

**“OBTENÇÃO DOS DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C COM ADIÇÃO DE ZN COMO
DILUENTE EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS”**

LUCIANA ALMEIDA SÁ

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

Orientadora: Prof^a. Ana Lúcia Diegues Skury

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
DEZEMBRO – 2009

**“OBTENÇÃO DOS DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C COM ADIÇÃO DE ZN COMO
DILUENTE EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS”**

LUCIANA ALMEIDA SÁ

Aprovado em ___/___/___

Comissão Examinadora

Prof^a. Ana Lúcia D. Skury (D.Sc. Engenharia de Materiais - UENF) Orientadora

Prof^a. Gloria Maria Azevedo Botelho (D.Sc. Química Analítica Inorganica – CTEX)

Prof. João Jose de Assis Rangel (D.Sc. Engenharia de Materiais - UENF)

Prof. Guerold S Bobrovnitchii (PhD. Engenharia de Mecânica –LAMAV/CCT/UENF)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	X
AGRADECIMENTOS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O DIAMANTE	4
2.2 OS PROCESSOS DE SÍNTESE DO DIAMANTE	5
2.2.1 PRODUÇÃO DE DIAMANTES VIA ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA (APAT)	7
2.2.1.1 TRANSIÇÃO DIRETA DE FASE	7
2.2.1.2 SÍNTESE CATALÍTICA	7
2.3 MECANISMO DE SÍNTESE	11
2.4 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO DIAMANTE	12
2.4.1 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	12
2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	14
2.6 PROPRIEDADE DO DIAMANTE	17
2.6.1 RESISTÊNCIA AO CISLHAMENTO	18
2.6.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	18
2.6.3 FRIABILIDADE	19
2.6.3.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FRIABILIDADE	23
2.6.3.2 CLASSIFICAÇÃO DE DIAMANTES FRIÁVEIS NA INDÚSTRIA	24

2.7	RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA CRISTALINA DO DIAMANTE E A FRIABILIDADE	27
2.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
	CAPÍTULO 3: METODOLOGIA	31
3.1	<i>MATÉRIA-PRIMA PARA O PROCESSO DE SÍNTESE DO DIAMANTE</i>	32
3.2	<i>PREPARAÇÃO DA MISTURA REATIVA E MONTAGEM DA CÉLULA DE REAÇÃO</i>	32
3.3	<i>CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE ALTA PRESSÃO</i>	33
3.3.1	CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA	33
3.3.2	CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO	33
3.4	PARÂMETROS DE SÍNTESE	33
3.5	EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS DIAMANTES A PARTIR DE AGLOMERADOS	34
3.6	CARACTERIZAÇÃO	35
3.6.1	CÁLCULO DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO	35
3.6.2	MORFOLOGIA	36
3.6.3	ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	36
3.6.4	ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DO RAIO X	37
3.6.4.1	CALCULO DO GT	37
3.6.4.2	CALCULO DO PERCENTUAL DA ESTRUTURA HEXAGONAL PERFEITA (PHP)	37
3.6.5	DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMETRIA	38
3.6.6	FRIABILIDADE	38
	CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	ANÁLISE DOS AGLOMERADOS	40
4.2	PRODUTIVIDADE DO PROCESSO	56
4.3	MORFOLOGIA DOS CRISTAIS	59
4.4	CARACTERIZAÇÃO	66
4.5	DETERMINAÇÃO DA FRIABILIDADE	67
	CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	72
	CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
	CAPÍTULO 7: REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	75

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura do Diamante (Sque, 2006)	4
Figura 2	Os planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e abaixo a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Kindlein, 1999)	5
Figura 3	<i>Diagrama de fases do carbono com as regiões características para cada método de síntese (adaptado de Pal'yanov et al, 1997).</i>	6
Figura 4	<i>Temperaturas características da solução de alguns metais com a grafite: 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes (adaptado de Skury, 2001).</i>	9
Figura 5	<i>Regiões do diagrama de fase do carbono em que alguns catalisadores metálicos favorecem a síntese (adaptado de Bovenkerk et al., 1959).</i>	9
Figura 6	<i>Solubilidade do carbono (grafite e diamante) na fusão metálica em termos da temperatura de síntese, sob pressão constante (Burns et al., 1999).</i>	10
Figura 7	Diagrama de estabilidade do Grafite-Diamante (Kirkley et al., 1991).	13
Figura 8	<i>Diagrama P-T distinguindo as diferentes regiões morfológicas do diamante (adaptado de Muncke, 1979).</i>	15
Figura 9	Efeito do tempo de teste sobre o tamanho das partículas com aumento de x1000 (adaptado de Zhou et al, 1996)	20
Figura 10	Séries de perfis de distribuição para diamantes entre 12 a 17 μm (adaptado de Belling e Dyer, 1964).	21
Figura 11	Série PremaDia de abrasivos de diamante de primeira linha para indústria mecânica (adaptado do catálogo Element Six)	26

Figura 12	Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central. DAP com a cápsula montada e instalada.	31
Figura 13	cápsula: (1 – Condutores de grafite; 2 – Discos de proteção; 3 – Cápsula deformável; 4 – Mistura reativa).	32
Figura 14	Esquema geral do processo de purificação (Skury, 2001)	34
Figura 15	Equipamento utilizado nos testes de friabilidade	39
Figura 16	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, sem adição de Zn.	40
Figura 17	Detalhe da região de fratura do aglomerado, sem adição de Zn.	41
Figura 18	Detalhe da superfície dos cristais.	42
Figura 19	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 1% Zn.	43
Figura 20	Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 1%Zn.	44
Figura 21	Detalhe da superfície dos cristais, 1%Zn.	44
Figura 22	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 2% Zn.	45
Figura 23	Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 2%Zn.	45
Figura 24	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 3% Zn.	46
Figura 25	Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 3%Zn.	46
Figura 26	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 4% Zn.	47
Figura 27	Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 4%Zn.	47
Figura 28	Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 5% Zn.	48

