t foi realizada com base na observação visual de amostras de cobre (Cu) instaladas na célula reativa. O procedimento utilizado é relatado no capítulo 3 do presente trabalho.



**Figura 47** – Amostra de cobre (Cu) antes e após a fusão.

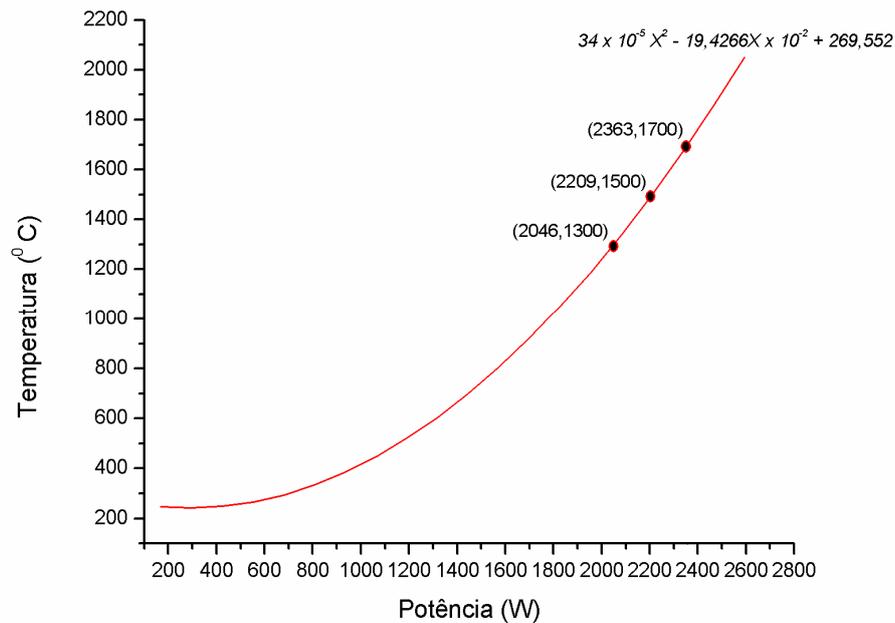
A figura 47 mostra uma amostra de cobre antes e após a fusão. Uma vez identificada (visualmente) a fusão do cobre, com base nos valores de corrente elétrica fornecidos, sob os três níveis de pressão utilizados no processo, foi construído um gráfico de calibração de temperatura para a prensa de 2500 t. A curva média obtida para os três diferentes níveis de pressão (1,0, 2,0 e 3,0 GPa) utilizados é apresentada na figura 48.



**Figura 48** – Curva de calibração da temperatura para o DAP da prensa de 2500 t.

As quatro amostras de cobre, instaladas nas cavidades do forno aquecedor, apresentaram o mesmo aspecto fundido, confirmando uma igual distribuição de temperatura nos locais do forno aquecedor onde foram instaladas as amostras.

Já para a prensa de 630 t, a calibração foi realizada com o auxílio de termopares, segundo procedimento já descrito no capítulo 3. A figura 49 apresenta o gráfico de calibração obtido. A calibração foi feita para pressão de 5,5 GPa. Devido ao tipo de construção adotada para a medição de temperatura no interior da célula reativa, não foi possível ensaios com valores superiores a 5,5 GPa. Entretanto, o tipo de curva obtida sugere que a calibração de temperatura sob pressão de 5,5 GPa também pode ser adotada para outros níveis de pressão.



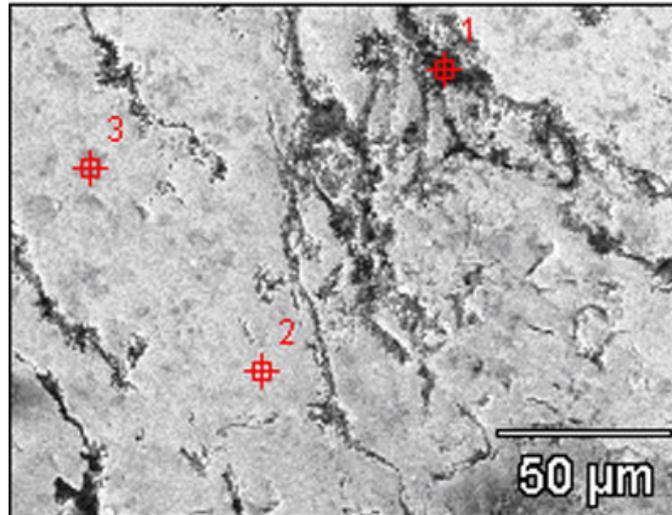
**Figura 49** – Curva de calibração da temperatura para o DAP da prensa de 630 t.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DAS LIGAS USADAS COMO CATALISADORES-SOLVENTES

Com o objetivo de se identificar as fases presentes nas amostras produzidas, foram realizadas análises de raios-X e EDS (conforme cap. 3). Também foram feitas imagens por microscopia óptica e eletrônica (MEV), a fim de se estudar o aspecto micrográfico das ligas.

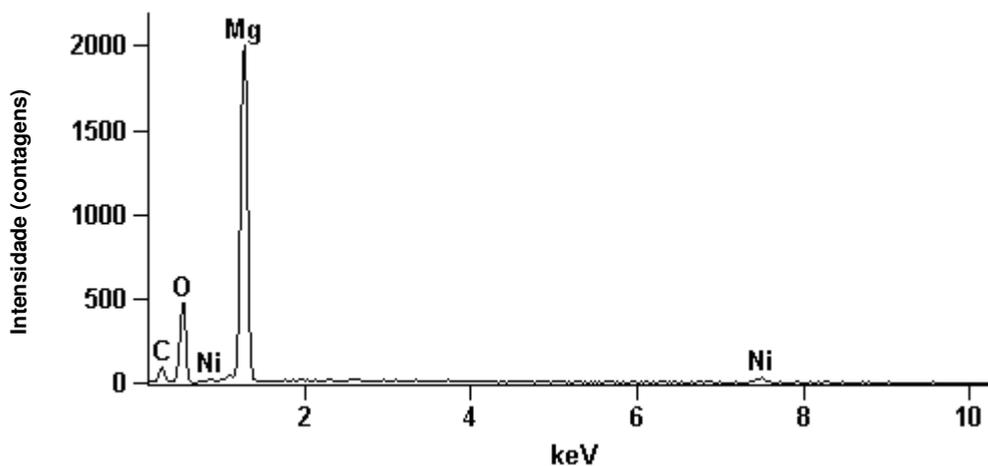
Como foi citado, todas as amostras foram submetidas à temperatura de 1450 °C sob três diferentes níveis de pressão (1,0, 2,0 e 3,0 GPa). Os resultados mostraram que não houve variação no aspecto metalográfico, independente do nível de pressão que tenha sido utilizado. Sendo assim, serão apenas apresentadas as análises para as amostras produzidas sob pressão de 2,0 GPa e temperatura de 1450 °C.

A análise química de microrregiões das amostras foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentadas a seguir pelas figuras 50 a 53. As micrografias de todas as amostras estudadas foram caracterizadas por 2 regiões principais, uma de cor clara (cinza) e outra de cor escura (preta). Por terem apresentado um aspecto metalográfico similar, independente da composição da liga, serão apresentados os resultados de EDS apenas para um tipo de composição, a de índice 23.



**Figura 50** – Micrografia de uma liga 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni com três microrregiões (1, 2 e 3) marcadas para análise por EDS.

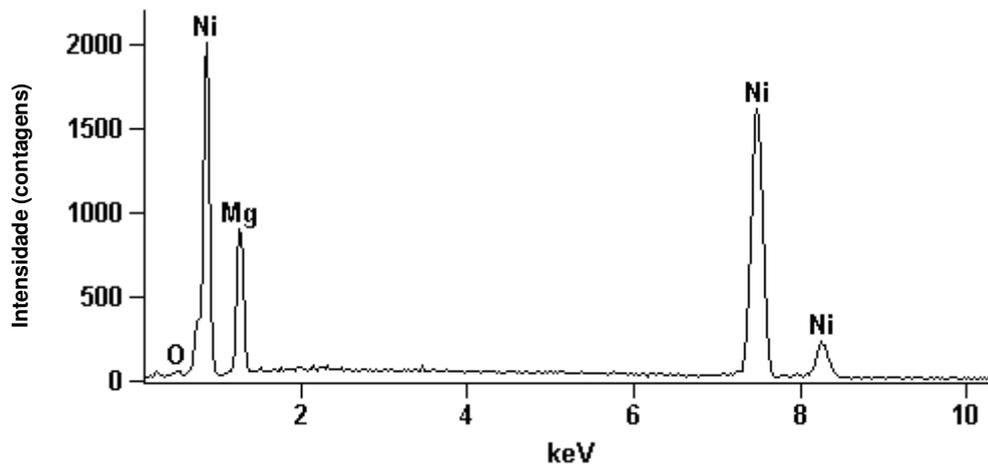
A figura 51 apresenta o espectro de EDS para o ponto 1 (figura 50). O resultado mostra a presença predominante de magnésio e oxigênio e, em menor quantidade, grafite e níquel. Em conjunto com os resultados de raios-X (figura 54) concluiu-se que a presença de oxigênio e magnésio na região 1 deve-se a ela ser constituída basicamente por óxido de magnésio (MgO). O magnésio, provavelmente, interagiu com uma pequena quantidade de oxigênio que deve ter ficado aprisionado no interior da amostra durante o processo de produção da liga.



**Figura 51** – Espectro de EDS para o ponto 1 da figura 50.

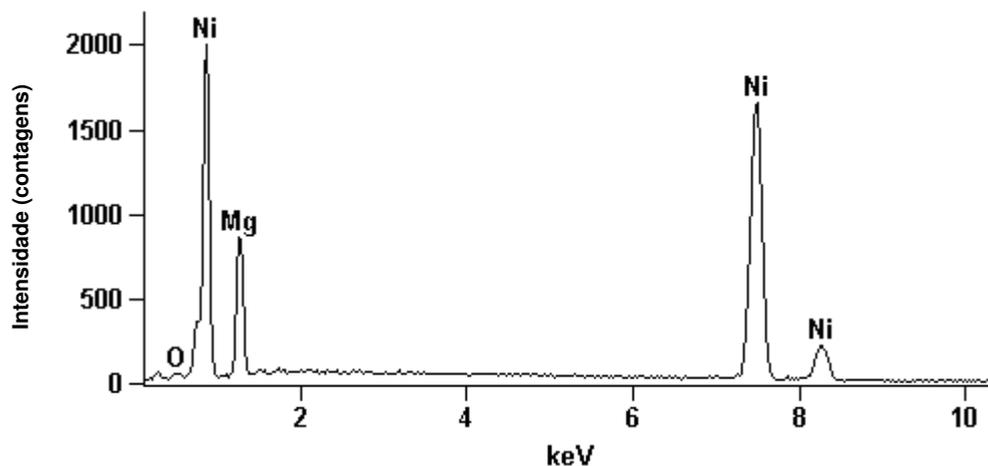
A figura 52 apresenta o espectro de EDS para o ponto 2 (figura 50). A análise do gráfico permite concluir que esta região (cor cinza) é, predominantemente, composta de Mg e Ni, possivelmente tratando-se da fase

MgNi<sub>2</sub>, já que seus resultados de raios-X (figura 54) acusam a presença desta fase. Já era esperada uma maior quantidade de níquel, pois a referida amostra é composta por 0,23 % at. de Mg e 0,77 % at. de Ni. É importante observar que a fase Mg<sub>2</sub>Ni também poderia ter sido encontrada, dependendo do tipo de liga, ou seja, da composição da amostra.



**Figura 52** – Espectro de EDS para o ponto 2 da figura 50.

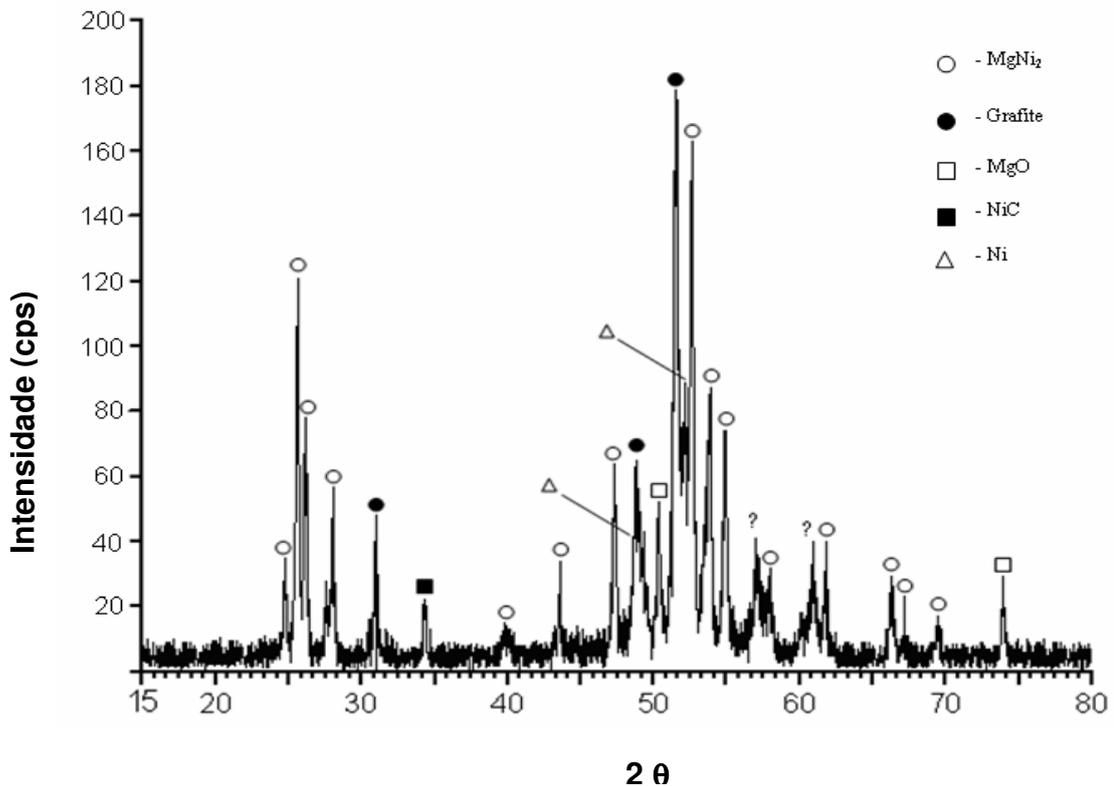
A figura 53 apresenta o espectro de EDS para o ponto 3 (figura 50), o qual representa uma microrregião de coloração intermediária, ou seja, uma coloração um pouco mais escura comparada à apresentada no ponto 2. Os resultados foram os mesmos obtidos para o ponto 2, sugerindo se tratar da mesma região, mesma fase.



**Figura 53** – Espectro de EDS do ponto 3 da figura 50.

As análises micrográficas e de raios-X, para alguns tipos de amostras, apresentaram os mesmos resultados. Sendo assim, elas serão mostradas em grupos.

#### 4.5.1 AMOSTRAS DE ÍNDICES 15 E 23



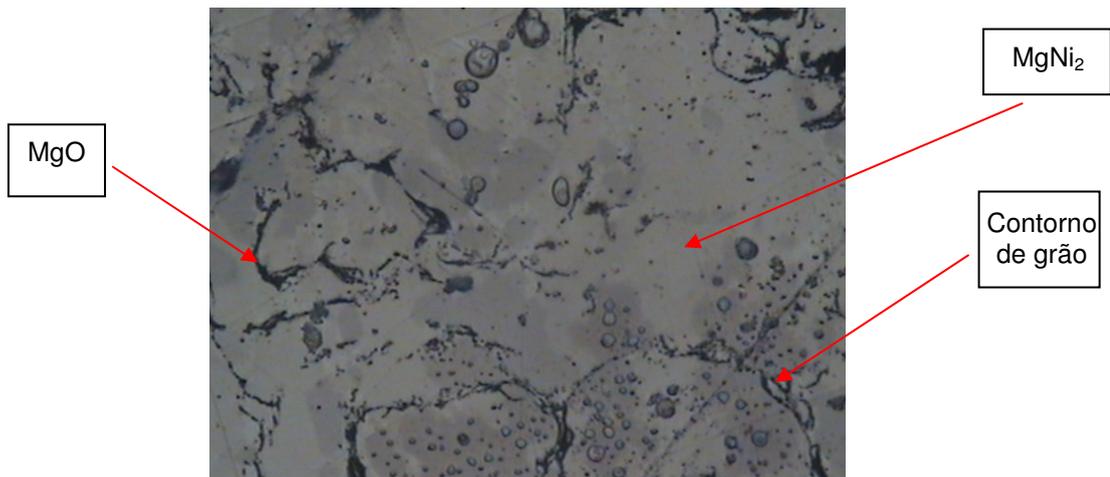
**Figura 54** – Difratograma típico das amostras de índices 15 e 23.

A figura 54 apresenta um difratograma típico para essas amostras, acusando a presença das fases  $MgNi_2$ ,  $MgO$ ,  $NiC$ , grafite e  $Ni$  puro.

Comparando-se o resultado com o diagrama de fases  $Mg-Ni$  sob pressão atmosférica (cap. 2), pode-se observar que foi obtida a fase  $MgNi_2$ , e possivelmente, a fase  $\alpha$ , sendo esta última devido à presença de  $Ni$  puro. Isso prova a eficácia do novo método de produção de ligas à base de  $Mg$  e  $Ni$ . A presença do  $MgO$  deve-se à interação do pó de magnésio com o oxigênio remanescente aprisionado no interior da célula reativa durante o processo de produção da liga, ou até mesmo devido à interação da mistura reativa com ar ao final do processo quando a pressão é reduzida a 1 atm. Os picos referentes ao carbono evidenciam que, durante o aquecimento, a grafite, constituinte do forno aquecedor, se difundiu para o interior da amostra, além da limpeza da liga após sua produção não ter alcançado 100 % de eficácia. O carbeto de níquel ( $NiC$ ) deve-se à interação deste metal com a grafite do forno aquecedor. A presença de níquel puro pode ter surgido, também, devido a uma possível deficiência na mistura dos pós de  $Mg$  e  $Ni$  ou até mesmo à oxidação do magnésio, em determinadas regiões da amostra ter ocasionado escassez de

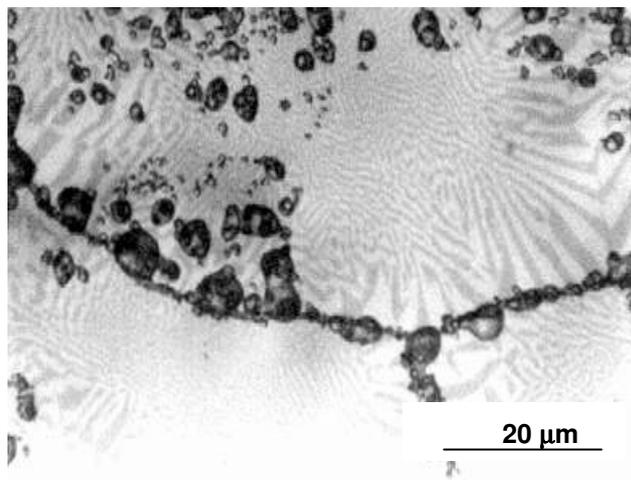
magnésio, e feito com que prevalecesse apenas Ni puro. Isto prova que o processo de oxidação do magnésio é mais favorável do que sua reação com o níquel.

A micrografia típica para essas amostras (figura 55) é caracterizada por uma região heterogênea. Podem ser observados contornos de grão, inclusões isoladas que foram identificadas como óxido de magnésio (MgO) e uma região contínua à base da liga  $MgNi_2$ . Não foi identificada, por EDS, a presença do NiC.



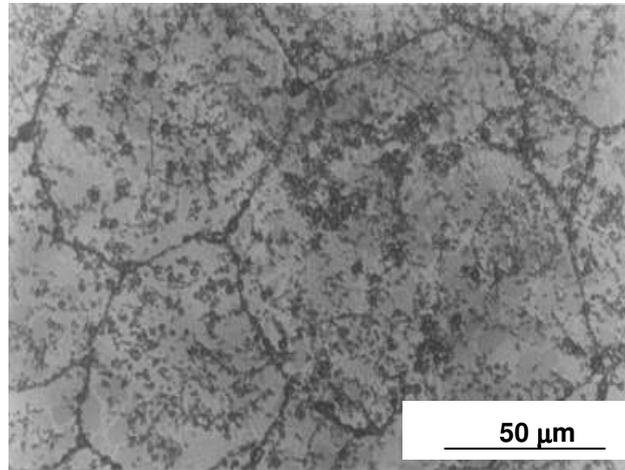
**Figura 55** – Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23 em 400X de aumento.