Figura 29	Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 5%Zn.	48
Figura 30	Variação do grau de transformação em função do teor de Zn.	49
Figura 31	Variação do número de cristais em função do teor de Zn.	50
Figura 32	Aspecto da morfologia do grafite para amostra sem zinco.	51
Figura 33	Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 1% zinco.	52
Figura 34	Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 2% zinco.	52
Figura 35	Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 3% zinco.	53
Figura 36	Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 4% zinco.	53
Figura 37	Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 5% zinco.	54
Figura 38	Variação do PHP em função do teor de zinco.	54
Figura 39	Detalhe dos cristais recobertos com filme metálico e espectro de EDS	55
Figura 40	Produtividade em função do teor de zinco.	56
Figura 41	Variação da potência elétrica para cada teor de zinco.	57
Figura 42	Variação da potência elétrica para todos os teores de ZN.	58
Figura 43	Aspecto geral da morfologia dos cristais sem adição de Zn.	59
Figura 44	Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 1% Zn.	59
Figura 45	Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 2% Zn.	60
Figura 46	Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 3% Zn.	60
Figura 47	Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 4% Zn.	61
Figura 48	Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 5% Zn.	61
Figura 49	Variação da resistência elétrica em função do teor de zinco.	62

Figura 50	Morfologia dos cristais.	64
Figura 51	Defeitos superficiais dos diamantes.	65
Figura 52	Distribuição da granulometria em função do teor de zinco.	66
Figura 53	Distribuição granulométrica após teste de friabilidade do grupo 7.	67
Figura 54	Distribuição granulométrica após teste de friabilidade do grupo 8.	68
Figura 55	Variação do percentual de quebra dos cristais	69
Figura 56	Variação do índice de friabilidade.	69
Figura 57	Morfologia dos cristais após ensaio de friabilidade (grupo 7 - 212 μ m).	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades do Diamante	17
Tabela 2	Resistência teórica do diamante ao cisalhamento (Evans, 1962).	18
Tabela 3	Resultados dos Testes de Compressão.	19
Tabela 4	Particularidades do processo de síntese aplicados na indústria (Benea e Griffin, 2003).	28

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela oportunidade e pelo privilégio que nos foram dados em compartilhar tamanha experiência e, ao freqüentar este curso, perceber e atentar para a relevância de temas que não faziam parte, em profundidade, das nossas vidas.

Aos meus pais, que sempre me deram forças para encarar a vida de frente e pela dedicação em formar os seus filhos. A minha mãe por cumprir este papel magistralmente e pelo amor intenso. Essa monografia é uma homenagem ao seu trabalho. Ao meu pai por ser tão pai em minha vida, pelos pés no chão e pelo carinho sempre.

Aos meus filhos Pedro e Caio pela paciência em tolerar a minha ausência.

Aos meus irmãos, Fabiano e Carolina, pelo carinho e força que me dão, por estarmos sempre juntos nos momentos mais importantes.

Ao meu esposo, Leonardo por acrescentar razão e beleza aos meus dias.

E meus primos Marcos Vinicius, Angélica e Juliana e minha tia Marilene pelo amor e apoio de sempre.

A Orientadora Prof. Ana Lucia Diegues Skury pelo incentivo, simpatia e presteza no auxílio às atividades e discussões.

Aos demais idealizadores, coordenadores, funcionários e a todos os professores e seus convidados pelo carinho, dedicação e entusiasmo demonstrado ao longo do curso.

Aos amigos e colegas, em especial, Simone e Jeuziane, pelo incentivo e pelo apoio constantes.

Aos meus antigos amigos que permaneceram comigo mesmo com toda a distância. Em especial à Lígia e Inês. O contato é pouco, mas o carinho é imenso.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível.

“Nenhum homem realmente produtivo pensa como se estivesse escrevendo uma dissertação.”

Albert Einstein

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

OBTENÇÃO DOS DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C COM ADIÇÃO DE ZN COMO DILUENTE EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

Luciana Almeida Sá

ORIENTADORA: PROF^a ANA LÚCIA DIEGUES SKURY

Este trabalho de mestrado teve como objetivo principal investigar o processo de síntese de diamante produzido a partir da mistura reativa impregnada com diluente. O processo de síntese de diamante em altas pressões e altas temperaturas em condições industriais é sempre realizado em presença de metais solventes/catalizadores. No presente estudo foi utilizado como solvente/catalizador a liga Ni-Mn. Com base em dados reportados na literatura como diluente foi utilizado o zinco.

Apresenta-se uma análise da influência do diluente zinco, sobre a produtividade do processo de síntese de diamante via altas pressões e altas temperaturas. Paralelamente, é apresentada também uma análise da influência deste diluente sobre a distribuição granulométrica, morfologia e friabilidade dos cristais. Finalmente, é apresentada uma análise com relação ao mecanismo de síntese em presença do zinco.

A partir dos resultados obtidos, foi feita uma análise da região de fratura dos aglomerados e mostrado que a presença do Zn na região de formação dos diamantes altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais.

Um dos pontos observado no estudo é que a maior concentração dos diamantes, independente do teor de zinco constitui-se na granulometria entre 150 e 212 μm . Todas as amostras apresentam comportamento semelhante, exceto pelo fato de que para os teores de 2 a 4% existe uma nítida tendência para o deslocamento do pico em direção às maiores granulometrias.

Palavras Chave: síntese de diamantes, friabilidade, morfologia.

Summary of dissertation submitted to the CCT / UENF as part of the requirements for obtaining a Master degree in Engineering and Materials Science.

PROCUREMENT OF DIAMONDS IN THE NI-MN-C WITH ADDITION OF ZN AS DILUENT IN CONDITIONS OF HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURES

Luciana Almeida Sá

Advisor: prof Ana Lucia Diegues Skury

This master's thesis aimed to investigate the synthesis process of diamond produced from the reactive mixture impregnated with diluent. The process of diamond synthesis at high pressures and high temperatures in industrial conditions is always performed in the presence of metal solvent / catalysts. In the present study was used as solvent / catalyst alloy Ni-Mn. Based on data reported in the literature as diluent was used zinc.

It presents an analysis of the influence of diluent zinc on the productivity of the process of diamond synthesis via high pressures and high temperatures. In addition, it also presented an analysis of the influence of solvent on the particle size distribution, morphology and brittleness of the crystals. Finally, we presented an analysis regarding the mechanism of synthesis in the presence of zinc.

From the results obtained, an analysis was made of the fractured region of clusters and shown that the presence of Zn in the formation of the diamond changes the mechanism of nucleation and crystal growth.

One of the points observed in the study is that the higher concentration of diamonds, regardless of zinc is in the size between 150 and 212 micrometers. All samples showed similar except that for the levels of 2 to 4% is a clear tendency to shift the peak toward smaller sizes.

Keywords: synthesis of diamonds, friabilidade, morphology.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta de que os diamantes são feitos de carbono, tentou-se numerosas vezes imitar o trabalho da natureza, porém sem sucesso. Naquela época as tentativas para a produção de diamantes sintético falharam devido o pouco conhecimento científico acumulado até então. Entretanto, por volta da metade do século vinte este problema foi solucionado, pela determinação da linha de equilíbrio entre o grafite e diamante por Simon e Berman (Choudhary et al., 1998), culminando com o primeiro sucesso oficial na produção de diamantes sintéticos por pesquisadores da General Electric através do chamado método catalítico, onde submete-se uma mistura de grafite com um metal (ou liga) à condições de altas pressões e altas temperaturas.

Desde a primeira síntese de diamantes em 1955 pelo General Electric (Bundy et al., 1955), vários metais tem sido utilizados como catalisadores para o crescimento de diamantes e hoje em dia os mais utilizados são do grupo VIII da tabela periódica, tais como: o Ni (Níquel), Co (Cobalto), Fe (Ferro) e suas ligas. Outros metais, tais como Pt (Platina), Rh (Ródio), Ru (Rutênio), Pa (Protactínio), Ir (Iridio), Os (Ósmio), Ta (Tântalo), Mn (Manganês) e Cr (Cromo) também atuam como catalisadores (Bovenkerk et. al., 1959).

O advento do diamante sintético possibilitou a obtenção de grãos de diamante com diferentes propriedades mecânicas e físicas, modificando-se apenas o processo de síntese. É possível a produção de diamantes sintéticos na escala que abrange desde grãos maiores que 3 μm a grãos menores que 1 mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica. Essa diversidade de características permite que o diamante sintético seja utilizado em uma larga variedade de aplicações abrasivas, como o polimento de cerâmicas ou o corte das pedras de granito de alta dureza (Davis et. al, 1996).

Uma das formas utilizadas para alterar as condições do processo de síntese de diamantes é a dopagem da mistura reativa de partida com elementos que permitam o controle do processo de nucleação e/ou velocidade do processo de crescimento dos cristais (Skury et al, 2006). Entre estes elementos encontra-se o

Zinco (Zn), Cobre (Cu) e Germânio (Ge), vem sendo utilizados como co-catalisadores (dopantes) junto aos catalisadores convencionais com o objetivo de alterar ou até mesmo controlar as condições dos processos de nucleação e crescimento dos cristais de diamante de forma a se obter diamantes com características (ou propriedades), tais como morfologia, resistência mecânica e friabilidade pré-determinadas (Kanda et. al., 1994).

Todo pó de diamante sintético é comercialmente produzido pelo processo catalítico a altas pressões e altas temperaturas (APAT). As propriedades intrínsecas dos cristais de diamante são determinadas pela natureza (estática ou dinâmica) e particularidades do processo APAT.

Para um determinado sistema de grafite-catalisador, a cinética do processo de síntese catalítica APAT (taxas de nucleação e crescimento), é controlada pelos parâmetros termodinâmicos – pressão e temperatura. Além disso, as taxas de nucleação e crescimento controlam a natureza e a quantidade de defeitos nos cristais crescidos que são responsáveis pela resistência mecânica do cristal de diamante (Turkevich *et al*, 2002). Altas taxas de crescimento resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físicas e mecânicas e particularmente, sua resistência. Dessa forma, altas taxas de crescimento podem ser atribuídas ao surgimento de cristais com faces irregulares, enquanto que baixas taxas de crescimento podem ser atribuídas ao surgimento de cristais com faces bem definidas (Benea e Griffin, 2003).

O desempenho dos diamantes sintéticos é fator importante para a aplicação industrial, por isso suas propriedades precisam ser definidas e controladas. Em qualquer aplicação, a resistência mecânica e características de fratura como a friabilidade são importantes para o desempenho dos cristais de diamante. Além dessas propriedades, as resistências à compressão, ao cisalhamento e ao desgaste são fundamentais em relação à aplicabilidade dos cristais de diamante (Benea e Griffin, 2003).

O mecanismo de fratura dos diamantes determina a aplicação deles em qualquer processo abrasivo. Durante a ação abrasiva, as arestas tendem a arredondar-se. Este progressivo arredondamento leva a um aumento das tensões mecânicas e térmicas na interface diamante-peça de trabalho. Se continuado, o processo leva a falha da partícula de diamante e danos à peça. Para evitar à falha, as partículas de diamante têm de possuir a capacidade de se microfraturar sob

severas cargas e desenvolver novas arestas cortantes, sendo esta capacidade conhecida como friabilidade. Cabe mencionar que o mecanismo de fratura de partículas de diamante é controlado pela estrutura cristalina (monocristalino ou policristalino) e pela natureza e concentração dos defeitos do cristal, tais como fraturas pré-existentes e impurezas (Benea e Griffin, 2003), os quais podem ser controlados a partir da manipulação adequada dos parâmetros do processo de síntese (Skury, 2001).

1.1 – OBJETIVOS

Desde 2005 vêm sendo desenvolvidas no Laboratório de Materiais Avançados da UENF pesquisas envolvendo o estudo da influência da adição de co-catalisadores (dopantes) sobre o processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C. Os resultados iniciais destas pesquisas (Medeiros, 2005; Skury *et al* 2007) mostraram que a adição de zinco promove um significativo aumento no rendimento do processo e também sobre a friabilidade dos cristais. Foram estudadas adições de zinco variando de 2 a 10%, sendo os melhores resultados observados para o teor de 2% e, portanto, foi levantada a hipótese de que adições em menores teores poderiam ainda ter efeitos mais significativos.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo utilizar a mesma metodologia usada por Medeiros (2005) sendo a adição de zinco realizada para teores variando de 0 a 5% (com intervalos de 1%).

Para o alcance do objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- (a) Avaliar a influência do teor de zinco sobre a produtividade do processo de síntese
- (b) Caracterizar os cristais obtidos em termos de forma e granulometria
- (c) Analisar a influência do zinco sobre a friabilidade dos cristais obtidos
- (d) Comparar as características dos cristais obtidos com e sem dopantes

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O DIAMANTE

Em temperatura e pressão ambientes, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. Em sua estrutura cristalina, figura 1, cada átomo se liga a quatro outros átomos de carbono, covalentemente, chamado de estrutura cristalina cúbica do diamante. (Callister, 2000).