Outra micrografia (figura 56) revelou grãos com aparência característica de bicristalitos de fase eutética, quando simultaneamente cristalizam-se as duas fases, apresentando um complexo sistema de ramificações.



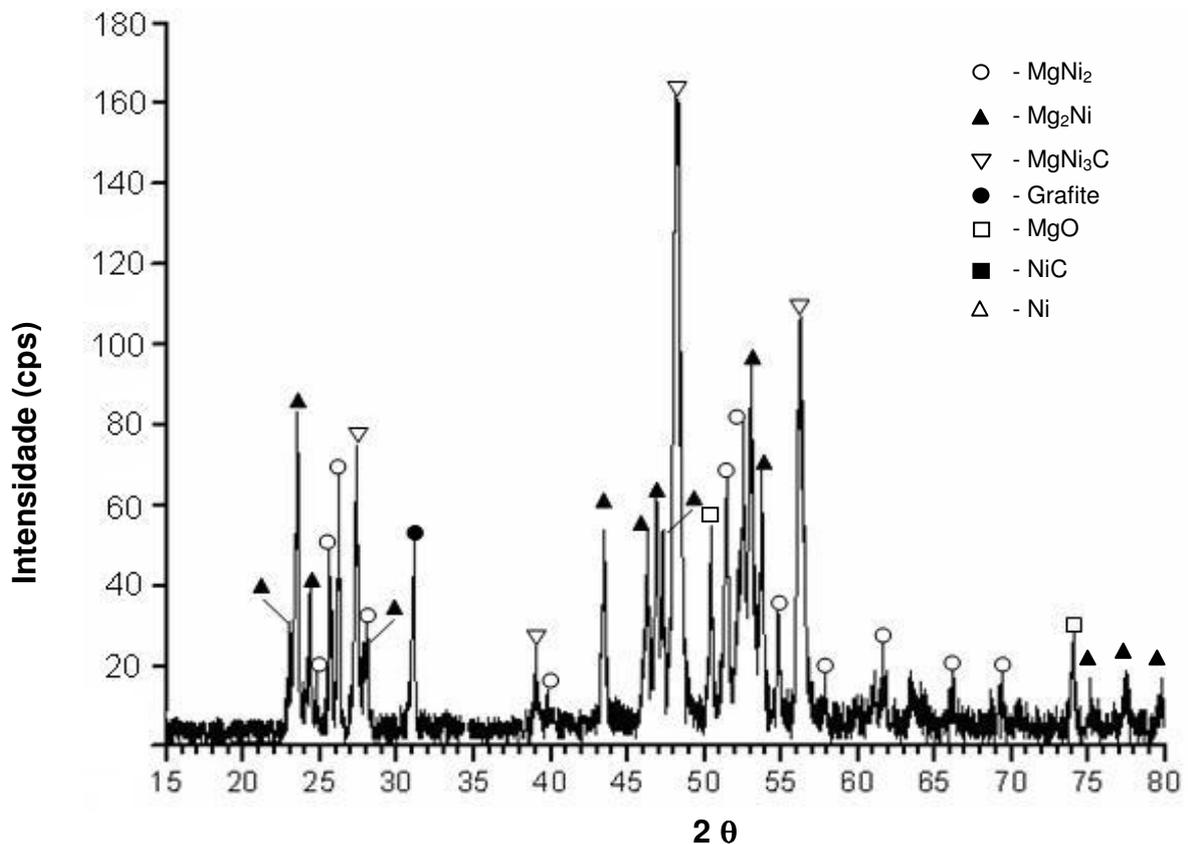
**Figura 56** – Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23.

A Figura 57 apresenta a micrografia de uma amostra após o ataque químico na superfície polida, revelando claramente os contornos de grão. A estrutura homogênea confirma a formação de um sistema não balanceado, originado de um resfriamento muito rápido imposto sobre a amostra.



**Figura 57** – Micrografia típica para amostras de índices 15 e 23. Atacada quimicamente.

#### 4.5.2 AMOSTRA DE ÍNDICE 33



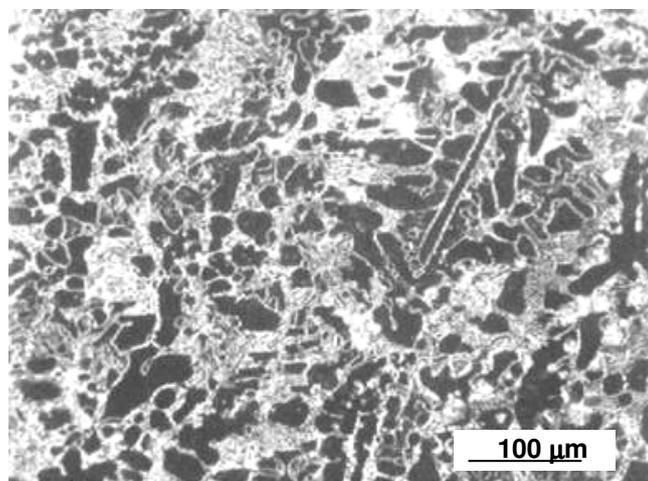
**Figura 58** – Difratograma da amostra de índice 33.

O difratograma da amostra 33 (figura 58) mostra a presença de  $\text{MgNi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{MgNi}_3\text{C}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiC}$ , grafite e  $\text{Ni}$  puro. A presença da fase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ , apesar de não esperada de acordo com o diagrama de fases do sistema  $\text{Mg-Ni}$  sob pressão atmosférica, pode ter ocorrido devido à influência da alta pressão à qual foi submetido o processo. A presença dos demais constituintes deve-se aos mesmos motivos já relatados para o difratograma da figura 54. Foi observada, também, a presença de um novo carbeto, o  $\text{MgNi}_3\text{C}$ .

A figura 59 apresenta uma micrografia caracterizada por regiões de  $\text{MgO}$  e regiões à base de  $\text{Mg}$  e  $\text{Ni}$ , possivelmente  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  e  $\text{MgNi}_2$ . Ainda é possível observar, para essa composição, a presença de contornos de grão. Também é visível um maior número de regiões contendo  $\text{MgO}$  quando comparada com as amostras de índices 15 e 23.



**Figura 59** – Micrografia típica para uma amostra de índice 33 em 400X de aumento.

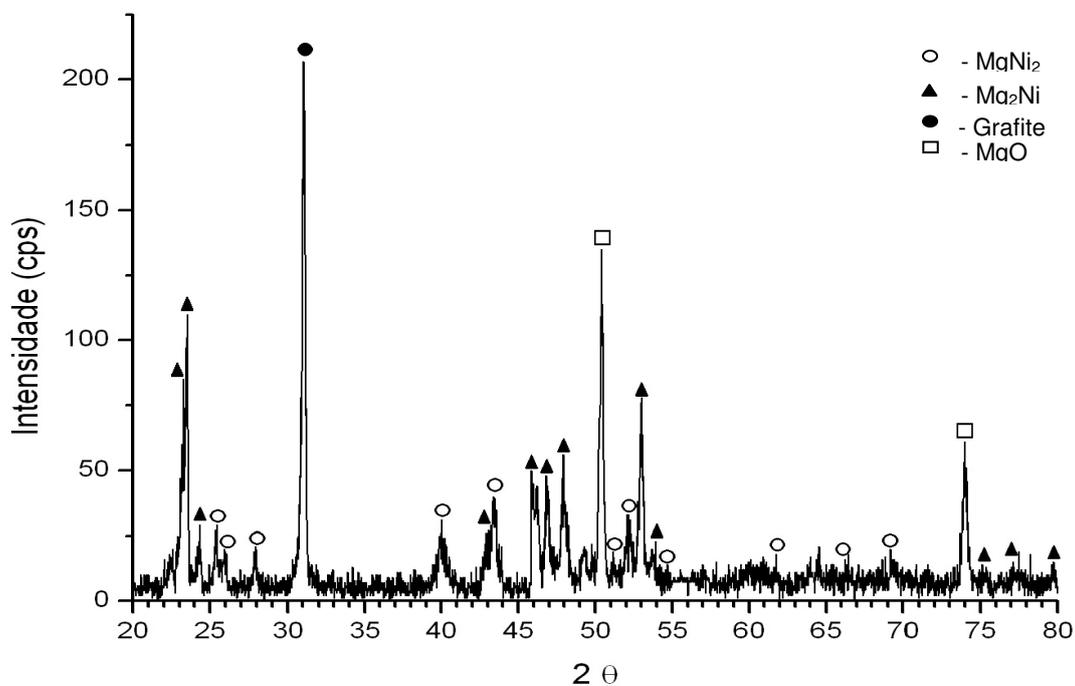


**Figura 60** – Micrografia típica para uma amostra de índice 33.

Uma outra micrografia (figura 60) para uma região diferente da mesma amostra, mostra a presença de dendritas, confirmando a ocorrência de uma cristalização mais rápida do que os processos de difusão.

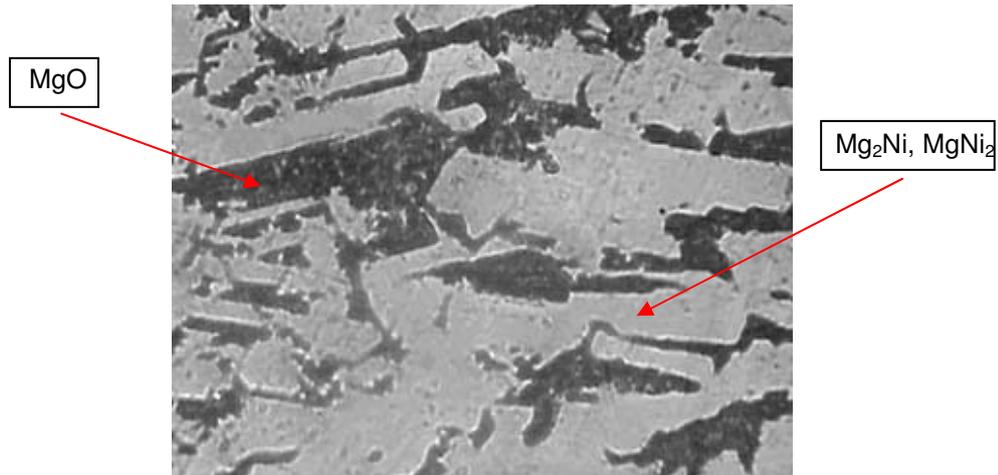
#### 4.5.3 AMOSTRAS DE ÍNDICES 40, 50 E 66

O difratograma típico para essas amostras é apresentado na figura 61. Foi observada para essas composições, a presença de  $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$ , grafite e  $MgO$ . As fases intermetálicas encontradas conferem com o diagrama de fases do sistema Mg-Ni sob pressão atmosférica. A presença de grafite e óxido de magnésio se deve aos motivos já relatados.



**Figura 61** – Difratograma típico das amostras de índices 40, 50 e 66.

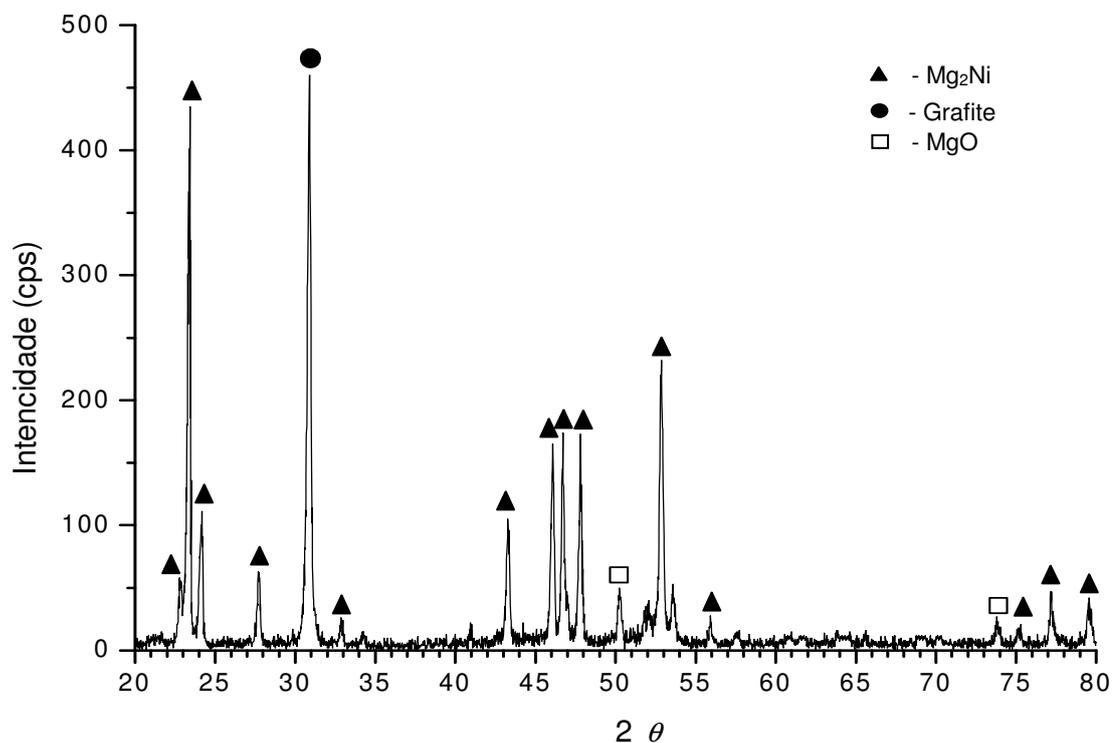
A figura 62 apresenta regiões de morfologia irregulares (cor escura) constituídas de óxido de magnésio e uma região clara composta pelas ligas  $Mg_2Ni$  e  $MgNi_2$ . A ausência de contornos de grão e a presença de regiões dendríticas revelam que, provavelmente, o mecanismo de cristalização superou o mecanismo de difusão durante a solidificação da liga.



**Figura 62** – Micrografia típica para amostras de índices 40, 50 e 66 em 400X de aumento.

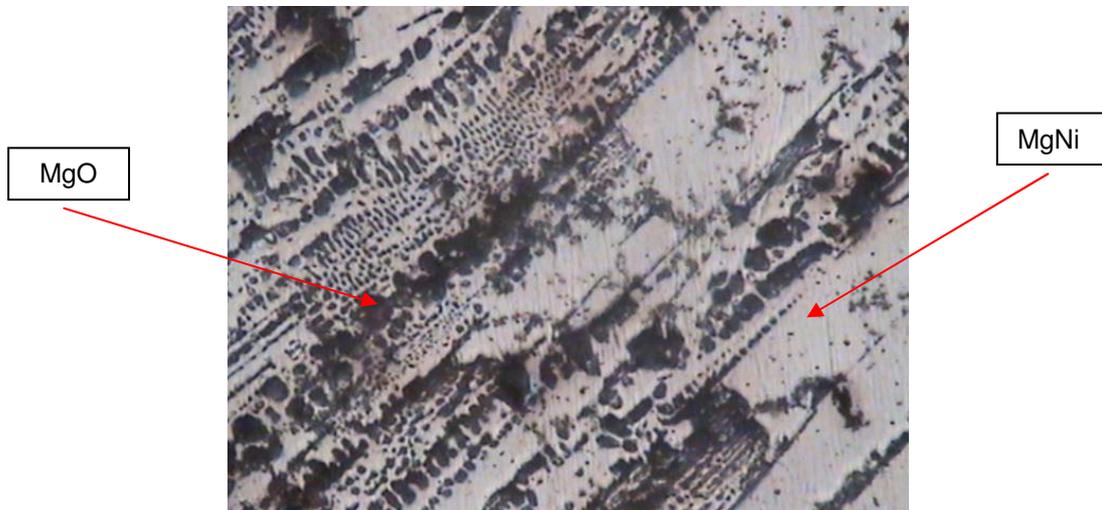
#### 4.5.4 AMOSTRAS DE ÍNDICES 70 E 88

A figura 63 apresenta o difratograma para essas amostras. De acordo com o diagrama de fases do sistema Mg-Ni, foi encontrada a fase  $Mg_2Ni$ . Também era esperada a fase  $\beta$ , mas o Mg não foi encontrado na forma pura, apenas o composto MgO. Isto ocorreu, possivelmente, devido à alta afinidade desse metal pelo oxigênio.



**Figura 63** – Difratograma típico das amostras de índices 70 e 88.

A figura 64 apresenta uma micrografia com grande quantidade de óxido de magnésio (região escura). Tal aspecto metalográfico foi observado em todas as ligas com alto teor de óxido de magnésio, amostras de índices 70 e 88.



**Figura 64** – Micrografia típica para amostras de índices 70 e 88 em 400X de aumento.

Os resultados metalográficos mostraram que quanto maior o teor de Mg na liga, maior a presença das microrregiões contendo MgO. Isto pode ter ocorrido devido à maior quantidade de magnésio interagindo com o oxigênio remanescente retido no interior da célula reativa durante o processo de produção da liga. A formação de MgO provando a existência de oxigênio dentro da célula reativa evidencia a necessidade de vácuo no processo quando se deseja a produção de ligas completamente isentas de óxidos.

Apesar de esperado, não foi encontrado hidróxido de magnésio ( $Mg(OH_2)$ ) nas amostras das ligas produzidas. A ausência pode estar relacionada à falta de vapor de água dentro da célula reativa ou até mesmo devido à corrente elétrica ter sido desligada antes do descarregamento do DAP, impedindo o contato do material fundido com o ar atmosférico.

Como previsto, o composto  $Mg_2NiH_4$  também não foi produzido, devido aos altos parâmetros de pressão e temperatura do processo quando comparados aos de formação do composto, que, segundo Kejun *et al.* (1999), é de 20,7 bar e 325 °C.

Depois de estudadas, as ligas produzidas foram, então, aplicadas à síntese de diamantes. Todas as amostras apresentadas na tabela 1 foram utilizadas no processo como catalisador-solventes.

#### 4.6 SÍNTESE DE DIAMANTES UTILIZANDO O SISTEMA Mg-Ni-C

Foi construída a tabela 2 com o objetivo de se controlar os resultados dos diferentes experimentos.

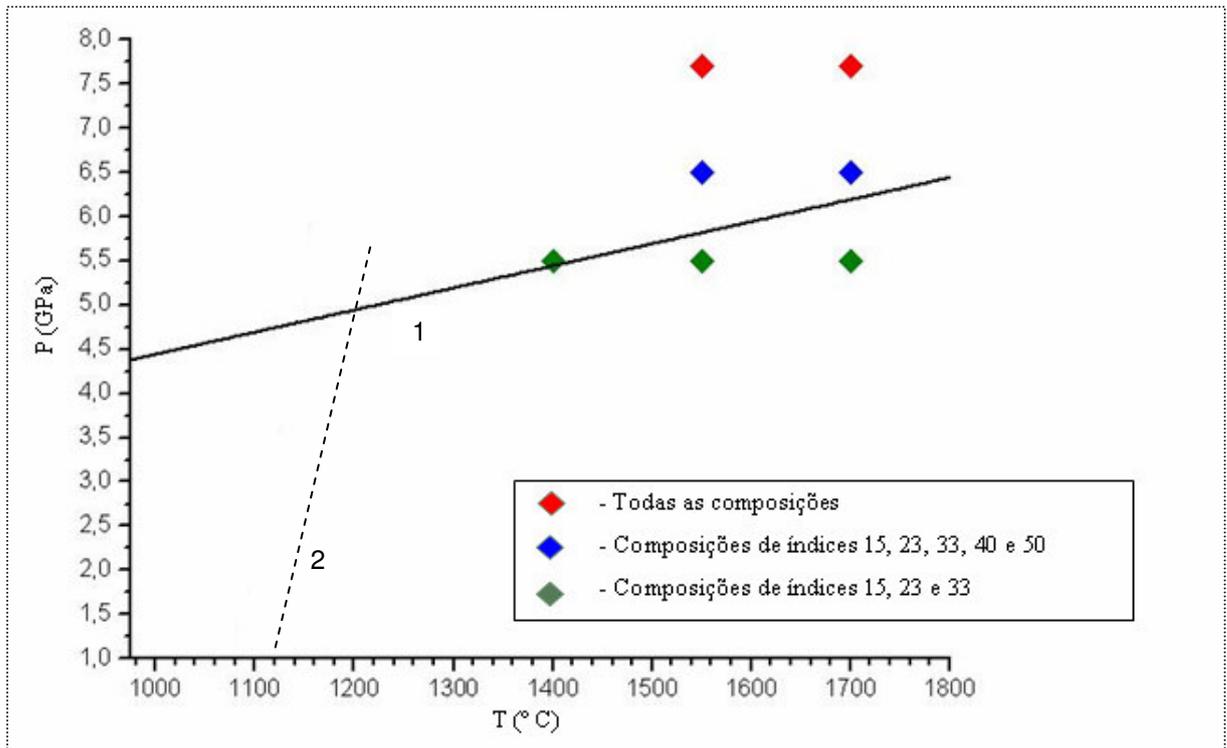
**Tabela 2** – Ensaio de síntese realizados sob diferentes parâmetros de pressão e temperatura utilizando as oito composições de ligas apresentadas na tabela 1 (cap. 3), onde: P – pressão em GPa; T – temperatura em °C.

P	T	Misturas reativas utilizando amostras de (índices)																
		(15)		(23)		(33)		(40)		(50)		(66)		(70)		(88)		
		Produção alcançada: sim (S) ou não (N)																
		S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
7,7	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
6,5	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N
5,5	1700	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1550	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1400	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	
	1250	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N	S	N

Os resultados apresentados mostram que, independente dos parâmetros de pressão e das composições utilizadas, nenhum sucesso foi alcançado para a temperatura de 1250 °C. Entretanto, para a pressão de 7,7 GPa e temperaturas a partir de 1550 °C, foi observada a presença de diamantes em todas as amostras. A síntese sob menores níveis de pressão (5,5 GPa) ocorreu para as composições de 15, 23 e 33 %at. de magnésio. Observou-se que o aumento da porcentagem de magnésio na liga acarreta a exigência de maiores níveis de pressão para que a síntese ocorra. Também foi notado que a adição de níquel ao sistema acarretou

menores valores de temperatura (1550 °C) quando comparados aos do sistema Mg-C, que exige para pressão de 7,7 GPa, temperaturas da ordem de 1700 °C (Novikov, 1999). A adição de Ni também possibilitou a produção de diamantes, utilizando magnésio como catalisador-solvente, sob menores parâmetros de pressão (5,5 GPa).

Na figura 65 é apresentado o diagrama de equilíbrio do carbono, mostrando os pontos experimentais comparados à linha de equilíbrio de Bundy, 1995.



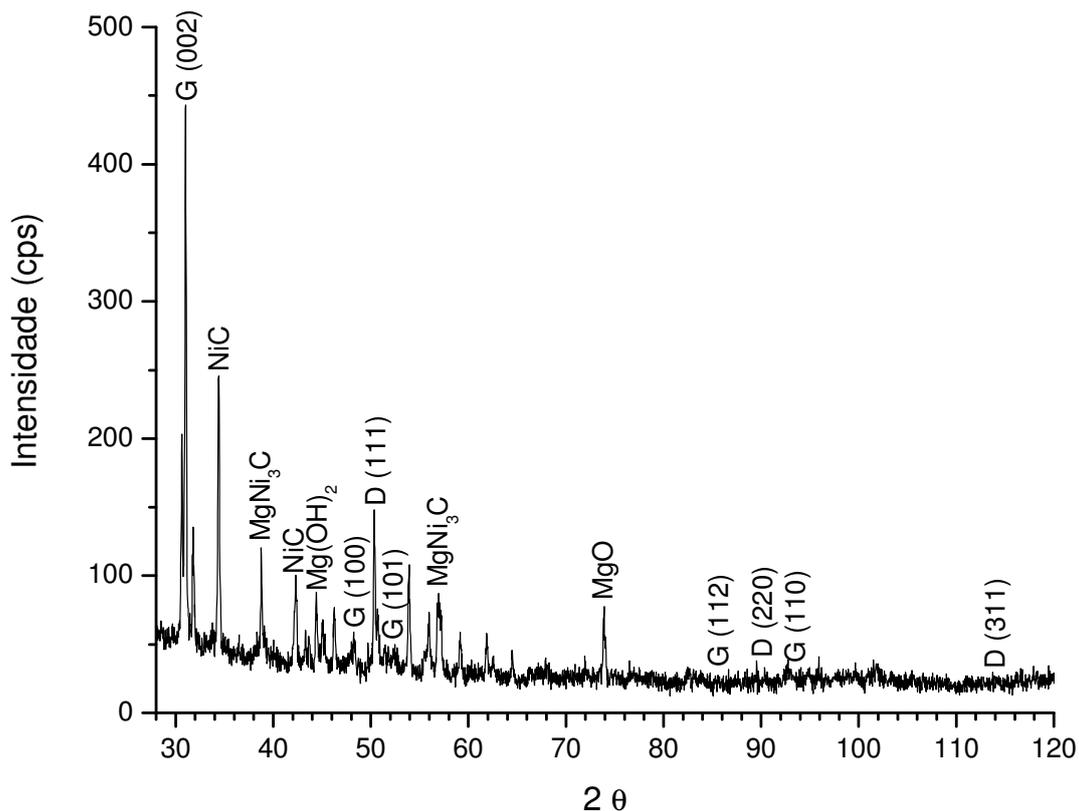
**Figura 65** – Diagrama de equilíbrio do carbono mostrando os pontos experimentais comparados à linha de equilíbrio grafite - diamante: 1 – Linha de equilíbrio (Bundy, 1995); 2 – Linha eutética Mg-Ni (hipotética).

O gráfico mostra os diferentes pontos onde a síntese foi obtida. É importante observar que a linha de fusão do Mg-Ni apresentada é hipotética, pois é de conhecimento que, para cada composição de liga catalisador-solvente existe um ponto de fusão característico.

O fato de se obter diamantes na região de estabilidade termodinâmica da grafite pode ser explicado com base na incerteza da posição da linha de equilíbrio, conforme já notado por Skury (2001) e apresentado na revisão bibliográfica do presente trabalho.

#### 4.7 ANÁLISES DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE SÍNTESE

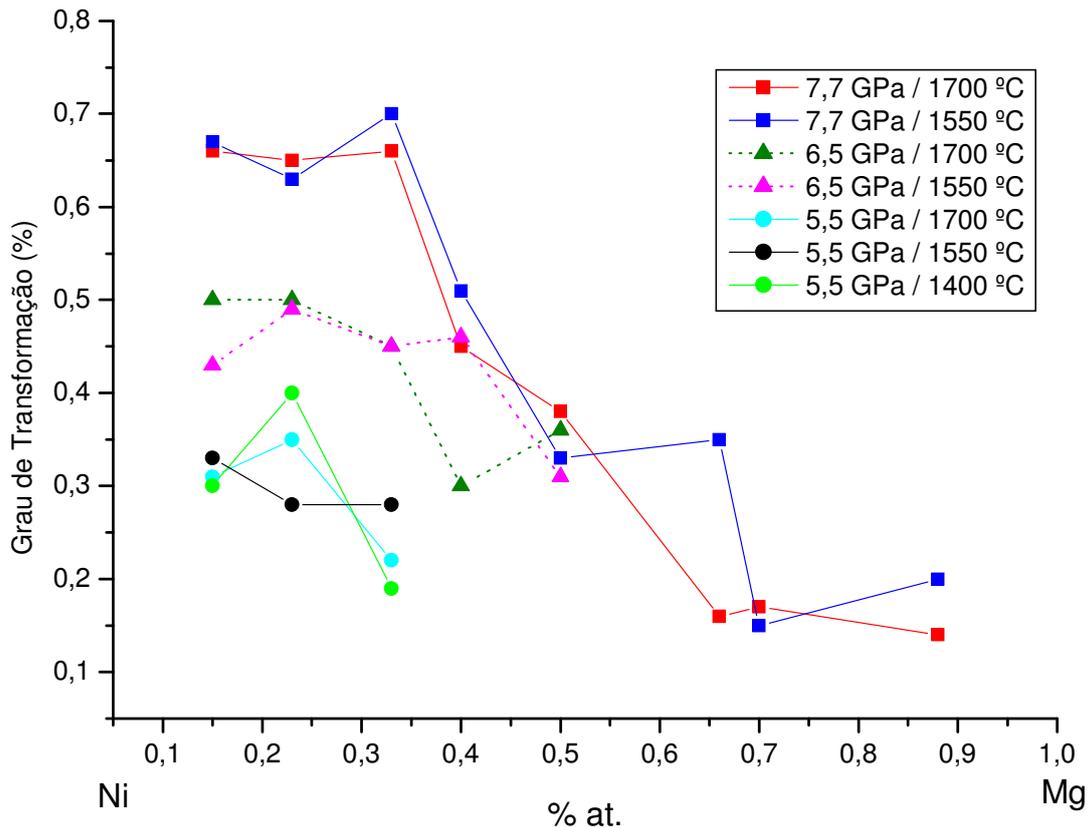
Os difratogramas obtidos para as amostras após a síntese de diamantes apresentaram resultados bastante próximos, ocorrendo variações apenas nas intensidades dos picos referentes à grafite e ao diamante. A título de exemplo, a figura 66 apresenta o resultado de uma das amostras obtidas após o processo de síntese.



**Figura 66** – Difratograma de raios-X representativo das amostras após processo de síntese.

Além de diamante e grafite, a figura 66 mostra a presença de NiC, MgNi<sub>3</sub>C, MgO e Mg(OH)<sub>2</sub>. A formação das fases MgO e Mg(OH)<sub>2</sub>, provavelmente, ocorreu após o processo de produção dos diamantes, quando acontece a trituração do aglomerado, permitindo o contato entre o sistema diamante-grafite-liga, o oxigênio e o vapor contido no ar, constituindo, assim, nas condições favoráveis para a formação do óxido e hidróxido de magnésio. Este mesmo comportamento é observado na síntese utilizando o sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1700 °C. Para este sistema, a formação dos cristais ocorre a partir da formação de





**Figura 67** – Dependência do grau de transformação em função da porcentagem de Mg e Ni no sistema Mg-Ni-C para diferentes níveis de pressão e temperatura.

A partir da análise da tabela 3 e da figura 67, nota-se que, para os mesmos valores de pressão e temperatura, a composição do catalisador-solvente Mg-Ni influenciou no rendimento do processo de síntese de diamantes, sendo os melhores resultados obtidos com baixas porcentagens de Mg, ou seja, abaixo de 0,4 % at. Mg.

Os maiores rendimentos foram atingidos para pressão de 7,7 GPa e temperaturas de 1550 e 1700 °C, apresentando resultados muito próximos. Sendo assim, a realização da síntese de diamantes sob menor valor de temperatura (1550 °C) resulta numa maior economia de energia, além de aumentar a vida útil dos dispositivos. Foi provado, mais uma vez, o sucesso da utilização de Ni como catalisador-solvente, uma vez que o sistema Mg-C exige para o mesmo nível de pressão, temperaturas da ordem de 1700 °C (Novikov, 1999).

Também foi notado que, para uma mesma composição, menores valores de pressão e temperatura resultam em menor produtividade, evidenciando a influência dos níveis de pressão e temperatura sobre o processo, conforme já notado por

Singhal e Kanda (1995). Já para uma mesma temperatura e mesma composição, o aumento de pressão resultou num aumento de produtividade.

Comparando-se os resultados com a figura 65, nota-se que os maiores rendimentos foram atingidos na região de estabilidade termodinâmica do diamante, ou seja, acima da linha de equilíbrio.

Entretanto, de acordo com a tabela 3 e a figura 67, o rendimento não seguiu uma tendência coerente. Este comportamento evidencia a complexidade do processo e indica a existência de diferentes mecanismos de síntese, os quais dependem não somente dos parâmetros de pressão e temperatura e composição da liga catalisador-solvente, mas também de outras condições, tais como o molhamento da grafite pelo metal fundido, supersaturação da solução, distribuição de pressão e temperatura dentro da célula reativa e outras.

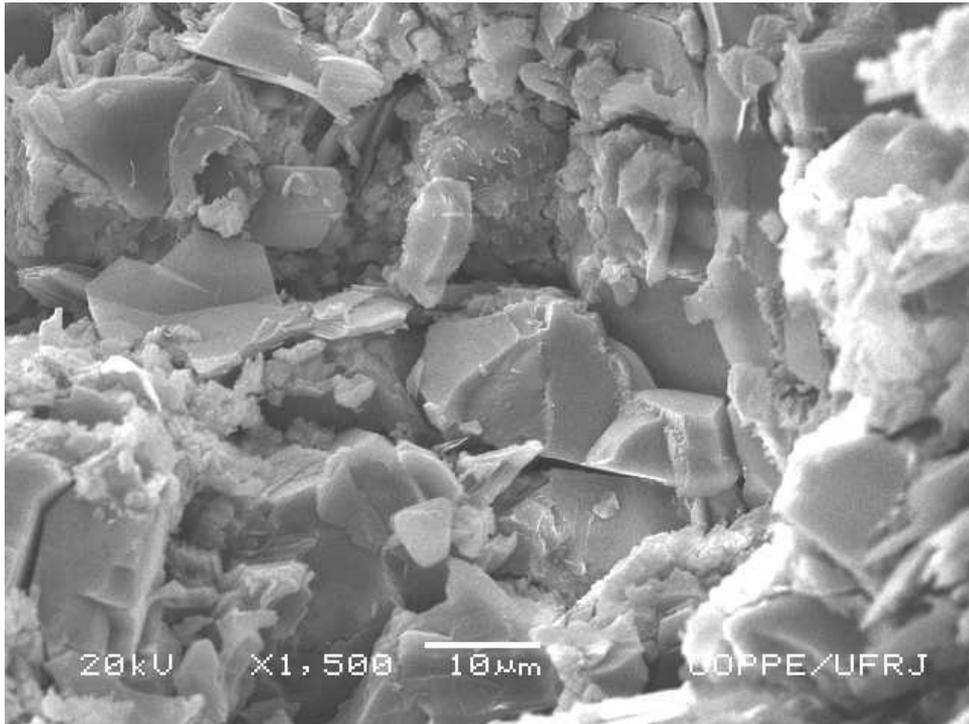
Uma outra explicação pode ser dada em função da densidade da mistura reativa. De acordo com Skury *et al.* (2003), a densidade da mistura reativa influencia de forma marcante o rendimento do processo de síntese de diamantes. A variação de densidade foi observada em todos os diferentes tipos de composição utilizados. Isto se deve a diferença de densidade entre o Mg ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) e o Ni ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ).

## 4.9 ANÁLISES DOS CRISTAIS DE DIAMANTES OBTIDOS

Foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de varredura e análise por EDS a fim de se estudar a influência das diferentes composições de ligas, usadas como catalisadores-solventes no processo de síntese de diamantes. Todos os resultados apresentados são para ensaios sob 7,7 GPa e 1550 °C, os quais apresentaram maior rendimento de cristais produzidos.

### 4.9.1 AMOSTRA DE ÍNDICE 15

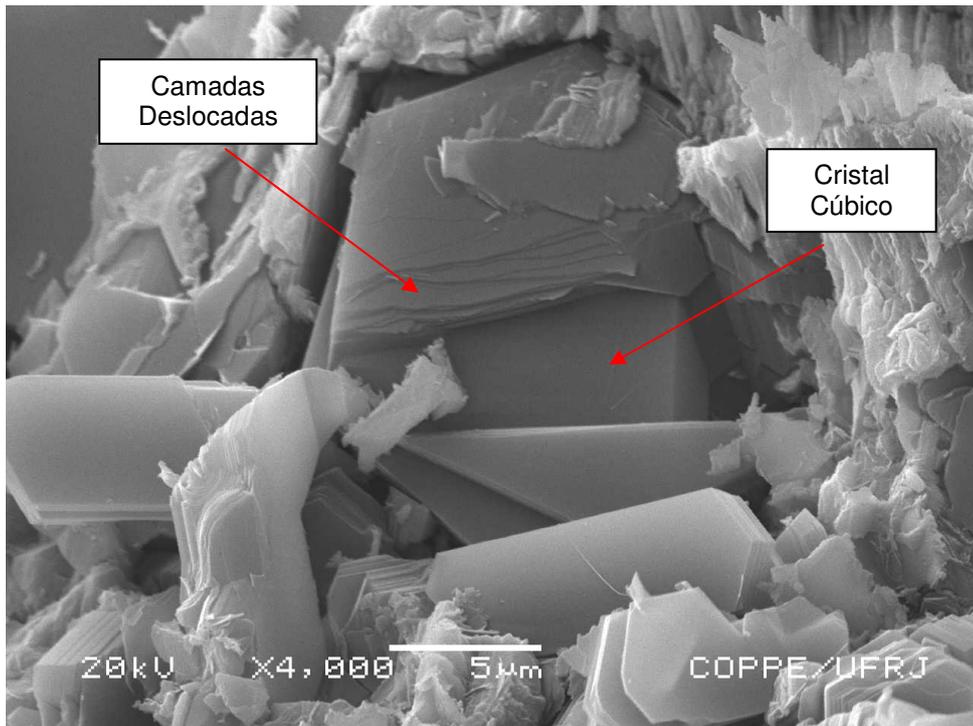
A figura 68 apresenta uma síntese caracterizada pela presença de cristais de diamantes com morfologias irregulares, possivelmente ocasionadas por uma alta taxa de crescimento dos cristais, como já defendido por Sunagawa (1990).



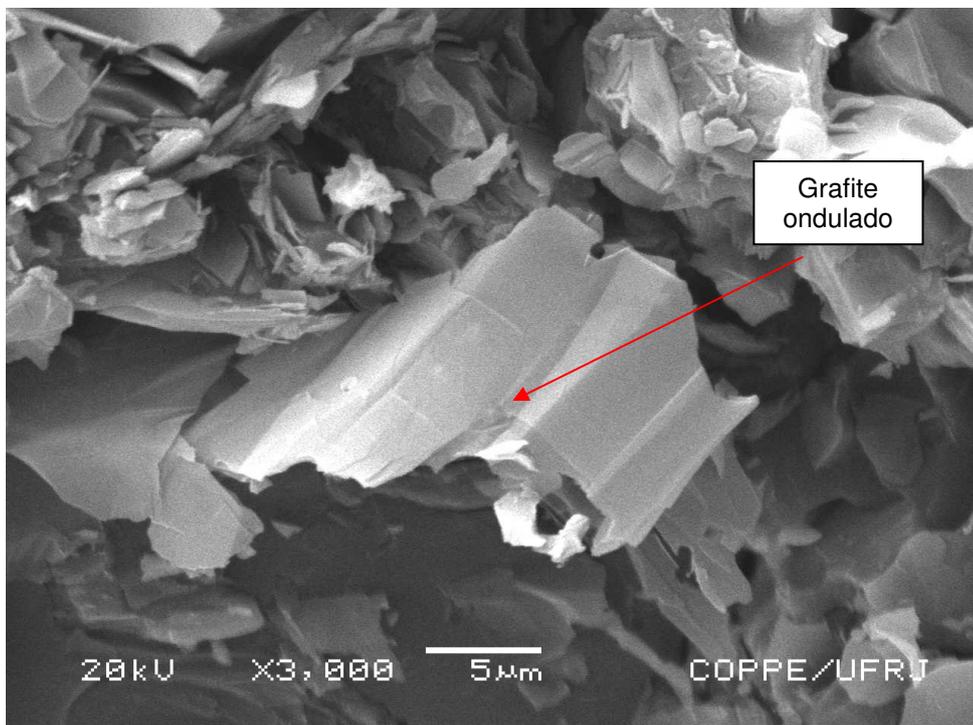
**Figura 68** – Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

Mesmo apresentando regiões bastante heterogêneas, na figura 69 é possível observar, para a mesma amostra sob um maior aumento, um cristal de diamante com morfologia cúbica, confirmando a participação do Mg no processo de síntese (Shulzhenko, 1988). Também é notada, sobre uma das faces do cristal, a presença de camadas deslocadas, umas em relação as outras, confirmando a teoria apresentada por Riter (1970) sobre o mecanismo de transformação da grafite em diamante. Riter defendeu a hipótese de que a grafite se transforma em diamante graças à ação das altas pressões, que, segundo ele, causam transformações no estado inicial da grafite por causa do cisalhamento, flexão longitudinal e ondulação das camadas de grafite.

Outra evidência da presença do mecanismo citado é apresentada na figura 70, onde é mostrado uma grafite com forma ondulada.