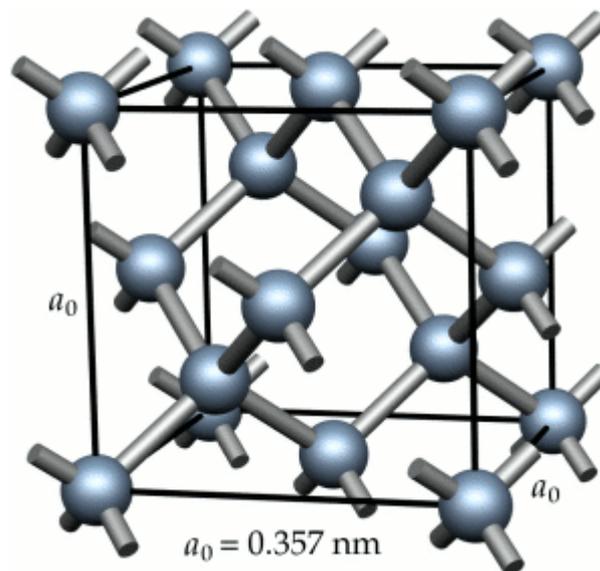


Figura 1 - Estrutura do Diamante (adaptado por Sque, 2006)

O parâmetro de rede do diamante é igual a $3,5676 \times 10^{-10} \text{ m}$. A distância mais curta entre dois átomos de carbono é $1,54 \times 10^{-10} \text{ m}$. Na célula unitária do diamante podem ser definidos basicamente três planos, que apresentam uma determinada densidade atômica planar (Field, 1979). As faces mais comuns de um cristal de diamante são paralelas a um dos três tipos de planos na célula unitária. Os planos dividem-se em cúbicos, octaédricos e dodecaédricos. Nos cúbicos há seis átomos, representando a própria face da célula unitária. Os planos octaédricos possuem oito átomos, estendendo-se da diagonal de uma face, a um vértice oposto. Os planos

dodecaédricos são diagonais da célula unitária, contendo doze átomos, dois para cada possível orientação do cubo (Kindlein, 1999). Na figura 2 estão apresentados os planos mais comuns do diamante.

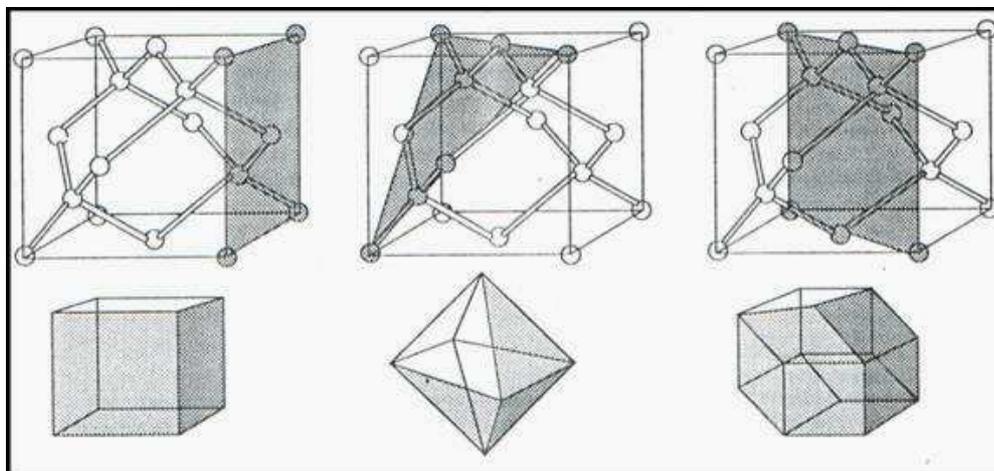


Figura 2 - Os planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e abaixo a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Kindlein, 1999).

A intensidade das forças de ligação entre os átomos de carbono (ligações covalentes) contribui para a altíssima dureza que o diamante apresenta. O diamante é anisotrópico em relação à dureza, a resistência mecânica e ao desgaste, ou seja, essas propriedades não apresentam os mesmos valores em todas as direções. Este fato pode ser explicado pela variação da distância entre os átomos de carbono e pela variação na quantidade de átomos nos diferentes planos (Kindlein, 1999).

2.2 – OS PROCESSOS DE SÍNTESE DE DIAMANTE

A síntese de diamante deve ser realizada em conformidade com o diagrama de fase, figura 3, podendo ser realizada por vários métodos em intervalos de pressão e temperatura característicos de cada um. A pressão pode variar na ordem de 102 Pa até 30 GPa (Pierson, 1993) e a temperatura entre 1150 e 1500°C. Em termos dos valores de pressão, a síntese de diamantes pode ser realizada em baixas e altas pressões. Quando os cristais são produzidos sob baixa pressão os diamantes são formados via deposição de hidrocarbonetos gasosos em condições onde o diamante é a fase metaestável. Quando a síntese é realizada sob altas

pressões, os diamantes são formados ou através da precipitação do carbono a partir de fusões eutéticas no sistema Me-C ou através da transformação direta do grafite em diamante (Onodera, 1997), diz-se que a síntese foi realizada no campo de estabilidade termodinâmica do diamante.

Recentemente uma nova área, intermediária entre a baixa e a alta pressão, vem sendo reportada. As pressões de trabalho variam entre 3,0 a 4,5 GPa e temperaturas entre 1500 e 2000°C. Assim, conforme pode ser observado na figura 3, do ponto de vista da estabilidade termodinâmica, pode ser distinguido diversos métodos de síntese.