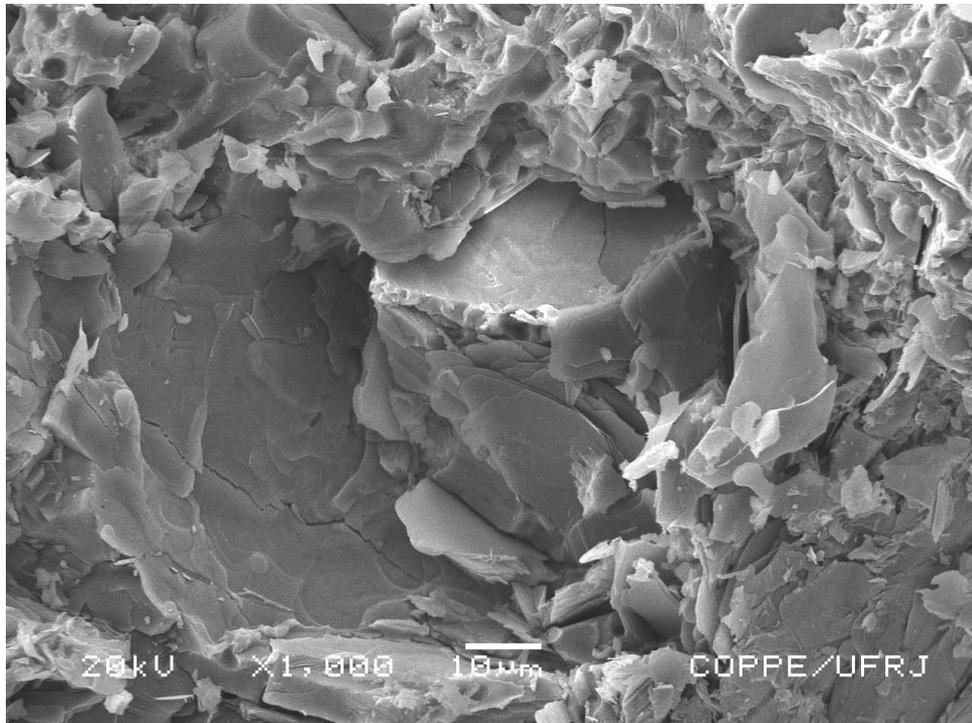
**Figura 69** – Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



**Figura 70** – Micrografia da amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

#### 4.9.2 AMOSTRA DE ÍNDICE 23

A figura 71 apresenta um cristal de diamante com morfologia cúbica, típica de diamantes obtidos na presença de magnésio.

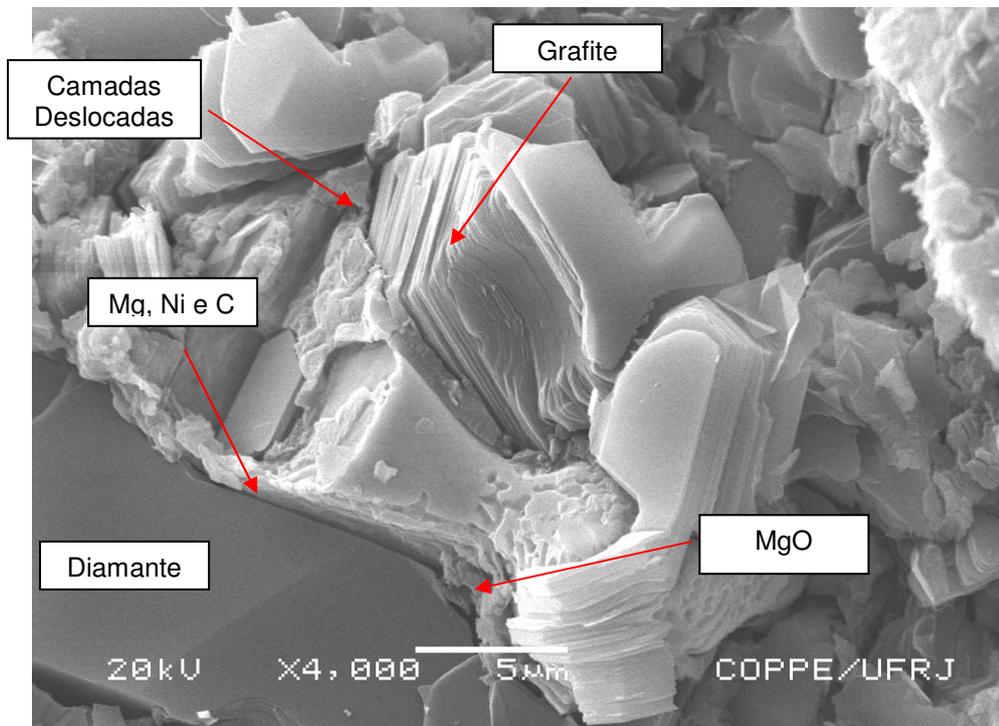


**Figura 71** – Micrografia da amostra 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

Ainda para a mesma amostra, é apresentada uma região (figura 72) caracterizada pela presença de uma fronteira entre o cristal de diamante e uma estrutura que, provavelmente, trata-se de recristalização da grafite. Foi realizada, então, análise por EDS a fim de identificar os constituintes próximos ao cristal. Os resultados também são apresentados na figura.

Também foi identificada para a amostra de composição 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni a presença de camadas de grafite deslocadas por cisalhamento, um dos mecanismos responsáveis pelo processo de grafitação, ou seja, transformação da grafite em diamante. Os resultados de EDS mostraram duas regiões compostas predominantemente por grafite. A conclusão da região formada por diamante foi feita levando-se em consideração a morfologia existente. Na fronteira do cristal, foi identificada a presença de Mg, Ni e grafite, possivelmente tratando-se de uma região composta pela liga metálica, carbetos de magnésio e níquel e até mesmo grafite

puro já recristalizado. Provavelmente, não houve tempo suficiente para a transformação da grafite em diamante.

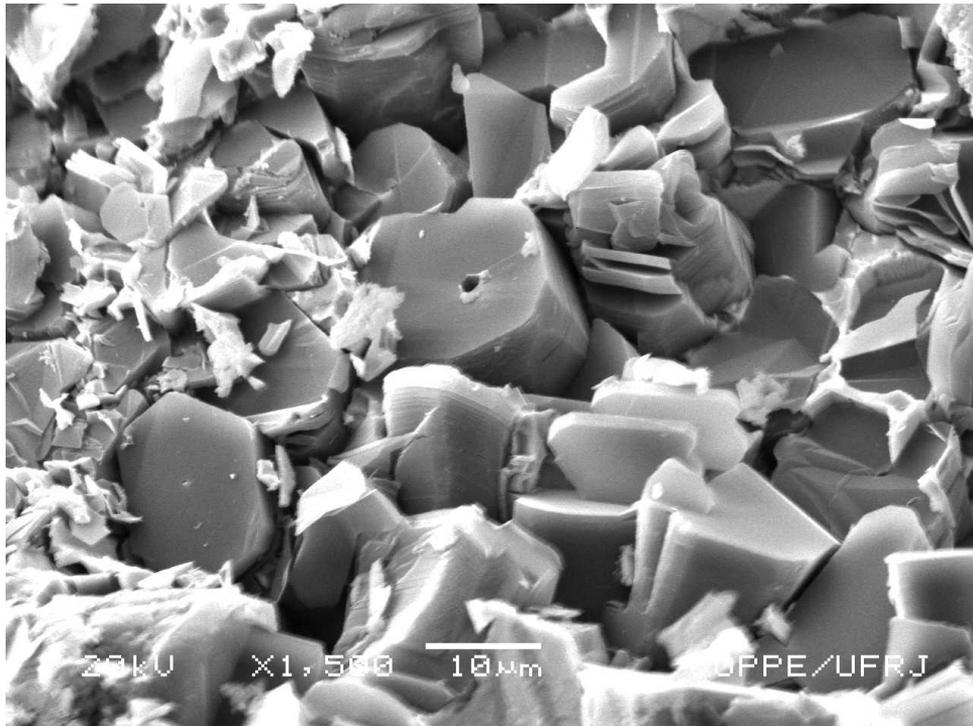


**Figura 72** – Micrografia da amostra 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

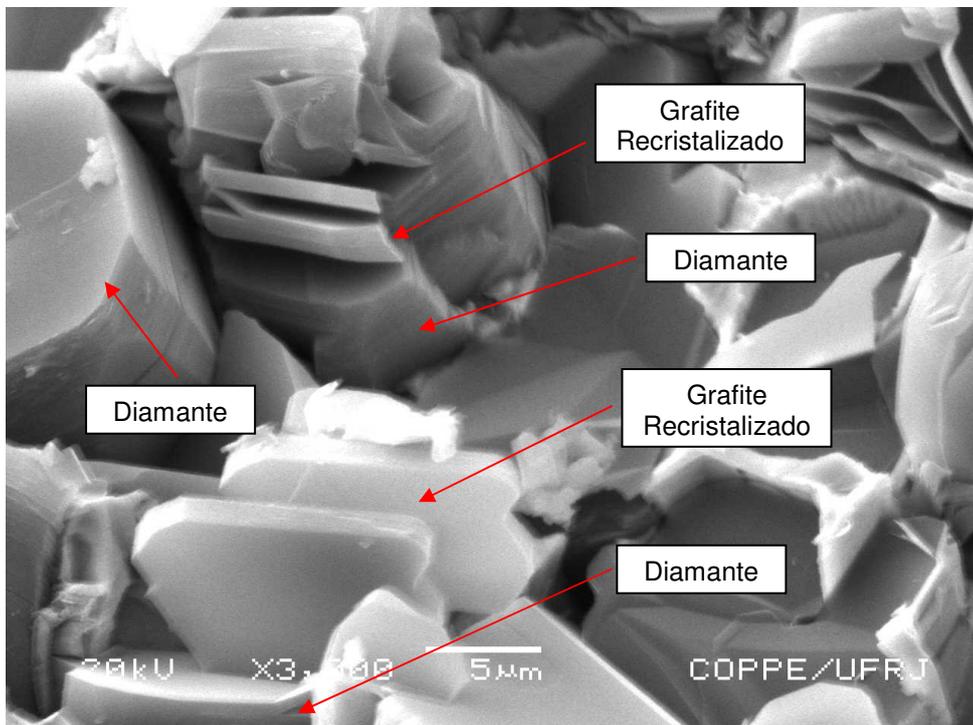
#### 4.9.3 AMOSTRA DE ÍNDICE 33

As figuras 73, 74 e 75 apresentam imagens obtidas para uma amostra de composição 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni sob três diferentes níveis de aumentos. Foi observada a presença de cristais de diamantes com diferentes morfologias, além de regiões surgidas a partir da recristalização da grafite, onde estes se apresentam em forma de camadas.

Nas figuras 73 e 74 é possível observar que as camadas de grafite localizam-se sobre as superfícies do cristal, onde ocorreu o processo de grafitação. As faces dos cristais podem não ter se formado completamente devido a um tempo insuficiente para que o mecanismo se completasse, ou até mesmo por causa de baixa temperatura (Sunagawa, 1990).

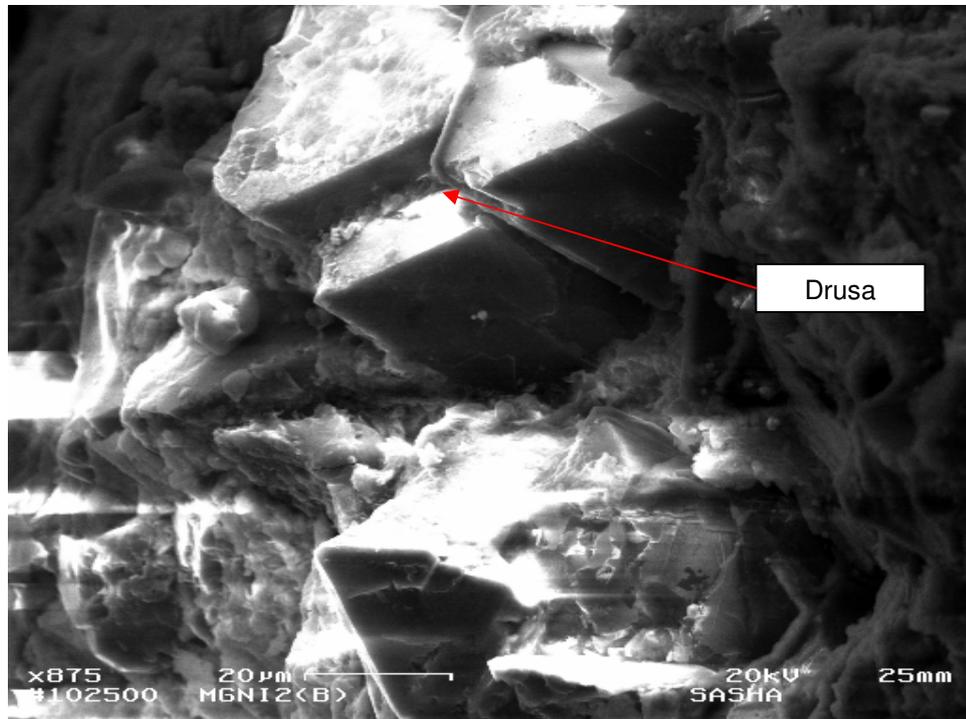


**Figura 73** – Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



**Figura 74** – Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

Os diamantes mostrados na Figura 75, em forma de drusa, foram obtidos na presença da liga 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni. A morfologia foi bastante característica, evidenciando a participação do magnésio no processo de síntese.

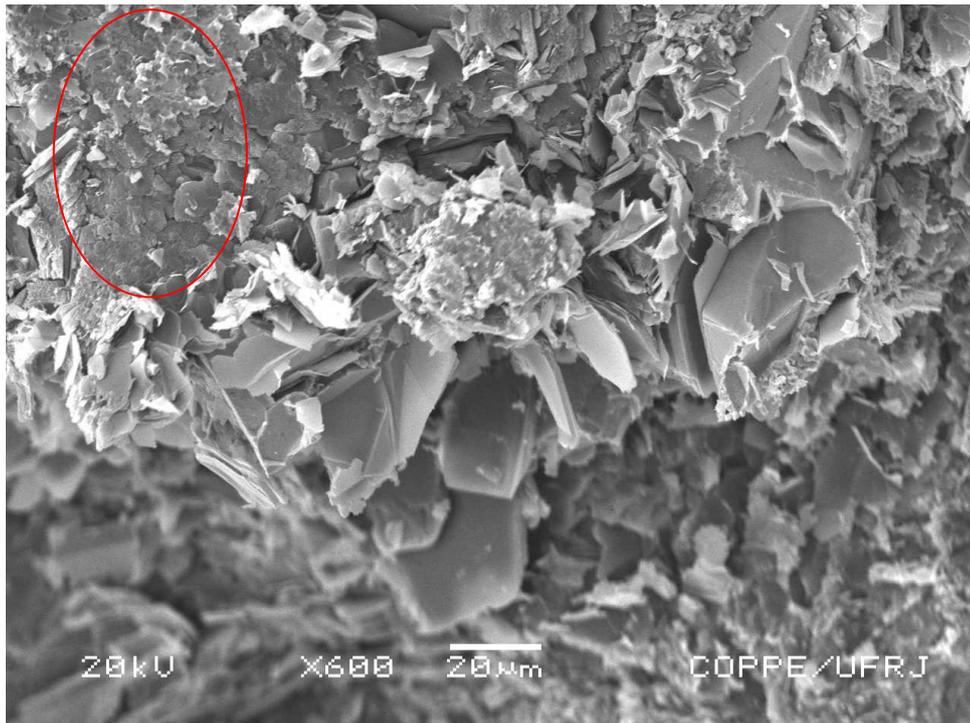


**Figura 75** – Micrografia da amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

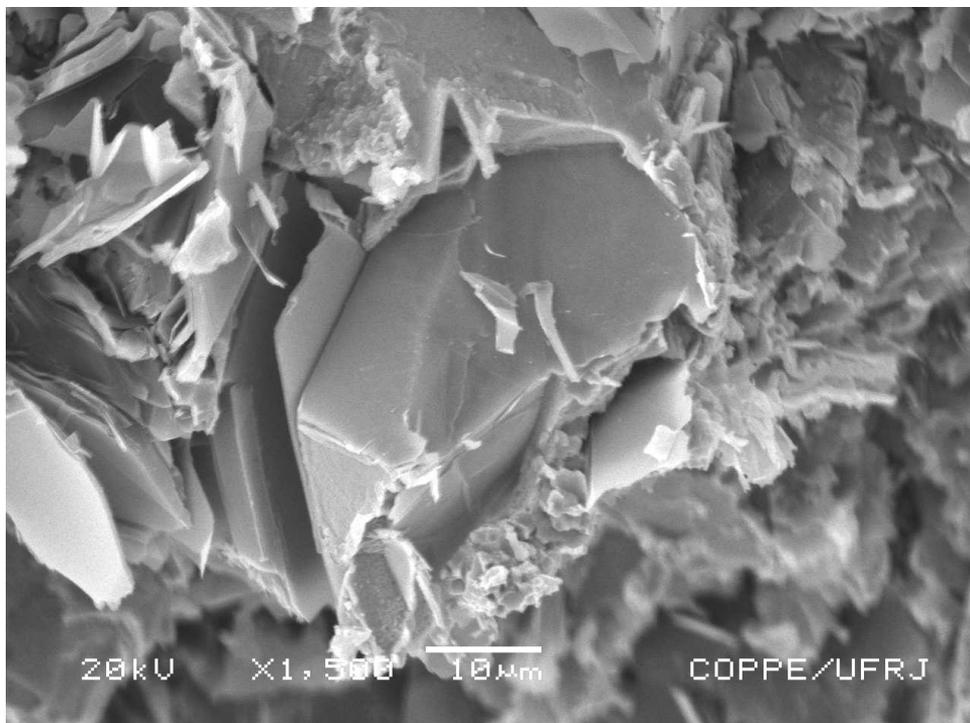
#### 4.9.4 AMOSTRA DE ÍNDICE 40

A figura 76 mostra uma imagem com uma região (elipse) caracterizada por uma provável presença de nucleação de cristais de diamantes. Isto prova a ocorrência de um dos mecanismos de formação dos cristais. Cannon (1962) apresenta esse mecanismo como um processo atômico, ou seja, o grafite inicial transforma-se em núcleo e depois em cristal de diamante.

Também é possível notar a presença de cristais de diamantes com morfologias irregulares, evidenciando uma alta velocidade de formação.



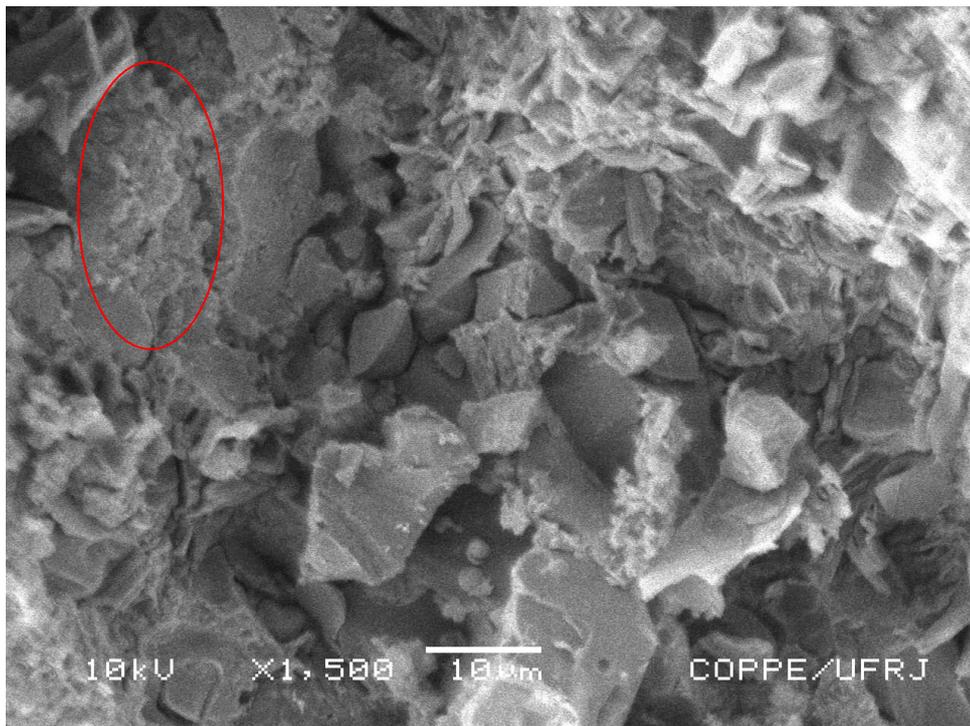
**Figura 76** – Micrografia da amostra 0,40 %at. Mg + 0,60 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



**Figura 77** – Micrografia da amostra 0,40 %at. Mg + 0,60 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

A figura 77 apresenta, para a mesma amostra, uma região sob maior aumento. É possível observar a presença de um cristal de diamante que, apesar de apresentar os lados bem definidos, não se formou totalmente. Isto pode ter ocorrido por um excesso de velocidade de formação, temperatura insuficiente, baixa molhabilidade e/ou solubilidade entre o grafite e a liga metálica fundida ou até mesmo tempo insuficiente para que o mecanismo se completasse.

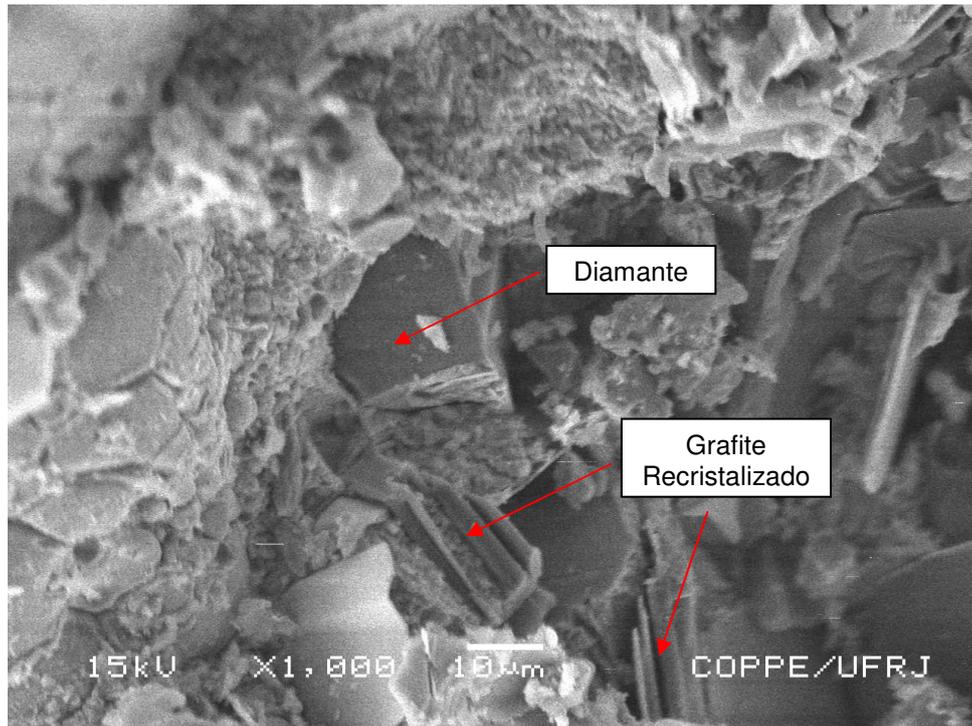
#### 4.9.5 AMOSTRA DE ÍNDICE 50



**Figura 78** – Micrografia da amostra 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

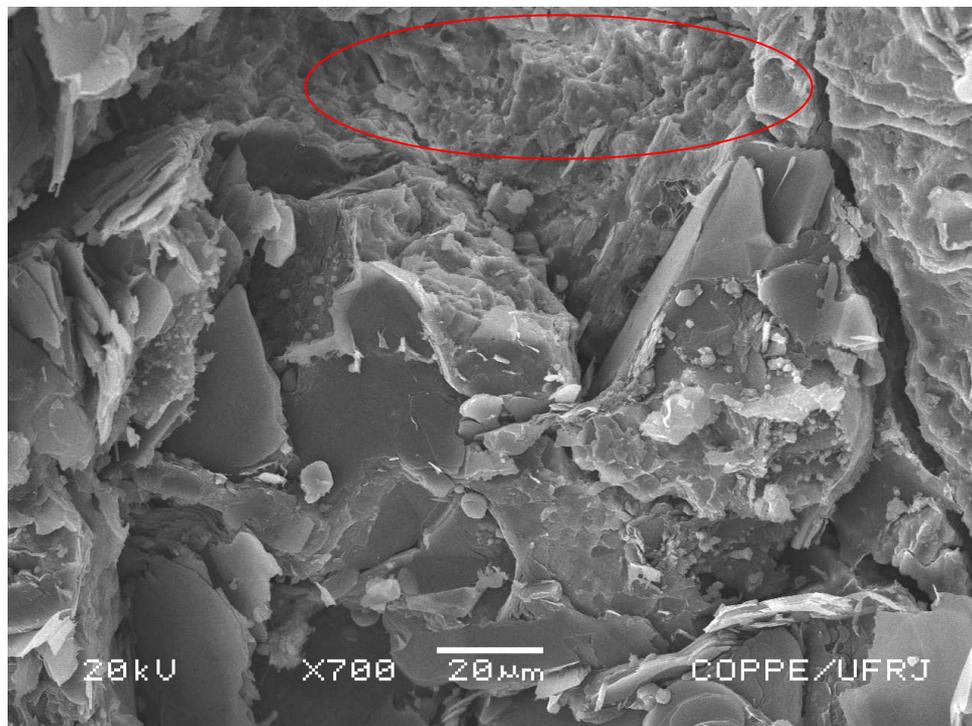
Para a amostra de composição 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni também foram encontradas regiões caracterizadas por nucleação de grafite (elipse) e cristais de diamantes com morfologias irregulares (figura 78).

A figura 79 apresenta uma região caracterizada por cristais de diamantes e grafite recristalizado. Comparando esta imagem com as das figuras 72 e 74, é possível observar que a composição da liga metálica influenciou a morfologia do grafite recristalizado, provando sua influência sobre o processo de síntese.



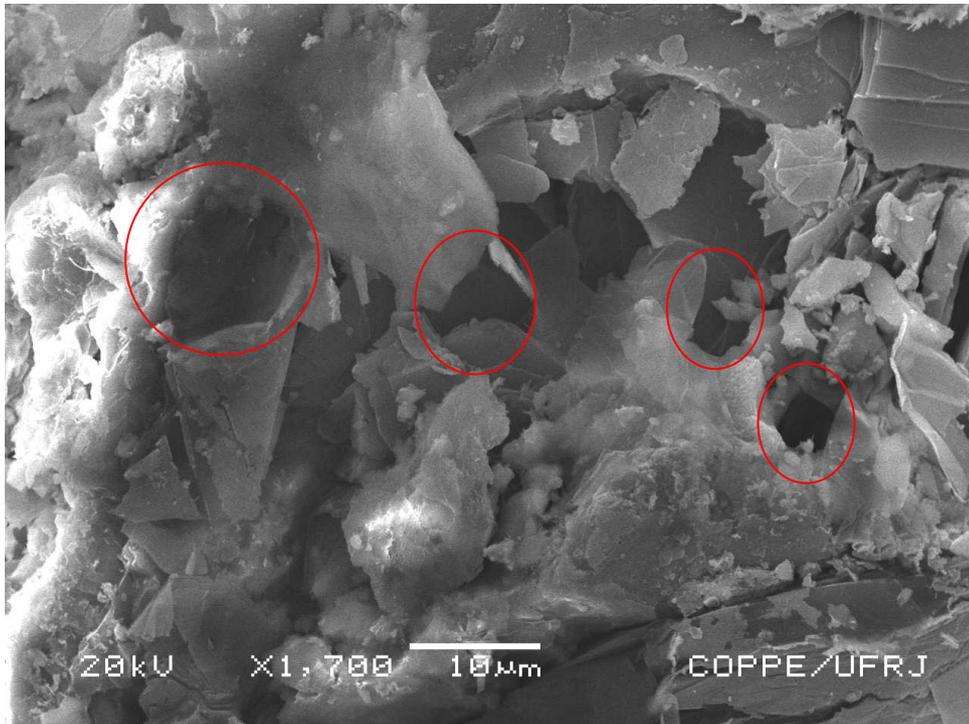
**Figura 79** – Micrografia da amostra 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

#### 4.9.6 AMOSTRA DE ÍNDICE 60



**Figura 80** – Micrografia da amostra 0,60 %at. Mg + 0,40 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

Na figura 80, é possível observar uma região (elipse) caracterizada por uma provável presença de nucleação de cristais de diamantes, provando a ocorrência de um dos mecanismos de cristalização dos diamantes como sugerido pela literatura já citada. Para a mesma amostra, sob um maior aumento (figura 81), foi observada a existência de pequenos cristais.

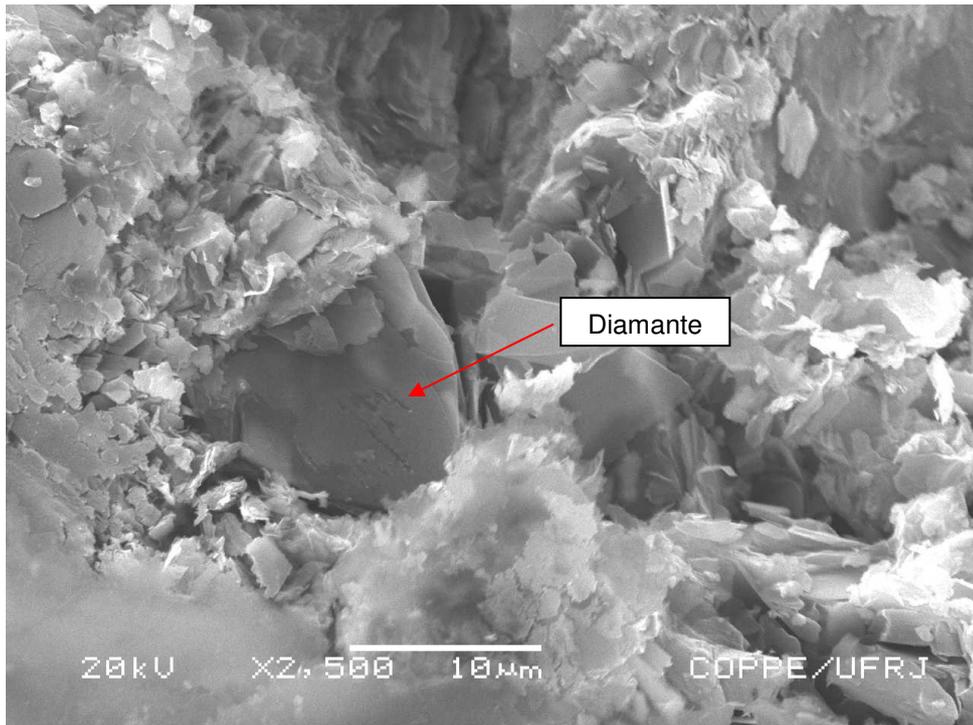


**Figura 81** – Micrografia da amostra 0,60 %at. Mg + 0,40 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

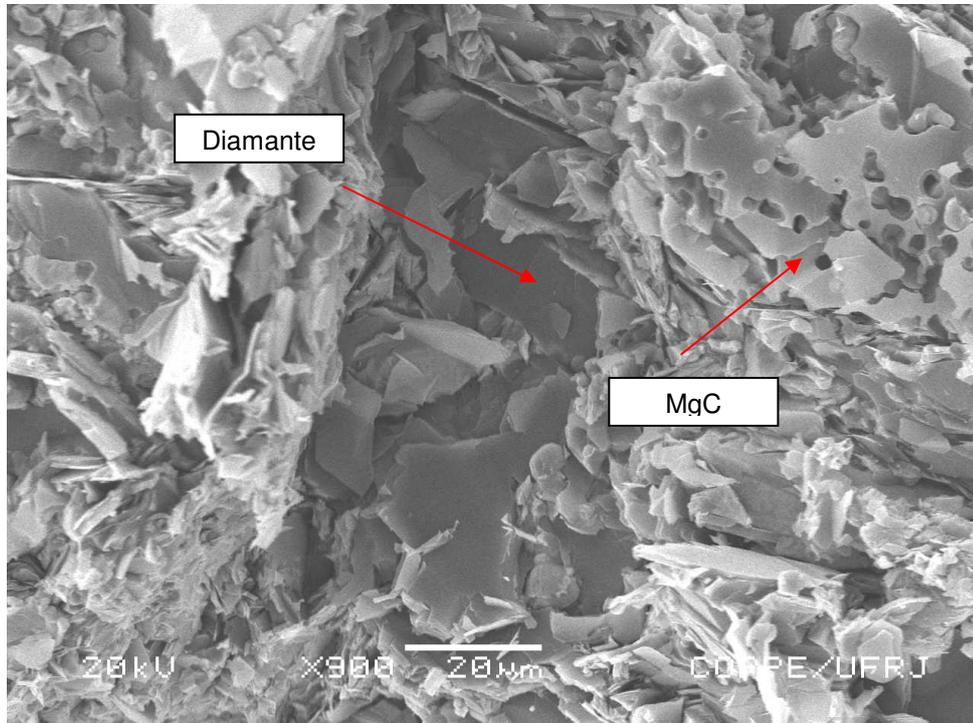
#### 4.9.7 AMOSTRA DE ÍNDICE 70

Para essa composição, não foram encontrados cristais com faces bem definidas, possivelmente isso tenha ocorrido devido a uma alta taxa de crescimento. A figura 82 mostra um cristal de diamante de morfologia irregular.

Também foram encontradas regiões características, formadas por “placas furadas” como as mostradas na figura 83. Análises de EDS identificaram, nessas regiões, a presença de Mg e grafite, provavelmente tratando-se de carbetos de magnésio (MgC). Isto prova a ocorrência do mecanismo de síntese no sistema Mg-C, o qual se caracteriza pela formação de MgC e sua posterior fusão, causando a dissolução do grafite no fundido e sua precipitação como diamante ou como grafite recristalizado (Novikov, 1999).



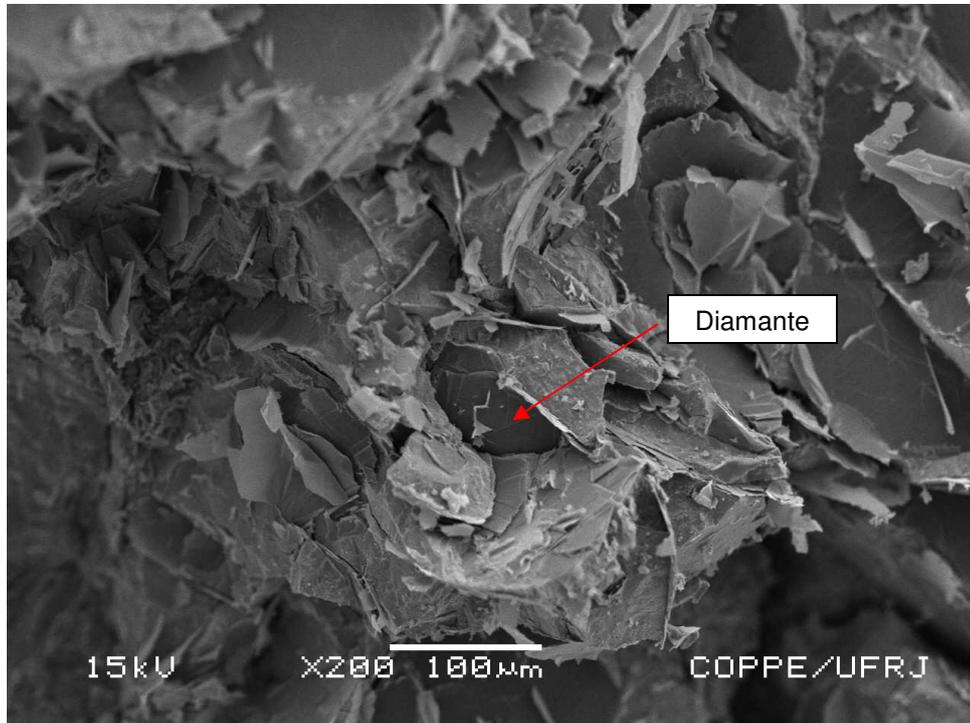
**Figura 82** – Micrografia da amostra 0,70 %at. Mg + 0,30 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



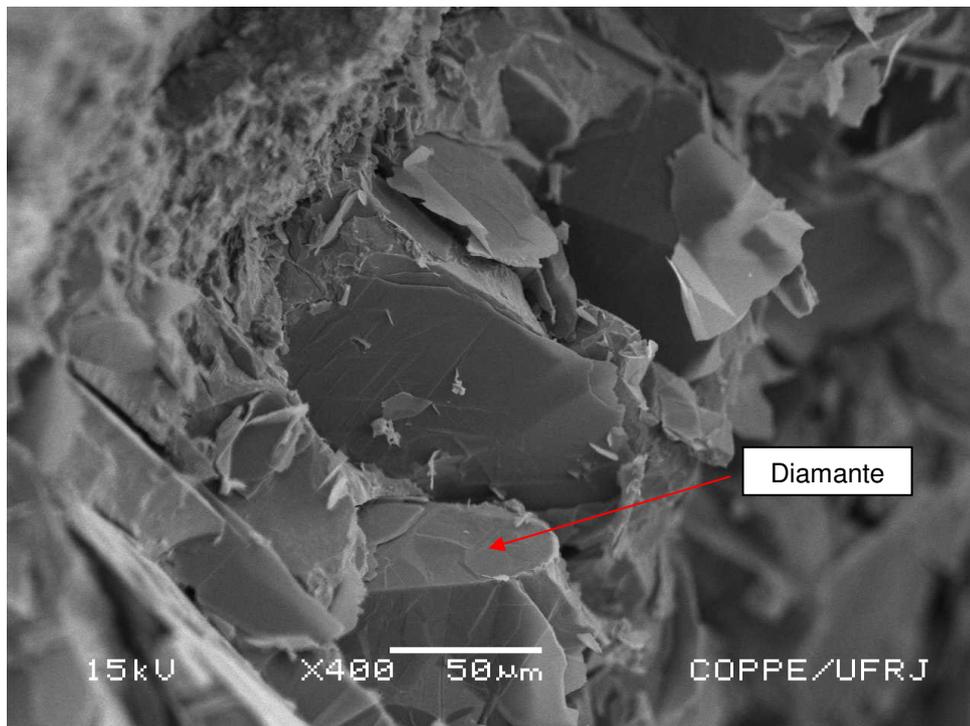
**Figura 83** – Micrografia da amostra 0,70 %at. Mg + 0,30 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

#### 4.9.8 AMOSTRA DE ÍNDICE 88

Para a amostra de composição 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni também foram encontrados cristais de diamantes, apresentados nas figuras 84 e 85.



**Figura 84** – Micrografia da amostra 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



**Figura 85** – Micrografia da amostra 0,88 %at. Mg + 0,12 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

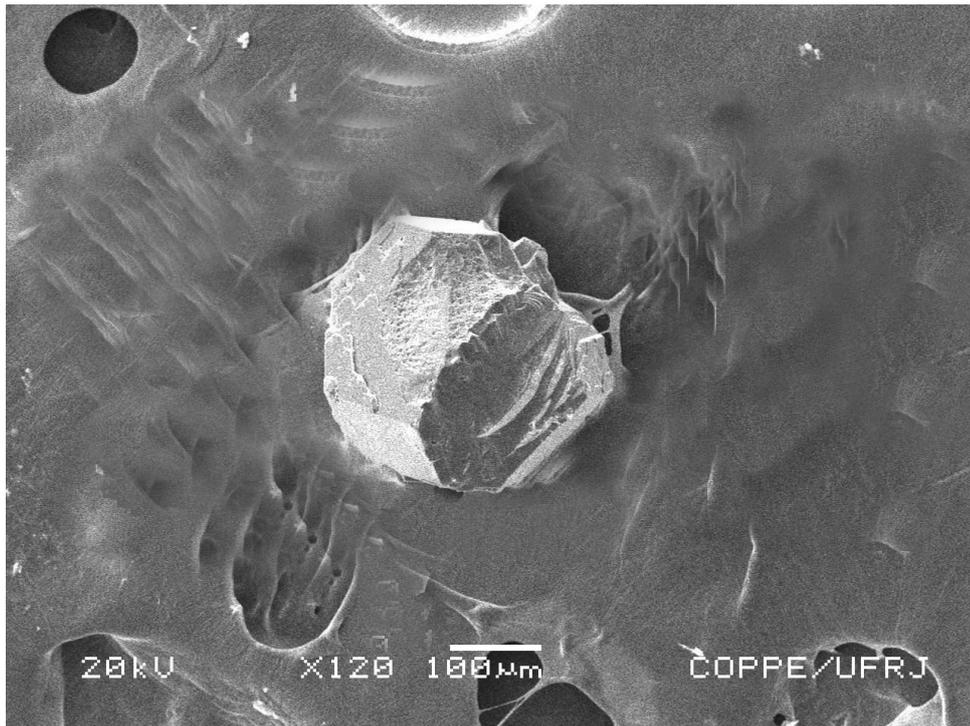
A observação dos cortes transversais, por MEV, dos aglomerados obtidos após o processo de síntese mostrou que, o mecanismo de nucleação dos cristais de diamante foi influenciado pelas diferentes composições de ligas metálicas aplicadas ao processo de síntese.