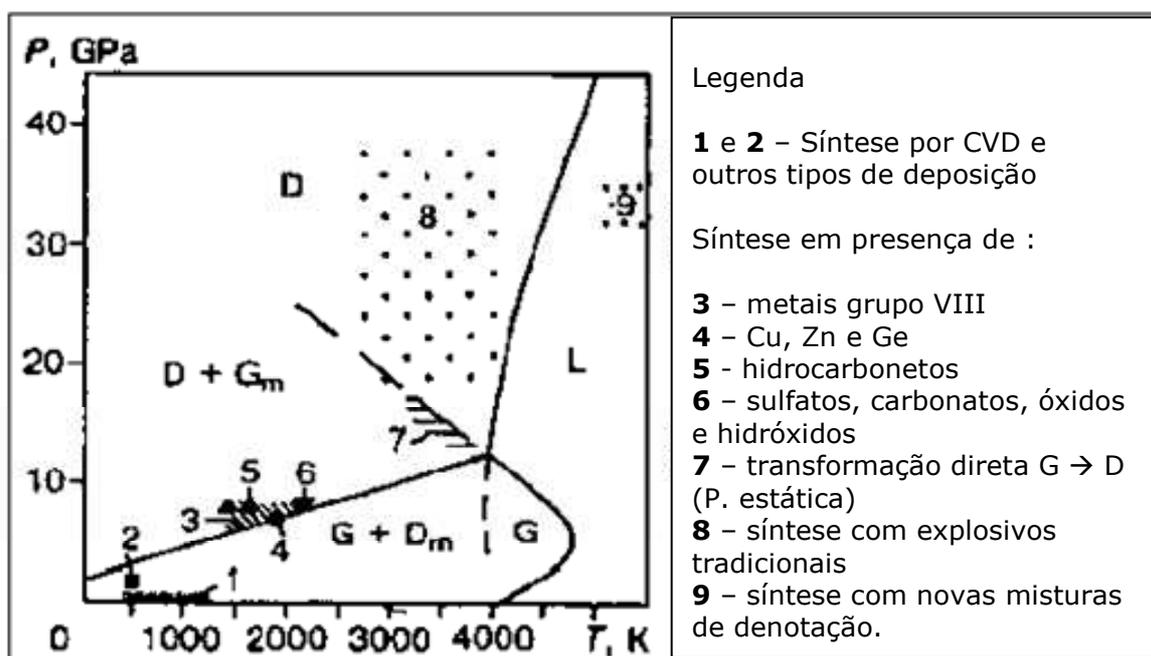


Figura 3 - Diagrama de fases do carbono com as regiões características para cada método de síntese (adaptado de Pal'yanov *et al*, 1997).

A síntese sob altas pressões a partir do grafite pode ser dividida em dois grupos em relação ao regime de pressão utilizado: síntese estática e síntese dinâmica. A síntese estática pode ser catalítica ou direta. A direta necessita de pressão em torno de 13 GPa e temperatura acima de 3000°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 (Muncke, 1979; 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

solventes/catalisadores permitindo a realização de síntese sob condições menos severas do que as necessárias para a síntese direta (Field, 1992; Bundy, 1989).

A descrição detalhada de todos estes métodos de obtenção de diamante foge ao escopo do presente trabalho. Sendo assim, somente será apresentado o método de síntese por pressões estáticas na presença de metais solventes/catalisadores, em virtude de este ser o método utilizado na presente pesquisa.

2.2.1 – PRODUÇÃO DE DIAMANTES VIA ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA (APAT)

2.2.1.1 – TRANSIÇÃO DIRETA DE FASE

Tanto no caso da produção de diamantes por ondas de choque quanto por APAT, o grafite é transformado em diamante através da aplicação de altas pressões e altas temperaturas. Entretanto, o elevado valor da energia de ativação da transformação direta sólido-sólido do grafite em diamante implica na necessidade de aplicação de pressões acima de 13 GPa e temperaturas acima de 3000°C para que o processo possa ocorrer (Bundy, 1989) em condições de altas pressões estáticas.

Quando a pressão é dinâmica (através de ondas de choque) o valor de alta pressão atingido ultrapassa a casa dos 30 GPa e temperaturas superiores a 2500°C (Muncke, 1979; Hirai *et al.*, 1995). Quando são utilizados explosivos livres de hidrogênio, podem-se obter diamantes a partir do carbono líquido (Pal'yanov, 1997; Lamelson, 1995).

2.2.1.2 – SÍNTESE CATALÍTICA

O processo de síntese catalítica é feito com o uso de catalisadores que diminuem a energia de ativação da reação de transformação do grafite em diamante.

Segundo Turkevich e colaboradores (2002) a cinética da cristalização do diamante varia de acordo com o tipo de catalisador, de energia entre as faces cristal e sistema fundido e da capacidade de difusão do carbono no sistema.

O uso dos solventes faz com que, em condições menos severas do que as necessárias para a síntese direta se produzam diamantes, sendo assim denominada síntese catalítica do diamante (Field, 1979; Field, 1992; Bundy, 1989).

Wedlake (1979) e Sung (2000) publicaram que no método de síntese catalítica, os diamantes são obtidos na região de estabilidade termodinâmica do diamante, limitadas pela temperatura eutética ou peritética do sistema Metal-C e pela temperatura de transição de fase da grafite em diamante, ambas em função do grau de perfeição da estrutura do material carbonáceo.

Metais de transição do grupo VIII da tabela periódica, assim como as ligas destes elementos, têm sido utilizados com esse propósito. Dentre os elementos metálicos, Ni, Mn, Co e Fe são os mais utilizados na síntese industrial do diamante. Outros compostos não metálicos, tais como hidróxidos, óxidos e carbonatos, também podem ser aplicados como solventes/catalisadores efetivos no processo de síntese de diamantes (Kanda *et al.*, 2000).

Wedlake (1979) classifica os catalisadores metálicos em dois grupos: metais formadores de carbetos e metais não formadores carbetos.

Kanda (1994) apresentou um fator diretamente ligado à temperatura de síntese: a formação de carbetos pelos solventes/catalisadores. 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.

Mesmo na presença de pressões suficientes à síntese de diamantes, só haverá nucleação seguida de cristalização, se houver fusão do catalisador (Mantel, 1968).

A figura 4 mostra o comportamento do sistema catalisador-grafite mediante determinados valores de temperatura. Pode-se ainda observar 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 (Fe, Ni, Co, Mn, Pd, Rh, Cr, Nb, Ta). Portanto, percebe-se que Fe, Ni, Co e Mn são metais catalisadores de temperaturas mínimas de fusão e que seus sistemas correspondentes (eutética estável) permitem a síntese catalítica sob temperaturas relativamente mais baixas.