Em resumo, pode-se dizer que os cristais de diamantes produzidos apresentaram tamanhos bastante reduzidos, possivelmente devido a uma elevada velocidade de nucleação cristais (Bovenkerk *et al.*, 1959).

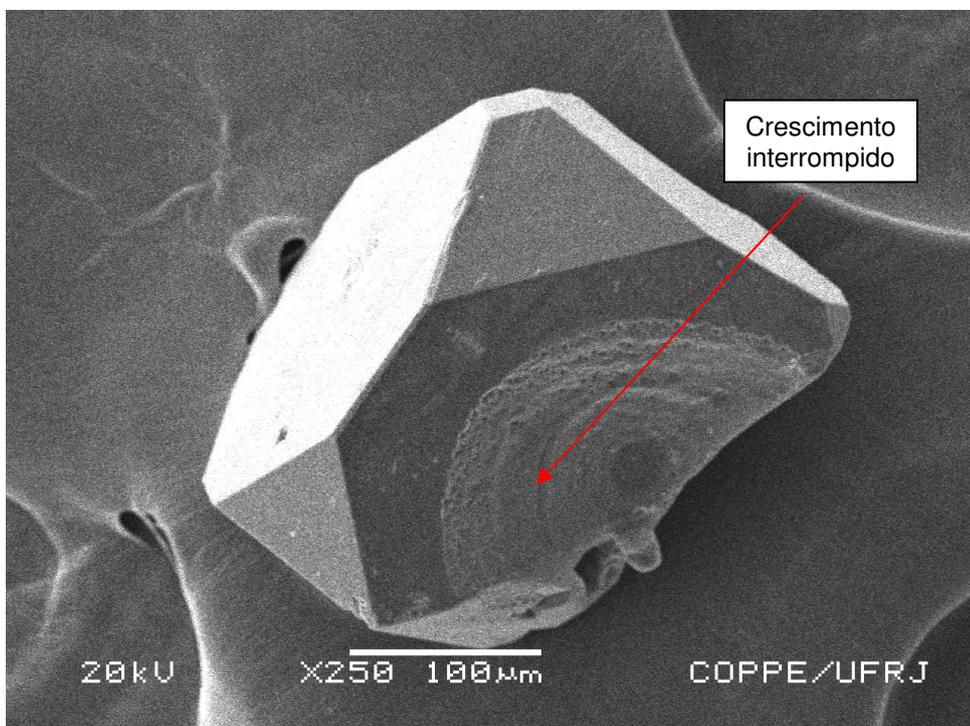
A morfologia da grafite recristalizada apresentou variação bastante significativa, dependendo da composição de liga utilizada. Portanto, o teor de Mg e Ni no sistema Mg-Ni-C, provavelmente, influenciou o processo de dissolução e posterior recristalização da grafite. Menor porcentagem de magnésio na liga resultou em grafite recristalizado com camadas mais nítidas e com maior grau de deslocamento. Os tamanhos de cristais obtidos para cada composição não seguiram uma seqüência coerente e dependente da composição da liga, provando que os mecanismos de sínteses sofreram influências de outros fatores além do tipo de liga catalisador-solvente utilizada.

#### **4.10 CRISTAIS DE DIAMANTES PURIFICADOS**

As figuras 86 e 87 mostram cristais de diamantes produzidos com ligas catalisador-solventes de duas diferentes composições, 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni e 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni. É claramente observável um cristal com superfície rugosa (figura 86) e outro com superfície lisa (figura 87). De acordo com Andreev (1997), a baixa molhabilidade entre o grafite, diamante e a liga metálica provoca o surgimento de superfícies rugosas, já um molhamento mais eficiente ocasiona superfícies lisas. Isto prova que as composições das ligas metálicas tiveram influência sobre as superfícies e morfologias dos cristais obtidos. Superfícies rugosas foram encontradas na maioria das amostras com composições entre 0,15 e 0,23 %at. de Mg e superfícies lisas foram encontradas, em sua maioria, em amostras com composições entre 0,33 a 0,66 %at. de Mg, provando que, para essa faixa de composição, o molhamento entre a grafite, diamante e a liga metálica foi mais eficiente.



**Figura 86** – Micrografia de um cristal produzido com a liga 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).



**Figura 87** – Micrografia de um cristal produzido com a liga 0,50 %at. Mg + 0,50 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

Esta análise, comparada aos resultados obtidos na tabela 2, permite concluir que a molhabilidade entre a grafite e a liga metálica influenciou apenas na morfologia dos cristais obtidos e não nos parâmetros exigidos pela síntese, pois foram para as composições de baixo molhamento (amostras de índices 15 e 23) que se alcançou a síntese sob os menores valores de pressão e temperatura.

O cristal da figura 87 apresenta má formação de uma das faces. Isto pode ter ocorrido devido à interrupção do processo de crescimento ocasionado por tempo insuficiente ou baixo molhamento da referida face com o metal fundido.

Devido à baixa produtividade de diamantes obtidos na presença de ligas de índices 70 e 88 (tabela 3), o processo de purificação não foi eficiente o bastante para separar os cristais do aglomerado. Por isso, não foi possível realizar análises destes cristais.

Os melhores resultados foram obtidos utilizando ligas catalisador-solventes com composições abaixo de 0,4 %at. de Mg sob pressão de 7,7 GPa e temperatura de 1550 °C.

A síntese de diamantes utilizando como catalisador-solvente ligas do sistema Mg-Ni produzidas por um novo método, foi tema de trabalhos publicados em artigos e congressos nacionais e internacionais pelo presente autor (Anexo I).

O método de produção das ligas é inteiramente novo, pois não foram encontradas publicações relacionadas, o que demonstra o seu caráter inovador. Recentemente sua patente foi depositada no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) sob o número PI0703521-7 (Anexo II).

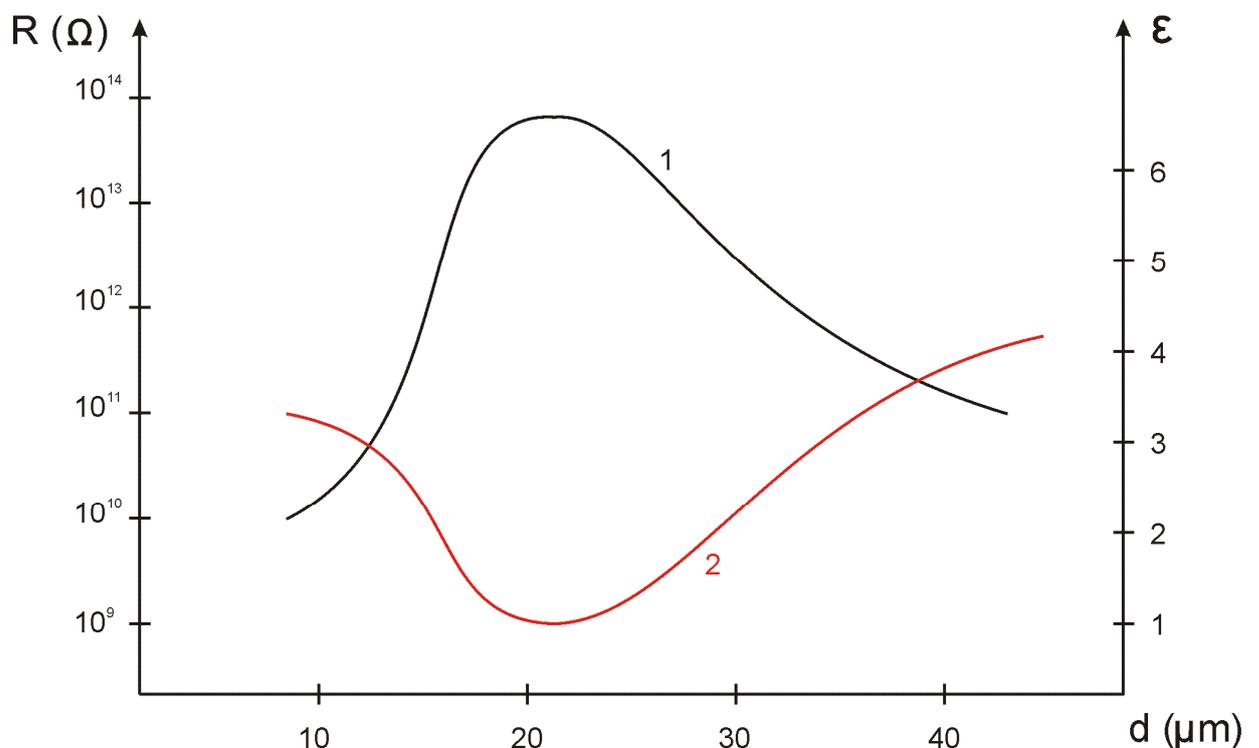
#### **4.11 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIAMANTES OBTIDOS NO SISTEMA Mg-Ni-C**

Os ensaios realizados provaram que existe uma dependência entre os parâmetros elétricos medidos e o tamanho dos cristais. Foram obtidas curvas relacionando o tamanho dos cristais com a resistência e permissividade elétrica (figura 88).

Por se basear em um fenômeno de contato entre os cristais e os eletrodos (passagem de corrente contínua), o método para a medição de resistência elétrica refere-se ao fato de os medidores serem sensíveis ao gradiente ou distribuição de

inclusões no interior dos cristais. O crescimento do tamanho dos cristais resulta num aumento da quantidade de inclusões.

Além das inclusões, diferentes tamanhos de cristais resultam em diferentes áreas de contato entre os diamantes, ou seja, com o aumento do tamanho dos cristais, menores serão as áreas de contato, causando um aumento na resistência elétrica medida. Este comportamento pode ser observado na figura 88 para tamanhos de cristais a partir de 10  $\mu\text{m}$ . A curva de resistência apresentada volta a decrescer a partir de 22  $\mu\text{m}$ , possivelmente devido a um aumento de área de contato entre os cristais.



**Figura 88** – Variação da resistência ( $R$ ) e permissividade ( $\epsilon$ ) elétrica em função do tamanho de grão dos cristais ( $d$ ), onde: 1 – Curva da resistência e 2 – Curva da permissividade.

Já a medida da permissividade elétrica depende apenas da quantidade de inclusões presentes na amostra localizada no interior do dispositivo (Hartshorn e Ward, 1936). Entretanto, como pode ser observado na figura 88, a variação no tamanho dos cristais interfere nos valores de permissividade devido à alteração da porosidade do aglomerado de cristais.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Neste trabalho que trata da produção de ligas à base de Mg e Ni sob altas pressões para serem utilizadas como catalisadores-solventes em processos de síntese de diamantes, foram obtidos resultados importantes para o avanço dos estudos nestas áreas, uma vez que se provou o sucesso do novo método de produção das ligas e sua eficiência quando aplicadas à síntese de diamantes. Seguem as principais conclusões:

1. As ligas de Mg e Ni foram obtidas sob condições de altas pressões (1,0, 2,0 e 3,0 GPa) e alta temperatura (1450 °C) com composições precisas e apropriadas para a síntese de diamantes no sistema Mg-Ni-C;
2. Foi constatado que as regularidades da cristalização das ligas de Mg-Ni, sob altas pressões, mostraram um comportamento quase similar ao processo de cristalização das ligas sob condições normais;
3. Os resultados deste trabalho permitem propor que é possível produzir outros tipos de ligas por altas pressões e temperaturas, começando com elementos leves que possuam baixa energia de sublimação, e que reajam com meios gasosos;
4. Os estudos aqui conduzidos, sob altas pressões, podem servir como base para experimentos subseqüentes que visam o estudo da influência da cinética de aquecimento e da refrigeração do sistema inicial de metais, a fim de se obter ligas com composições bem definidas;
5. Foi observado que sob compressão quase hidrostática, os componentes do sistema não reagem com o oxigênio, e que a difusão dos átomos de magnésio no estado gasoso é inibida;

6. O novo método de produção de ligas à base de magnésio aumentou a margem exploratória das pesquisas devido a flexibilidade e precisão na produção de ligas metálicas com diferentes composições. O novo método foi patenteado (Anexo II);
7. Foi realizada a síntese de diamantes utilizando um novo sistema, o Mg-Ni-C, sob parâmetros de pressão e temperatura relativamente baixos, e com a possibilidade de obtenção de cristais com propriedades semicondutoras devido à presença do Mg;
8. Os melhores resultados de utilização da liga Mg-Ni na síntese de diamantes, foram obtidos para pressão de 7,7 GPa e temperaturas de 1550 e 1700 °C. Maiores rendimentos foram alcançados para composições de 15, 23 e 33 %at. de Mg ;
9. As diferentes composições de ligas utilizadas tiveram influência direta sobre o molhamento da grafite e do diamante pelo metal fundido. O molhamento interferiu diretamente sobre a morfologia dos cristais;
10. Os resultados de microscopia eletrônica mostraram, que, os aspectos morfológicos dos cristais de diamantes obtidos com o sistema Mg-Ni-C são quase similares aos apresentados pela bibliografia existente em relação a utilização do Mg puro, provando a participação do referido metal na nucleação e crescimento dos cristais;
11. Os testes elétricos mostraram que existe uma dependência do tamanho dos cristais com as propriedades de resistência e permissividade elétrica, mostrando que com o crescimento do tamanho dos cristais aumentam a quantidade de inclusões.

## **CAPÍTULO 6**

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Baseando-se nos resultados do trabalho desenvolvido e, na abrangência do tema abordado na presente dissertação, podem ser feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Estudar as propriedades termo-eleto-mecânicas das ligas metálicas obtidas à base de Mg e Ni, uma vez que a influência das altas pressões possa ter produzido materiais com características ainda não alcançadas pelos métodos convencionais de fabricação;
2. Investigar a influência do magnésio e do níquel sobre outras propriedades dos cristais, tais como a resistência mecânica e propriedades térmicas e semicondutividade;
3. Medir as propriedades semicondutoras dos diamantes, confirmando assim, a participação do magnésio na rede cristalina do diamante;
4. Utilizar misturas reativas do tipo camadas alternadas, uma vez que só foi utilizada mistura homogênea;
5. Investigar a síntese de diamantes utilizando outras ligas metálicas à base de magnésio produzidas sob altas pressões.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akella, J., Kennedy, G. C., (1971). Melting of gold, silver, and copper – Proposal for a new high pressure calibrates scale. *J. Geophys. Res.*, vol. 76, pp. 4969-4977.
- Andreev, A. V., (1997). Diamond formation wettability in a Mg-Cu-C system under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 28-32.
- Andreev, A. V., Alyoshin, V. G., (1985). Contact interaction of the Ni-Mn alloy with a graphite substrate under conditions of high pressures. *S. M.*, vol. 1, pp. 3-6.
- Bobrovnichii, G. S., Osipov, A. S., Sideris, A. J., (2004). Preparation of Mg-Ni alloys through high pressure treatment. *J. of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 88–91.
- Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Hall, H. J., Strong, H. M., Wentorf, R. H., (1959). Preparation of diamond. *Nature*, vol. 184, pp. 1094-1098.
- Bundy, F. P., (1995). The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon. *Mat. Res. Symp. Proc.*, vol. 383, pp. 3-4.
- Bundy, F. P., (1989). High pressure science and technology. *Proc. XI-AIRAPT International conference, Kiev*, vol. 1, pp. 326-327.
- Bundy, F. P., Bovenkerk, H. P., Strong, H. M., Wentorf R. H., (1961). Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond. *J. Chem. Phys.*, vol. 35, nº 2, pp. 383-391.
- Burns, R. C., (1999). *Science and technology of new diamond*. KTK, Scientific Publishers, Tokyo.
- Cannon, F. J., (1974). Behavior of the elements at high pressures. *J. of*

- Physical and Chemical Reference Data, vol. 3, pp. 781-824.
- Cannon, P., (1962). Formation of diamond. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 84, nº 22, pp. 4253-4256.
  - Chen, J., Sakai, T., Kitamura, N., Tanaka, H., Kiyobayashi, T., Takeshita, H. T., Kuriyama, N., (2002). High pressure experiments on the Mg<sub>2</sub>Ni and Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>-H systems. *J. of Alloys and Compounds*, pp. 162-165.
  - Chen, J., Dou, S. X., Liu, H. K., (1996). Crystalline Mg<sub>2</sub>Ni obtained by mechanical alloying. *J. of Alloys and Compounds*, vol. 244, pp. 184-189.
  - Christian, J. L., Smith, J. F., (1960). Thermodynamics of formation of copper-magnesium and nickel-magnesium compounds from vapor pressure measurements. *Acta Metal*, vol. 8, pp. 249-255.
  - Cohen, L. H., Klement, W., Kennedy, G. C., (1966). Melting of copper, silver, and gold at high pressure. *Phys. Rev.*, vol. 145, pp. 519-525.
  - Ershova, T. P., Kamenetskaya, D. S., Ilina, L. P. (1981). Calculation of the T-P-N constitution diagram for Ni-C at pressures up to 100 kbar. *Akad. Nauk SSSR*, nº 4, pp. 201-210.
  - Field, J. E., (1992). The properties of natural and synthetic diamond. Ed London, pp. 234-235.
  - Gonikberg, M. G., Shakhovskoi, G. P., Butuzov, V. P., (1957). The melting point determination of aluminum and copper at pressures up to 18,000 kg/cm<sup>2</sup> [J]. *Engl. Transl. of Zh. Fiz. Khim.*, vol. 31, pp. 1839-1842.
  - Hartshorn, L., Ward, W. H., (1936). The measurement of the permittivity and power factor of dielectrics at frequencies from 104 to 108 cycles per second. *J. of the Institution of Electrical Engineers*, Teddington, n.79, pp. 597-609.
  - Hirai, H., Kukino, S., Kondo, K., (1995). Predominant parameters in the shock induced transition from graphite to diamond. *J. Appl. Phys.*, vol. 78, nº 5, pp. 30052-30059.
  - Kanda, H., Akaishi, M., Yamaoka, S., (1995). New catalysts for diamond

- growth under high pressure and high temperature. National Institute for Research in Inorganic Materials, vol. 6, pp. 65-66.
- Kanda, H., (1994). Classification of the catalysts for diamond growth. *Advanced in New Diamond Science and technology*. S. Saito. Tokyo, pp. 507-512.
  - Kanda, H., Ohsawa, T., Fukunaga, O., Sunagawa, I., (1989). Effect of solvent metals upon the morphology of synthetic diamonds. *J. of Crystal Growth*, vol. 94, pp. 115-124.
  - Kejun, Z., Klassen, T., Oelerich, W., Bormann, R., (1999). Thermodynamic analysis of the hydriding process of Mg-Ni alloys. *J. of alloys and compounds*, vol. 283, pp. 213-224.
  - Kennedy, C. S., Kennedy, G. C., (1976). The equilibrium boundary between graphite and diamond. *J. of Geophysical Research*, vol. 81, nº 14, pp. 2467-2470.
  - Kocherzhinsky, Yu. A., Kulik, O. G., (1996). Equilibrium phase diagrams and manufacture of synthetic diamonds. *J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 35, pp. 470-471.
  - Kurdyumov, A. V., Pilyankevich, A. N., (1979). Transformações de fases em carbono e nitreto cúbico de boro. Ed. Naukova Dumka, p. 198 (em russo).
  - Litvin Iu. A. (1968). Sobre o mecanismo da formação do diamante nos sistemas do metal carbono . *Neorgan Mat.*, vol. 4, nº 2, pp. 175-181 (em russo).
  - Lizuka, M., Ikawa, H., Fukunaga, O., (1996). Nucleation and growth of diamond using Ni-Ti, Ni-Nb and Fe-B alloy as solvents. *Diamond and Related Materials*, vol. 5, pp. 38-42.
  - Lynch, A. C., (1973). Edge capacitance in the measurement of dielectric properties. *Proceedings of the IEE*, New York, vol.120, nº 8, pp.934-938.

- 
- Mallika, K., Devries, R.C., Komanduri, R., (1999). On the low pressure transformation to diamond in the presence of a catalyst solvent. *J. Thin Solid Films*, p. 339.
  - Mantel, C. L., (1968). *Carbon and graphite hand book*. Interscience Publishers, USA. pp. 670-690.
  - Mitra, N. R., Decker, D. L., Vanfleet, H. B., (1967). Melting curves of copper, silver, gold and platinum to 70 kbar. *Phys. Rev.*, vol. 161, pp. 613-617.
  - Muncke, G., (1979). *Physics of diamond growth. The properties of diamond*. J. E. Field, Academic Press, New York, pp. 491-495.
  - Nayditch, Yu. V., Perevertailo, V. M., Loginova, O. B., (1989). Adhesion and wettability of graphite by group VIII metals. *J. Superhard Materials.*, vol. 4, pp. 33-37.
  - Naiditch, Yu. V., Shulzhenko, A. A., Andreev, A. V., (1984). Molhabilidade do diamante pela fusão metálica na região de sua estabilidade termodinâmica. *Dan URSS. Série A*, nº 6, pp. 77-79 (em russo).
  - Nayditch, Yu. V., Loginova, O. B., Perevertailo, V. M., Shulzhenko, A. A., (1981). Os efeitos entrefásicos 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 (em russo).
  - Novikov, N. V., (2005). *Synthesis of superhard materials. Materials Processing Technology*, vol. 161, pp. 169-172.
  - Novikov, N. V. (1999). New trends in high pressure synthesis of diamond. *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 1427-1432.
  - Okamoto, H., (2000). *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM, Materials Park, pp. 550-553.
  - Onodera, A., Terashima, K., Urushihara, T., Suito, K., (1997). High pressure synthesis of diamond from phenolic resin. *J. Materials Science*, vol. 32, pp. 4309-4309.

- 
- Osipov, A. S., Bobrovnitchii, G. S., Filgueira, M., (2003). Uma contribuição ao estudo da sinterização de estado do diamante. *Cerâmica*, São Paulo, vol. 49, nº 311.
  - Ovsyannikov, S. V., Shchennikov, V. V., Kar'kin, A. E., Goshchitskii, B. N., (2005). Phase transitions in PbSe under actions of fast neutron bombardment and pressure. *J. Physics: Condensed Matter*, vol. 17, pp. 3179–3183.
  - Pierson, H. O., (1993). *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publication, New Jersey, pp. 87-121.
  - Prates, M. C. F., Davies, G. J., (1978). *Solidificação e fundição de metais e suas ligas*. Ed. Livros Técnicos e Científicos, vol. 1, pp.18-19.
  - Reilly, J. J., Wiswall, R. H., (1967). The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper. *J. Inorg. Chem.*, vol. 6, nº 12, pp. 2220-2225.
  - Riter, J. R., (1970). Interpretation of diamond data using molecular force constants. *J. Chem. Phys.*, vol. 52, nº 10, pp. 5008-5010.
  - Rooney, M. L. T., (1992). Plane growth in boron-doped synthetic diamonds. *J. of Crystal Growth*, vol. 116, pp. 15-16.
  - Samoylovitch, M. I., Sarjerlinskii, N. G., (1987). As particularidades da transição direta do grafite em diamante e a cristalização do diamante de solução supersaturada do carbono. *Síntese dos minerais*. Ed. Nedra, Moscou, vol. 1, pp. 301-316 (em russo).
  - Shulzhenko, A. A., Novikov, N. V., Chipenko, G. V., (1988). Peculiarities of diamond synthesis in the system growth containing Zn e Mg. *J. Superhard Materials*, vol. 3, p. 10.
  - Shulzhenko, A. A., Shiskin, V. A., Andryev, A. V., (1980). Estudo das pressões de síntese de diamantes. In: *Influência das altas pressões sobre a substância*. Ed. IMP, Kiev, pp. 14-18.
  - Singhal, S. K., Kanda, H., (1995). Temperature dependence of growth of diamond from a Cu-C system under high pressure. *J. of Crystal Growth*, Vol.

- 154, pp. 297-302.
- Skury, A. L. D., Bobrovnichii, G. S., Monteiro, S. N., (2004). Effect of the perfection on the HP-HT diamond synthesis in a Ni-Mn-C system. *Diamond and Related Materials*, vol. 13, pp. 1725-1730.
  - Skury, A.L.D., Bobrovnichii, 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 J. of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 21, pp. 155-158.
  - 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 (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 226p.
  - Skury, A.L.D (1997). Investigação do método de purificação do diamante sintético por fusão alcalina. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
  - Strong, H. M., (1967). Crystallization of diamond and graphite. *J. Chem. Phys.*, vol. 46, nº 9, pp. 3668-3676.
  - Strong, H. M., (1963). Catalytic effects in the transformation of graphite to diamond. *J. Chem. Phys.*, vol. 39, p. 2057.
  - Sunagawa, (1990). Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J. Cryst. Growth*, vol. 99, pp. 1156-1161.
  - Sung, M. C., Tai, M. F., (1997). Reactivities of transition metals with carbon: implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. *J. of Refractory Metal & Hard Materials*, vol. 15, pp. 237-256.
  - Tonkov, V. Yu., (1988). Transformações físicas de compostos sob alta pressão. *Metalurgia, Moscou* (em russo).

- Turkevich, V. Z., Kulik, O. G., (1995). Phase Structures and Morphologies of diamond single crystal / metal film interface formed Ni-Mn-C system. Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR, nº 2, pp. 161-164.
- Varin, R. A., Czujko, T., Mizera, J., (2003). The effect of MgNi<sub>2</sub> intermetallic compound on nanostructurization and amorphization of Mg-Ni alloys processed by controlled mechanical milling. J. of Alloys and Compounds, vol. 354, nº 1, pp. 281-295.
- Venkateswaran, C., Anbukumaran, K., Jaya, V. N., Natarajan, S., (1996). Design and performance of a belt-type high pressure, high temperature apparatus, departament of phisics, Anna university, Madras 600025, India.
- Yin, L. W., Li, M. S., Sun, D. S., Hao, Z. Y., (2001). Defect formation in diamond single crystals grown from the Fe-Ni-C system at high temperature and high pressure. Materials Research Bulletin, vol. 36, pp. 2283-2288.

**ANEXO I**  
**(TRABALHOS PUBLICADOS)**

## TRABALHOS PUBLICADOS

O sucesso das pesquisas realizadas propiciou a publicação de trabalhos, nacionais e internacionais, referentes ao novo método de obtenção de ligas à base de Mg e Ni a fim de serem utilizadas como catalisadores-solventes nos processos de síntese de diamantes. Os artigos foram:

- Sideris, A. J., Bobrovnitchii, G. S., (2006). Production of Mg-Ni alloys under high pressure and high temperature for use as catalysts in diamond synthesis. 7th International Conference of Magnesium Alloys and their Applications, 2006, Dresden, Germany. Proceedings of 7th International Conference of Magnesium Alloys and their Applications. Weinheim : Wiley-VCH, v. 1. p. 131-136.
- Sideris, A. J., Bobrovnitchii, G. S., Skury, A. L. D., Monteiro, S. N., (2006). Microstructural Characterization of Mg based alloys. 135th Annual Meeting of the Materials, Metals & Materials Society - TMS 2006, San Antonio. Proceedings of Sessions & Symposia sponsored by the Extraction & Processing Division (EPD) of TMS. Warrendale-PA-EUA: The Minerals, Metals & Materials Society, v. 1. p. 177-180.
- Sideris, A. J., Bobrovnitchii, G. S. ; Osipov, A. S., (2005). Nova liga solvente para a síntese de diamante no sistema Mg-Ni-C. In: 60 Congresso anual da ABM, Belo Horizonte, v. 1. p. 2178-2185.
- Bobrovnitchii G. S., Osipov A. S., Sideris A. J., (2004). Preparation of Mg-Ni alloys through high pressure treatment. Journal of Alloys and Compounds, vol. 372, pp. 88-91.

**ANEXO II**

**(PATENTE)**



1001 5 10 8 000177

PA - CA Número (21) RJ

<b>DEPÓSITO</b> Pedido de Patente ou de Certificado de Adição	 <b>PI0703521-7</b>	depósito / / para etiqueta (número e data de depósito)
---	------------------------	---

**Ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: **UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – Diretoria de Projetos**

1.2 Qualificação: **INST. DE ENSINO E PESQUISA** 1.3 CNPJ/CPF: **04.809.688/0001-06**

1.4 Endereço completo: **Av. Alberto Lamego, 2.000 Pq. Califórnia**  
Cep. **28.013-601** Campos dos Goytacazes - RJ

1.5 Telefone: (22) 2726-1696 ou 1677

FAX:

continua em folha anexa

**2. Natureza:**

2.1 Invenção       2.1.1. Certificado de Adição       2.2 Modelo de Utilidade

Escreva, obrigatoriamente e por extenso, a Natureza desejada: Modelo de Utilidade

**3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**  
**“CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO”**

continua em folha anexa

**4. Pedido de Divisão** do pedido nº. , de .

**5. Prioridade Interna** - O depositante reivindica a seguinte prioridade:

Nº de depósito      Data de Depósito      (66)

**6. Prioridade** - o depositante reivindica a(s) seguinte(s) prioridade(s):

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

continua em folha anexa

1/1

## ANEXO I / DEPOSITANTE

"CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO"

5

Nome: **APOSTOLOS JEAN SIDERIS JÚNIOR**

Qualificação: **Ms.**

Endereço: **Rua Poeta Antônio Silva, 101 – Parque Alvorada – Campos dos Goytacazes – RJ Cep.: 23.083-110**

10 

CPF: **080012227-56**

Telefone: **(22) 2739-4595**

Endereço comercial: **Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia - Campos dos Goytacazes - RJ**

CEP: **28.013 – 602**

15 

Centro: **CCT** Laboratório: **SMSD/LAMAV**

Telefone: **(22) 2726-1626** ramal: **26**

e-mail: **apostolosj@gmail.com**

20



Nome: **GUEROLD SERGUEEVITCH BOBROVNITCHII**

Qualificação: **Ph D.**

25 

Endereço: **Rua Barão de Miracema, 210 – ap. 1101, Centro, Campos dos Goytacazes - RJ CEP: 28.030-360**

Telefone: **(22) 2725-0686**

Endereço comercial: **Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia - Campos dos Goytacazes - RJ CEP: 28.013 – 602**

30 

Centro: **CCT** Laboratório: **SMSD/AMAV**

Telefone: **(22) 2726-1626** ramal: **50**

e-mail: **guerold@uenf.br**



## ANEXO II / INVENTOR

- 5 "CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO"

Nome: **APÓSTOLOS JEAN SIDERIS JÚNIOR**

- 10 Qualificação: **Ms.**

Endereço: **Rua Poeta Antônio Silva, 101 – Parque Alvorada – Campos dos Goytacazes - RJ**

Cep.: **23.083-110**

CPF: **080012227-56**

- 15 Telefone: **(22) 2739-4595**

Endereço comercial: **Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia - Campos dos Goytacazes - RJ**

CEP: **28.013 – 602**

Centro: **CCT** Laboratório: **SMSD/LAMAV**

- 20 Telefone: **(22) 2726-1525** ramal: **26**

e-mail: **[apostolosj@gmail.com](mailto:apostolosj@gmail.com)**

---

- 25 Nome: **GUEROLD SERGUEEVITCH BOBROVNITCHII**

Qualificação: **Ph D.**

Endereço: **Rua Barão de Miracema, 210 – ap. 1101, Centro, Campos dos Goytacazes - RJ – Cep. 28.015-170**

CPF: **051581427- 00**

- 30 Telefone: **(22) 2725-0686**

Endereço comercial: **Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia - Campos dos Goytacazes - RJ**

CEP: **28.013 – 602**

Centro: **CCT** Laboratório: **SMSD/AMAV**

- 35 Telefone: **(22) 2726-1525** ramal: **50**

e-mail: **[guerold@uenf.br](mailto:guerold@uenf.br)**

2/2

Nome: **ALEKSANDR SERGUEEVITCH OSIPOV**

Qualificação: **Ds.**

Endereço: **Av. Artema, 35 – ap. 15, Kiev, Ucrânia**

Cep.: **04053**

5 CPF: **058.020.987-22**

Telefone: **(038) (044) 4866438**

Centro: **IMS** Laboratório: **n. 10**

Telefone: **(038) (044) 4329529**

e-mail: **osipov10@yandex.ru**

10

---

Nome: **ANA LÚCIA DIEGUES SKURY**

15 Qualificação: **Dsc.**

Endereço: **Rua Teixeira de Mello, 150 – Parque Leopoldina –Campos dos Goytacazes - RJ**

CPF: **837.717.357-34**

Endereço comercial: **Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia -**

20 **Campos dos Goytacazes - RJ**

CEP: **28.013 – 602**

Centro: **CCT** Laboratório: **LAMAV**

Telefone: **(22) 2726-1626** ramal: **39**

e-mail: **lucia@uenf.br**

---

---

“CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE  
DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO”

5

A presente Invenção refere-se ao ramo da produção de ligas à base de Ni por fusão dos componentes e, em particular, para a obtenção dos catalisadores-solventes para aplicação em processos de síntese de diamantes por métodos de altas pressões e altas temperaturas, com utilização no campo da

10 engenharia de materiais.

Atualmente, os catalisadores-solventes mais utilizados na síntese catalítica de diamantes, na forma elementar ou ligados, são os metais de transição do grupo VIII do sistema periódico, além de Mn, Cr e Ti, e as ligas Ni-Mn, Ni-Fe e Co-Fe [1-2].

15

A síntese de diamantes é realizada a partir da mistura reativa que compõe os pós de grafite e liga catalizador-solvente em quantidade e proporções adequadas, utilizando os parâmetros de pressão e temperatura correspondentes à região da estabilidade termodinâmica do diamante, que fica acima da linha de equilíbrio “grafite-diamante”.

20

A síntese catalítica de diamantes realiza-se em câmaras de compressão contidas nos dispositivos de alta pressão que geram os valores necessários de alta pressão e temperatura no meio sólido comprimível, confeccionados de material termo-isolante, como, por exemplo, a calcita, podendo

25 assumir diversas construções.

30

Com o objetivo de conferir propriedades especiais aos diamantes, dado que os catalisadores-solventes influenciam sobre a eficiência do processo do crescimento dos cristais, têm-se utilizado novos metais catalisadores no processo de síntese de diamantes, como, por exemplo, o magnésio, que possibilita

---

obter diamantes com propriedades semicondutoras [3] que possuem grande demanda no campo da eletrônica.

No entanto, para a realização do processo de síntese de diamantes, utilizando o sistema Mg-C, são necessários altos valores de parâmetros, como pressões a partir de 8,0 GPa, temperaturas acima de 1730°C [4,5,6] e a relação adequada entre Mg e grafite. Além disso, a oxidação intensa do Mg durante o processo de síntese provoca frequentemente ejeções, tipo explosão, do meio sólido comprimível para fora da câmara de compressão do dispositivo de alta pressão, causando interrupções no processo, desperdício de matéria prima e do meio sólido comprimível, e diminuição da vida útil do dispositivo de alta pressão. As ejeções são causadas devido à oxidação intensa do magnésio e a geração de gases no interior da célula reativa, composta de grafite e liga metálica fundida, porque é impossível hermetizar a câmara de compressão que não permita a entrada de oxigênio na célula reativa. Neste caso, todo o material da célula reativa é perdido, devido o material ser lançado para fora do dispositivo de alta pressão (DAP), tornando-se desvantajoso a utilização do Mg na forma elementar para a síntese.

De modo geral, a viabilidade econômica dos processos catalíticos de síntese de diamantes depende dos parâmetros de pressão e temperatura necessários à síntese, e sucessos têm sido alcançados com catalisadores em forma de ligas que possibilitam a síntese de diamantes sob menores parâmetros de pressão, em torno de 4,5 GPa, e temperatura, em torno de 1230 °C, em relação aos parâmetros utilizados pelos catalisadores elementares [7].

De outro lado, como é conhecido, ligas catalisador-solventes à base de níquel, como as do sistema Mn-Ni, podem diminuir os valores dos parâmetros de pressão e temperatura envolvidos no processo de síntese de diamantes a valores próximos de 4,5 GPa e 1230 °C [8]. O que é bastante vantajoso para a produção, pois permite a utilização de volumes maiores de câmaras de compressão dos dispositivos de alta pressão, o aumento da vida útil dos dispositivos que influenciam positivamente no aumento da produtividade, e a diminuição do custo de produção dos diamantes.

Para a produção de diamantes com propriedades semi-condutoras, a liga catalisador-solvente deve conter o Mg. A indústria de produção de diamantes com essa propriedade não utiliza ligas de Mg-Ni, possivelmente devido à baixa precisão em relação aos componentes que compõem a liga convencional. A precisão do teor de Mg-Ni é muito importante para os processos de síntese de diamantes.

Patentes registradas, referentes ao desenvolvimento de métodos e dispositivos para produção de ligas à base de Mg por fusão simples [9,10], apresentam processos que utilizam vácuo, atmosferas e/ou escórias protetoras, tornando a sua produção bastante complexa, pois aumenta o tempo de obtenção da liga e não permite uma alta precisão dos componentes. Em outro exemplo, na patente [11], o processo de obtenção da liga a base de Mg via fusão, além de exigir atmosfera controlada, necessita de um dispositivo tecnológico complementar e complexo, o que encarece ainda mais a produção.

A patente [12] apresenta a produção de ligas à base de misturas de pó de Mg e Ni pré-compactadas sob a pressão que varia na faixa de 300 a 900 MPa. O compactado Mg-Ni é mergulhado em tanque contendo magnésio fundido com temperatura que varia acima do seu ponto de fusão e abaixo da temperatura de ebulição. O magnésio do compactado é fundido devido à sua temperatura se igualar a do magnésio fundido do tanque, e, o Ni, não é fundido devido à temperatura do magnésio do tanque ser inferior à temperatura de fusão do níquel, fazendo com que este se dissolva no compactado. A fusão do magnésio do compactado e a posterior dissolução do níquel formam a liga metálica. No entanto, para que não ocorra a reação do magnésio do tanque com o oxigênio do ar, é necessária a utilização de uma escória protetora que é colocada sobre o magnésio do tanque. Esse método necessita de dispositivo tecnológico de compactação e de tanque de magnésio fundido para obtenção da liga com menor tempo de produção, além de não permitir alta precisão do teor dos componentes da liga. E mais, os processos de obtenção industrial de ligas pela prensagem podem se tornar complexos e inviáveis economicamente e/ou tecnologicamente, dependendo da composição de liga que se deseja produzir.

Então, a realização do processo de obtenção da liga Mg-Ni apresenta dificuldades devido à preparação dos componentes ser efetuada de maneira criteriosa, à manutenção das condições rígidas de segurança, ao longo tempo de operação e ao elevado custo de aplicação do processo em geral. Além disso, a obtenção de liga com composição adequada para a síntese de diamantes é uma tarefa bastante complexa.

Conforme informações supracitadas, ligas à base de Mg-Ni somente são obtidas pela fusão dos elementos em condições específicas, utilizando vácuo ou atmosferas protetoras; e, até o momento, essas ligas não foram utilizadas como catalisador-solventes nos processos de síntese de diamantes com o objetivo de proporcionar propriedades semicondutoras.

A presente invenção tem como objetivo fornecer o catalisador-solvente à base de níquel (Ni) para a síntese de diamantes em sua região de estabilidade termodinâmica, incluindo como segundo elemento o magnésio, formando composições de 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni a 0,67 %at. Mg + 0,33 %at. Ni, sob ação de altas pressões e altas temperaturas. Estas faixas de composições possibilitam a produção de diamantes com propriedades e morfologias variadas.

Para a produção das ligas com as composições citadas, é proposto um método de obtenção de catalisador-solvente para síntese de diamantes, em que a mistura dos pós de Mg e Ni, previamente compactados, sob pressão na faixa de 300 a 700 MPa, e em proporções pré-determinadas, submetem-se a altas pressões, de 1,0 a 5,0 GPa, e altas temperaturas, de 1000 °C a 1450 °C, com duração de 1 a 6 minutos, utilizando um meio sólido comprimível termo-eletro resistente para geração da pressão necessária. Esse método permite produzir, para a síntese de diamantes, uma liga com composição que garanta a obtenção de diamantes com propriedades pré-estabelecidas.

O método também está propondo que a mistura compactada de pós de Mg e Ni, durante a aplicação de alta pressão, submete-se a um pré-aquecimento de 500 a 600 °C, durante 30 a 60 segundos. O pré-

aquecimento torna possível a saída dos gases que podem reagir com os componentes da liga a ser fundida.

5 É necessário complementar que o método de obtenção do catalisador-solvente baseia-se na utilização inicial de misturas de pós de Mg e Ni com granulometria na faixa de 0,5 a 1,5 mm. A granulometria nesta faixa possibilita diminuir os óxidos presentes na liga catalisadora.