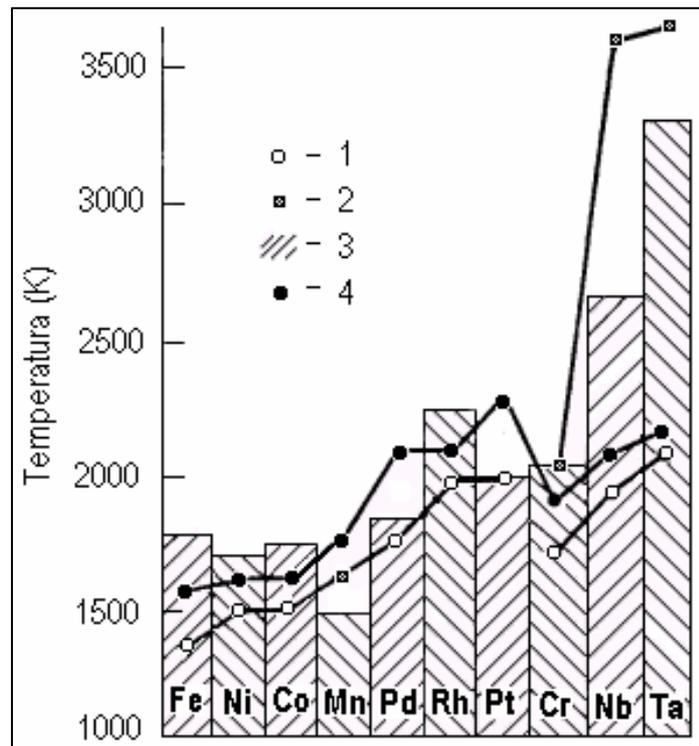


Figura 4 - Temperaturas características da solução de alguns metais com a grafite: 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes (adaptado de Skury, 2001).

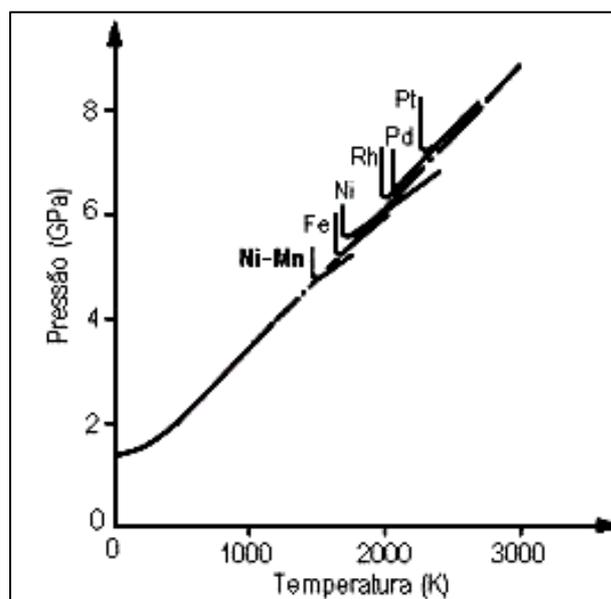


Figura 5 - Regiões do diagrama de fase do carbono em que alguns catalisadores metálicos favorecem a síntese (adaptado de Bovenkerk *et al.*, 1959).

A liga obtida a partir de Ni (40% em peso) e Mn (60% em peso) é aquela que em solução com o carbono (sistema ternário Ni-Mn-C) permite, conforme observado na figura 5, a execução do processo de síntese catalítica com os menores parâmetros de pressão e temperatura.

Pode-se afirmar que a solubilidade é inversamente proporcional à energia de transformação grafite → diamante, que por sua vez, sendo minimizada, favorecerá o processo de síntese de diamantes (Sung *et al.*, 1997).

O tipo de catalisador solvente influencia sensivelmente no processo de síntese de modo que quanto maior o molhamento da grafite, a qual é influenciada pela energia superficial, pelo catalisador metálico, maior será o grau de transformação grafite → diamante (Naidich *et al.*, 1981). Conclui-se que a solubilidade do carbono na fusão metálica é determinada pelo tipo de solvente.

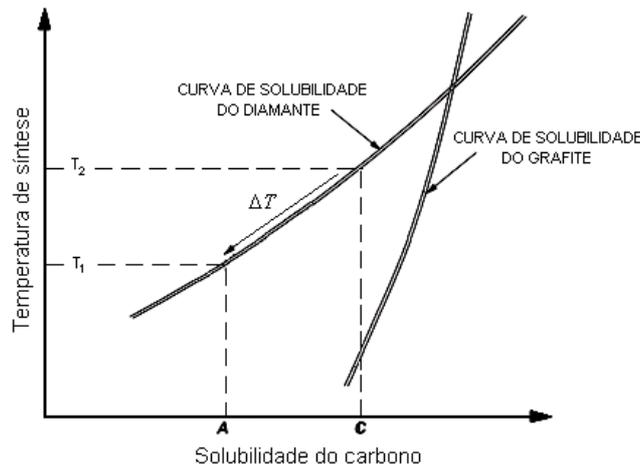


Figura 6 - Solubilidade do carbono (grafite e diamante) na fusão metálica em termos da temperatura de síntese, sob pressão constante (Burns *et al.*, 1999).

Mantendo-se a pressão invariável, a solubilidade do carbono na fusão metálica torna-se função da temperatura do processo. Na figura 6, a linha CA representa a solubilidade da grafite em relação à solubilidade do diamante, na fusão metálica, isto é, o grau de supersaturação do carbono na fusão metálica. Em síntese, o grau de supersaturação representa a força motriz para a nucleação dos cristais de diamante (Strong, 1967).

2.3 – MECANISMOS DE SÍNTESE

A formação de diamantes é dada em função do seu mecanismo de síntese. Portanto, o efeito catalítico sobre o processo de síntese, gerou algumas hipóteses. Entre elas a de que o catalisador atua reduzindo a energia superficial na interface grafite/diamante (Soniu *et al.*, 1988; Strong, 1963; Bovenkerk, 1959). Outra suposição afirma que o catalisador no estado fundido é um meio no qual o carbono poderia existir na forma de íons (Cannon, 1965; Wentorf, 1965a; 1965b). Uma terceira hipótese é a de que o catalisador forma compostos intermediários com o carbono e, em seguida, se decompõe formando diamantes como resultados da decomposição (Vereshagin *et al.*, 1975; Butuzov, 1972). E por último, (Strong, 1963; Palatnik, 1972) afirma que a transformação catalítica do grafite em diamante ocorre sem a necessidade da dissolução do carbono na fusão. Neste caso, os átomos do metal catalisador se difundem através do grafite, são atraídos pelos átomos de carbono e promovem a deformação (mudança da forma) das camadas da rede cristalina do grafite, as quais são então convertidas na estrutura do diamante. Sendo assim, esta questão ainda não está bem definida.