10 O método de obtenção do catalisador-solvente também está propondo a diminuição de óxidos e carbetos na liga produzida. O conjunto que compõe a mistura compactada de Mg e Ni e o meio sólido comprimível, antes e durante a aplicação de altas pressões e altas temperaturas, submete-se à ação de vácuo na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  torr, o que possibilita obter um catalisador-solvente sem a presença de oxigênio na estrutura, permitindo produzir diamantes  
15 com melhores propriedades semi-condutoras.

A presente invenção inibe a reação do magnésio com a atmosfera sem a necessidade de utilização de escória protetora, possibilitando alta precisão do teor dos componentes da liga. A utilização de vácuo, no método  
20 proposto, produz uma liga mais pura.

De acordo com a presente invenção, a obtenção do catalisador é independente do tipo de dispositivo gerador da alta pressão. A produção do catalisador Mg-Ni pode ser realizada tanto em dispositivo de alta  
25 pressão comum, utilizado para síntese de diamantes, quanto em dispositivos especiais. A invenção possibilita a otimização dos processos de síntese catalítica de diamantes, causando redução de tempo, aumento da vida útil dos dispositivos de alta pressão, além de conferir propriedades especiais aos diamantes.

30 O método poderá ser mais bem compreendido através da descrição detalhada da invenção em consonância com os desenhos em anexo, onde:

Fig. 1 – representa uma vista de corte axial da célula reativa (1) a fim de ser instalada no dispositivo de alta pressão para produção de ligas à base de Mg-Ni.

São apresentadas três esquemas, Fig. 1a, Fig. 1b e Fig. 1c., de montagens das células reativas (1):

Fig. 1a Esquema da célula reativa (1), composta pela mistura pré-compactada (2) à base de pós de Mg e Ni, forno de grafite (3) com formato tubular, dois discos de grafite (4), dois anéis de proteção (5) fabricados com material cerâmico termo-eletro resistente e dois discos de grafite (6) para condução elétrica;

Fig. 1b Esquema da célula reativa (1), composta pela mistura pré-compactada (2) de pós de Mg e Ni, dois discos de grafite (4), dois discos de proteção (7) fabricados com material termo-eletro resistente e dois anéis de grafite ou metal (8) de alta resistência térmica para condução elétrica;

Fig. 1c Esquema da célula reativa (1), composta pela mistura pré-compactada (2) de pós de Mg e Ni e dois discos (9) fabricados a partir da mistura de pós de grafite e de material cerâmico termo-eletro resistente em proporção 1:1.

Fig. 2– Representação, como exemplo, de um corte axial do conjunto composto por uma célula reativa (1) inserida em uma cápsula deformável (10) instalada num dispositivo de alta pressão (11) do tipo bigorna com concavidade (12) central antes da geração da alta pressão, conforme parte esquerda do desenho. A parte direita apresenta a compressão do conjunto da célula reativa (1) e a cápsula deformada (13) durante a geração da alta pressão dentro das concavidades (12) que formam a câmara de compressão. A compressão é acompanhada pela formação da gaxeta (14) do mesmo material da cápsula deformada (13) entre as bigornas do dispositivo (11).

Fig. 3 – Representação esquemática do corte longitudinal do dispositivo de alta pressão (11), do tipo bigorna, com concavidade (12) central com a cápsula deformada (13) e a célula reativa (1), formando com a bucha eletro-isolante (15) uma câmara de vácuo (16) ligada a uma bomba de vácuo (17).

Em conformidade com as figuras e a descrição sobre a novidade da invenção acima relacionada, o novo catalisador-solvente de Mg-Ni pode ser obtido pelo processo de obtenção de que consiste em:

- 
- Preparação dos pós de Mg e Ni com granulometria de 0,5 a 1,5 mm em proporções pré-estabelecidas;
  - Mistura dos pós de Mg e Ni em misturador durante 30 a 60 min;
  - Pesagem da mistura em conformidade com o seu volume na célula reativa (1);
- 5
- Pré-compactação, sob pressões de 300 MPa a 700 MPa, da mistura dos pós em formato cilíndrico com dimensões adequadas para a célula reativa (1) e cápsula deformável (10);
  - Fabricação dos componentes da célula reativa (1) em conformidade com um dos esquemas apresentados nas Figs. 1a, 1b e 1c;
- 10
- Fabricação da cápsula deformável (10) utilizada como meio sólido comprimível e adequada ao tipo de dispositivo de alta pressão (11) a ser utilizado. O material da cápsula deformável (10) deve possuir propriedades termo-eleto resistentes e elasto-plásticas adequadas ao processo;
- Montagem da célula reativa (1) dentro da cápsula deformável (10). A célula
- 15
- reativa (1) é montada de acordo com um dos três arranjos de componentes apresentados nas Fig. 1a, 1b e 1c:
- O arranjo da Fig. 1a permite o aquecimento da mistura de pós pré-compactados (2) de Mg e Ni através do forno de grafite (3) e discos de grafite (4).
- 20
- O arranjo da Fig. 1b apresenta a montagem da célula reativa (1), para um aquecimento direto por meio de um fluxo de corrente elétrica que atravessa longitudinalmente toda a mistura pré-compactada (2), através dos anéis de grafite ou metal (8) de alta resistência térmica para condução elétrica
- 25
- Na Fig. 1c é mostrado o arranjo simples para aquecimento direto que inclui a mistura pré-compactada (2) e dois discos (9) fabricados de misturas de pó de grafite e pó de material cerâmico com propriedades termo-eleto resistentes, como calcita,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , etc.
- 30
- Instalação da cápsula deformável (10) montada dentro do dispositivo de alta pressão (11), conforme parte esquerda da Fig. 2. O conjunto cápsula deformável

(10) e dispositivo de alta pressão (11) são levados para dentro da prensa hidráulica.

- Em seguida, sobre o dispositivo de alta pressão (11), aplica-se a força da prensa que aproxima as partes do dispositivo do tipo bigorna com concavidade (12) central (neste caso), gerando a alta pressão na sua câmara de compressão composta pela suas concavidades (12) aproximadas simultaneamente na célula reativa (1) formando a gaxeta (14) pela extrusão do material da cápsula deformada (13) que desempenha função de vedante e isolante elétrico das partes do dispositivo de alta pressão (11).
- 5
- 10 - Ao atingir a pressão de 1,0 GPa a 5,0 GPa liga-se o aquecimento. A corrente elétrica passa através da célula reativa (1) ou forno (3) gerando calor por efeito Joule que funde a mistura de Mg e Ni. Durante um tempo determinado, 1,0 a 6,0 minutos, os valores da pressão de trabalho e temperatura, 1000 a 1450 °C, mantêm-se constantes. Ao final do processo de aplicação da temperatura o aquecimento é desligado e em seguida a pressão é reduzida a zero;
- 15
- Por último, a liga de Mg-Ni fundida pode ser retirada de dentro da cápsula deformada (13). O cilindro da liga é submetido a uma limpeza superficial. O catalisador-solvente pode então ser aplicado na síntese de diamantes em forma de partículas ou discos de pequena espessura.
- 20
- No caso do pré-aquecimento de 500 a 650°C sob a pressão de trabalho, os pós de Mg e Ni deformam-se plasticamente, diminuindo a porosidade, e, assim, a presença do oxigênio no compactado e a posterior oxidação do Mg.
- A aplicação de granulometria máxima possível de 0,5 a 1,5mm de pós de Mg e Ni para fusão sob alta pressão e alta temperatura também diminui a oxidação do
- 25 Mg.
- No caso da construção apresentada na Fig. 3, utiliza-se uma bucha eletroisolante (15) formando a câmara (16) de vácuo que possui ligação com uma bomba de vácuo (17). O procedimento da obtenção da liga, neste caso, se inicia conforme apresentado a seguir. Antes da aplicação da força da prensa, o espaço
- 30 entre as partes do dispositivo de alta pressão (11) é submetido a vácuo na ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  torr, durante determinado tempo do processo de obtenção da liga. A bucha (15) pode ter as vedações adequadas.

Um exemplo prático, em conformidade com a Fig. 1a, de obtenção de liga Mg-Ni sob altas pressões e altas temperaturas, a fim de ser utilizada como catalisador-solvente na síntese de diamantes obtendo a granulometria de cristais de 10 a 160µm com morfologia dominante de octaedros e cubos, está descrito a seguir:

Misturam-se os pós de Mg e Ni com granulometria entre 0,6 a 0,8 mm na proporção de 0,23 at. % Mg + 0,77 at. % Ni. A mistura formada é pré-compactada em forma de um cilindro com diâmetro de 26 mm e altura de 20 mm, usando pressão de 430 MPa. Prepara-se, por usinagem, o forno de grafite (3) de eletrodo com diâmetro interno de 26 mm, externo de 30 mm e altura de 20 mm. O cilindro da mistura pré-compactada (2) de Mg-Ni é instalado dentro do forno de grafite (3). Nos topos do cilindro instalam-se discos de grafite (4) de eletrodo e os anéis de proteção (5) feitos de pó de  $ZrO_2$ . O conjunto é instalado numa cápsula deformável (10) fabricada de calcita. A cápsula montada é instalada na concavidade (12), de diâmetro de 55mm, da bigorna inferior do dispositivo de alta pressão (11) com posterior instalação da bigorna superior. Sobre o dispositivo de alta pressão (11) montado com a cápsula deformável (10), que desempenha o papel do meio sólido comprimível, aplica-se a força da prensa, gerando dentro da câmara de compressão formada pelas concavidades (12) alta pressão na faixa de 3,8 a 4,0 GPa. A seguir aciona-se o aquecimento até se estabelecer a temperatura de 1300 °C a 1350 °C. Mantém-se a pressão e a temperatura aplicadas durante 4,8 a 5,0 min. No fim do processo desliga-se o aquecimento e a pressão reduz-se a zero gradativamente. A liga de Mg-Ni é retirada do corpo da cápsula deformada (13). A liga obtida pode conter até 5% de Mg oxidado, o que é menor que o obtido na mesma liga por fusão comum. O cilindro obtido da liga submete-se a usinagem a fim de limpar sua superfície e de se obter cavacos com dimensões pré-estabelecidas. Estes cavacos são misturados com grafite na proporção de 50 % por 50 %. Submete-se a mistura às altas pressões e altas temperaturas em dispositivo de alta pressão de qualquer tipo, realizando a síntese sob a pressão de 6,5 GPa e a temperatura de 1450 °C durante 1-15 minutos. No resultado da síntese obtém-se diamantes com granulometrias de 10,0 µm a 160,0 µm em forma de cubos e octaedros.

O novo catalisador-solvente a base da liga Mg-Ni e o método de sua obtenção possibilitam diminuir os parâmetros de pressão e temperatura, facilitando a produção de diamantes com propriedades específicas e granulometria e morfologia determinadas.

5

10

15

20

25

30

35

40

---

---

## REIVINDICAÇÃO

5

### “CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO”

- 10 1. Catalisador-solvente à base de níquel (Ni) para a síntese de diamantes, em sua região de estabilidade termodinâmica, caracterizado pelo fato de que o catalisador-solvente inclui como o segundo elemento o magnésio (Mg) formando composições de liga de 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni a 0,67 %at. Mg + 0,33 %at. Ni, sob ação de altas pressões e altas temperaturas;
- 15 2. O método de obtenção do catalisador-solvente para a síntese de diamantes, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura dos pós de Mg e Ni, previamente compactada sob pressões de 300 a 700 MPa, em proporções pré-determinadas, submete-se a altas pressões na faixa de 1,0 a 5,0 GPa e altas temperaturas na faixa de 1000 °C a 1450 °C com  
20 duração de 1 a 6 minutos, utilizando um meio comprimível sólido termo-eletro resistente para geração da pressão necessária;
- 25 3. O método de obtenção do catalisador-solvente para a síntese de diamantes, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a mistura compactada de pós de Mg e Ni durante a aplicação de altas pressões, submete-se a um pré-aquecimento de 500 a 650 °C durante 30 a 60 segundos.
- 30 4. O método de obtenção do catalisador-solvente para a síntese de diamantes, de acordo com as reivindicações 2 e 3, caracterizado pelo fato de que os pós iniciais da mistura de Mg e Ni possuem granulometria na faixa de 0,5 mm a 1,5 mm;

5. O método de obtenção do catalisador-solvente para a síntese de diamantes, de acordo com a reivindicação 2, 3 e 4, caracterizado pelo fato de que o conjunto que compõe a mistura compactada de Mg e Ni e o meio sólido comprimível, antes e durante a aplicação de altas pressões e altas temperaturas, submete-se a ação de vácuo na ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  torr.

5

10

15

20

25

30

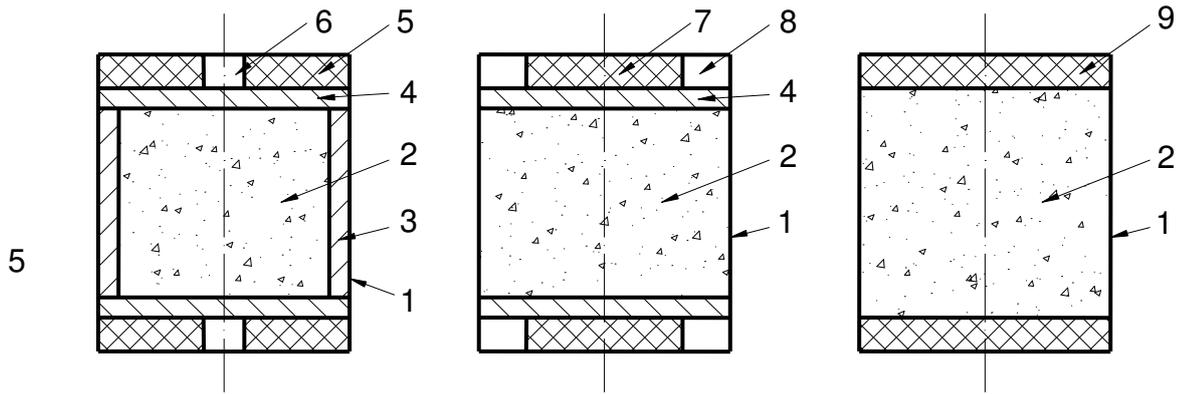
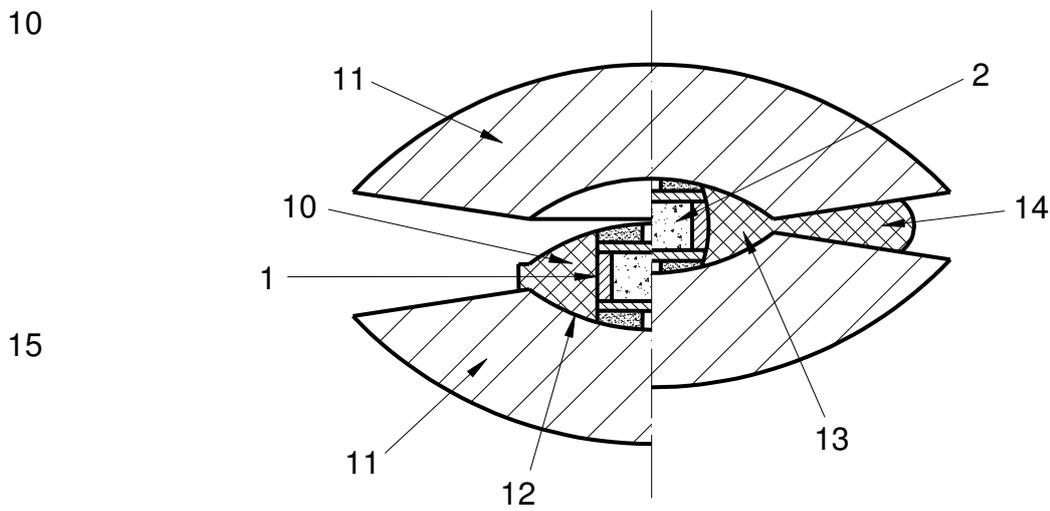


Fig. 1a

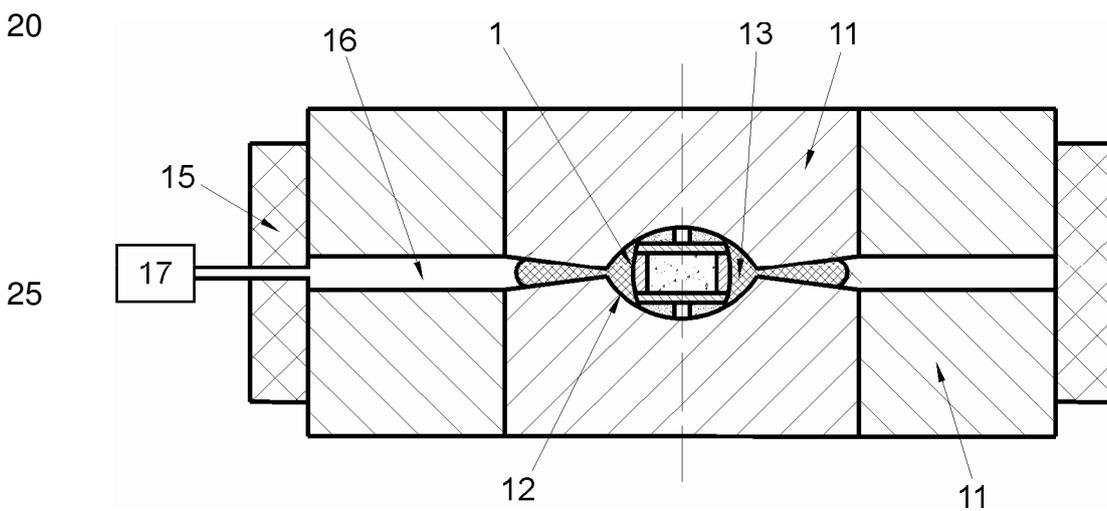
Fig. 1b

Fig. 1c

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

## RESUMO

5

### **“CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO”**

10 Patente de invenção do catalisador-solvente à base de Ni e Mg para a síntese de diamantes, fornecendo composições de 0,23 %at. Mg + 0,77 %at. Ni a 0,67 %at. Mg + 0,33 %at. Ni sob ação de altas pressões, 1,0 a 5,0 GPa, e altas temperaturas, 1000 °C a 1450 °C, com duração de 1,0 a 6,0 minutos.

15

20

25

30

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5

“CATALISADOR-SOLVENTE PARA SÍNTESE DE DIAMANTES E O MÉTODO DE SUA OBTENÇÃO”

10

[1] Patent N<sup>o</sup> US2947609. Diamond synthesis. Strong H. M. Pub. 1960-08-02;

[2] Sung C. M., Tai M. F. Mechanism of the solvent-assisted graphite to diamond transition under high pressure: implications for the selection of catalysts. High Temp-High Press: 1995/1996; 27/28; N5, pp. 523-546;

15

[3] Shulzhenko A.A., Novikov N.V., Chipenko G.V., J. Superhard Mater. 3 (1988) pp. 10-18;

[4] Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. Appl. Phys. Lett. 1994; 65, N<sup>o</sup> 6, pp. 784-786;

20

[5] Shulzhenko A. A., Ignatieva I. Yu., Beliavina N. N., Belousov I. S. Diagrama de estado do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa. J. Superhard Materials. 1988, N<sup>o</sup> 4, pp. 17-21;

[6] Patent N<sup>o</sup> GB1315778, Synthesis of Diamond. Shulzhenko A. A., Getman A. F. Pub. 1973-05-02;

[7] Ignat'eva I. Yu., Butylenko A. K. The melting diagram of the Mn-Ni-C system at 60 Kbar. High Temp-High Press. 1977, N<sup>o</sup> 9, pp 677-679;

25

[8] Muncke G. Physics of diamond growth. In: The properties of diamond. Ed. By J. F. Fied. London, etc: Academic Press. 1979, pp 473-497;

[9] Patent EP0 N<sup>o</sup> 624413, ICI. B22 D 18/8. Method and Apparatus for controlled low pressure casting under vacuum for aluminum – or magnesium alloys. Merrien Pierre. Pub 1994-11-17;

30

[10] Patent N<sup>o</sup> GB1246379, ICI C22 C1/02. Production of nickel – magnesium alloys. Schelleng Robert Douglas. Pub. 1971-09-15;

[11] Patent WO 9948637, ICI B22 D39/06. Method and device for handling molten metal baths, notably of magnesium alloys. Haferkamp H. B., Bach F. W., Nimeyer M., Lindrer P., Bohling P., Juchmann P. Pub 1999-09-30;

[12] Patent N° GB751567, ICI C22 C1/02. Production of magnesium base alloys  
5 Gibbs P., Lagowski B. Pub. 1956-07-06.