Poros e trincas são exemplos de defeitos estruturais que fazem surgir defeitos parecidos nos diamantes sintetizados. De acordo com Novikov (Novikov *et al.*, 1984) estes resultados indicam que os modelos da cristalização homogênea ou heterogênea não são capazes de explicar o mecanismo do processo de cristalização dos diamantes. Reafirmando assim, que o processo de síntese é influenciado pelo tipo de grafite usado como fonte de carbono.

A dissolução do carbono no metal solvente, seguido de precipitação do diamante em condições específicas de pressão e temperatura, é o mecanismo comumente aceito para a formação do diamante. Contudo, o processo de difusão não é suficiente para explicar a velocidade de crescimento dos cristais da nova fase, levando-se em consideração o processo de cristalização do carbono, na forma de grafite ou de diamante. O módulo da velocidade de crescimento da nova fase, baseado apenas no processo de difusão, é sempre menor do que a velocidade real de crescimento do cristal (Kasatochkin, 1971). Esta teoria explica a formação dos diamantes baseada no formato geométrico dos átomos de carbono de origem.

Com base na idéia de complexos atômicos Skury e colaboradores (1998; 2001) propuseram um novo mecanismo. Este modelo tem como suporte a hipótese de que a velocidade real do processo de cristalização poderia ser explicada a partir

do fato de que o desenvolvimento da nova fase ocorre devido à junção uniforme às faces do cristal em crescimento de partículas de carbono, que foram chamadas de complexos atômicos.

No movimento dos complexos atômicos e átomos, o instante da sua união com o cristal em crescimento acontece em condições mínimas de energia superficial. Portanto, a barreira energética no caminho da transformação é responsável pelo processo, bem como a diferença dos estados de energia dos complexos. Na presença de alto fluxo de complexos, pode não ocorrer ocupação preferencial das posições de energia mínima. Esta pode ser a causa do aparecimento de defeitos superficiais nos cristais, e também, da formação de cristais dendríticos, que ocorre quando a velocidade de crescimento é aumentada de forma drástica (Kanda, 1984).

Em condições especiais e no interior da câmara de compressão pode ser percebido um alto fluxo de complexos na superfície do cristal em crescimento, que provoca formação de cristais dendríticos, justificando assim essa anormalidade.

2.4 – NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DO DIAMANTE

O processo de síntese de diamante realizado nas condições de altas pressões e altas temperaturas requer um ajuste cuidadoso dos parâmetros do processo de síntese, devendo ficar sempre o mais próximo à linha de equilíbrio (Shulzhenko *et al.*, 1992).

Muitas propriedades do diamante, tais como condutividade térmica e resistência mecânica, entre outras, dependem da perfeição da estrutura do monocrystal, a qual é governada pela cinética de crescimento, bem como pelas condições de cristalização (Novikov *et al.*, 1991).

Antes do crescimento do cristal, ocorre nucleação, classificada em homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea, o núcleo é formado exclusivamente do carbono a partir da solução supersaturada de C-Me. Mas, quando há crescimento do cristal em um corpo estranho ou semente, diz-se tratar de uma nucleação do tipo heterogênea (Fedoseev *et al.*, 1984).

Fedoseev e colaboradores (1984) afirmam que se pode levar a uma nucleação preferencial, desde que sites de alta energia sejam constituídos por

defeitos estruturais presentes no grafite, tais como superfícies de partículas estranhas, discordâncias ou lacunas.

Todavia, os cristais não podem nuclear conforme previsto pela nucleação do tipo homogênea, por possuir baixa velocidade no processo de nucleação. Também é conhecido que o diamante possui alto valor de energia superficial (de 3 a 10 J/m²). Durante a cristalização em altas pressões e altas temperaturas no sistema Me-C, em condições próximas da linha de equilíbrio grafite-diamante, figura 7, o trabalho necessário para a formação de um núcleo de raio crítico é elevado e a probabilidade para a nucleação homogênea é muito baixa (Burns *et al.*, 1999).

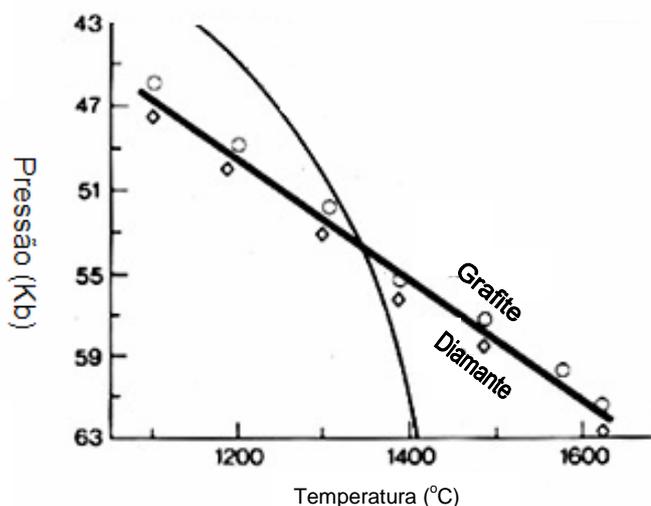


Figura 7 – Diagrama de estabilidade do Grafite-Diamante (Kirkley *et al.*, 1991).

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

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

Kanda e colaboradores (1989) concluíram que os diamantes podem crescer na interface “catalisador metálico/grafite”. O crescimento de um cristal de diamante através do fluxo de átomos de carbono por difusão tem origem no grafite em direção

à superfície do núcleo, através de um filme de catalisador metálico na interface grafite/diamante. Em 1984, Fedoshev afirmou que esse crescimento do diamante no sistema grafite-metal-diamante pode ser dividido em três processos:

1° - solução do carbono no metal líquido, em outras palavras, transição do carbono por meio da interface grafite-metal;

2° - difusão do carbono no metal líquido em direção ao cristal em crescimento;

3° - a “união” dos átomos de carbono à face do diamante.

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

2.5 – FATORES QUE INFLUENCIAM SOBRE O PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

Dados relativos à influência dos parâmetros termodinâmicos, ou seja, pressão e temperatura, sobre o processo de nucleação e crescimento do diamante são relatadas em diversos artigos científicos (Bundy, 1976; Cannon, 1971; Caveney, 1992; Chovdhary, 2000; Sipkov, 1979).

A maioria dos cristais de diamante obtidos pelo método catalítico exibe diversos tipos de defeitos, tais como, imperfeições estruturais, discordâncias, tensões internas, inclusões, entre outros.

Vários destes defeitos, que surgem durante o crescimento, provavelmente, estão associados às impurezas existentes no interior da célula de reação (Yin *et al.*, 2001).

Dependendo do tipo de solvente catalisador escolhido, de sua composição, da taxa de crescimento do diamante e dos parâmetros P-T, surgirão inclusões cuja forma, tamanho e quantidade serão diferentes (Burns *et al.*, 1999).

Além disso, a qualidade de um cristal de diamante depende da taxa de seu crescimento; altas taxas de crescimento resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físico-mecânicas e particularmente, sua resistência (Novikov e Shulzhenko, 1990).

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

A taxa de crescimento de uma dada faceta é inversamente proporcional ao número de átomos por unidade de área da mesma face; as faces que crescerem a uma taxa mais baixa serão dominantes no cristal, oposto ao que ocorre com as faces que crescem a uma taxa mais alta, que desaparecerão do cristal (Moore, 1985).

A análise da figura 8 mostra que, sob pressão constante, o aumento da temperatura (linha AC) promove o aumento da taxa de crescimento das faces cúbicas e o seu conseqüente desaparecimento do cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais cúbicos, cubo-octaédricos e octaédricos. Em contrapartida, sob temperatura constante, o aumento de pressão (linha CB) promove o aumento da taxa de crescimento das faces octaédricas e conseqüente extinção do cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais octaédricos, cubo-octaédricos e cúbicos.

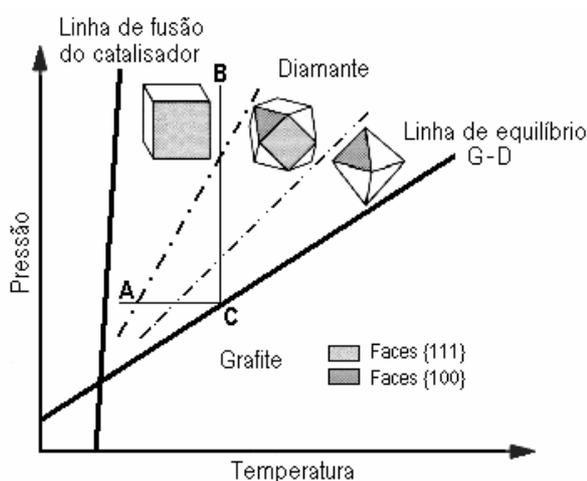


Figura 8 - Diagrama P-T distinguindo as diferentes regiões morfológicas do diamante (adaptado de Muncke, 1979).

Portanto, fica evidente que para a análise do processo de síntese dos diamantes é essencial levar em consideração não somente a termodinâmica, mas também a cinética do processo, a qual por sua vez depende da pressão, temperatura, composição e tamanho de partículas que constituem a matéria-prima

do processo, ou seja, da mistura reativa. Desta forma, pode-se então afirmar que a manipulação adequada destes parâmetros pode resultar na obtenção de cristais com propriedades, tamanho e morfologias pré-determinadas.

Outro fator que merece ser mencionado diz respeito ao valor da energia de ativação do processo. Por exemplo, para o sistema Ni-Mn-C, Sipkov (1979) determinou para pressão de 4,5 GPa e temperaturas entre 1200 e 1500°C o valor de 134 kJ/mol. Ao diminuir a temperatura para 1100 a 1200°C, com um mesmo valor de pressão, a energia de ativação diminuiu para 75,5 kJ/mol.

A adição de diferentes tipos de substâncias no sistema reacional também altera a energia de ativação da transformação do grafite em diamante (Fedoseev, 1984). A pesquisa conduzida por Novikov (1979) mostrou que, quanto maior o teor de carbono presente na fusão metálica, menor será o tamanho final dos cristais. Porém, maior será o grau de transformação do grafite em diamante. Novikov (1979) propõe também que é possível controlar as condições de crescimento dos cristais através da manipulação da mistura reativa, ou seja, através da impregnação da mistura reativa com substâncias ativas “diluentes”. Em seus estudos Novikov (1979) utilizou zinco como “diluyente” com o objetivo de reduzir o número de núcleos e, desta forma, aumentar o tamanho final dos cristais.

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

Os experimentos Rodjanskij (1979) foram realizados em temperaturas entre 1100 e 1300°C e pressões onde o diamante é a forma termodinamicamente estável, sendo as condições de pressão e temperatura mantidas por cinco minutos. Grafite e a liga Ni-Mn (40%-60%) foram os componentes básicos da mistura reativa. Para a impregnação da mistura reativa foram empregados três tipos de diluentes: nitreto de manganês, ferrocianeto de potássio e cianoamida de cálcio. Em todos os experimentos notou-se o aumento da energia de ativação da transformação grafite-diamante e diminuição da quantidade de cristais formados. Por exemplo, a energia de ativação do processo de síntese no sistema Ni-Mn-C determinada por Rodjanskij foi de 54,5 kJ/mol. Com a adição de 0,4% de nitreto de manganês observou-se o valor de 105 kJ/mol. Entretanto, é necessário ressaltar que não foram publicados

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

2.6 – PROPRIEDADES DO DIAMANTE

Comparando-se as propriedades físicas e mecânicas do diamante com as de outros materiais usados em ferramentas, nota-se que os pontos “fracos” do diamante como material para ferramentas são sua relativa baixa estabilidade térmica e sua grande afinidade com metais que formam carbetos (Kindlein, 1999). Algumas das propriedades do diamante estão listadas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do Diamante

Propriedade	Valor	Referência
Dureza absoluta	250,0 MPa	(Epifanov, 1971)
Microdureza	10,1 x10 ⁴ MPa	(Kolomeyskaia, 1967)
Resistência (limite) à flexão	399 MPa	(Petrosian, 1962)
Limite de resistência a cisalhamento	8879 MPa	(Nesmelov, 1964)
Módulo volumétrico	441,45 MPa	(Petrosian, 1962)
Módulo de elasticidade	706,32 a 912,33 GPa	(Schvarskopf, 1961)
Módulo de compressibilidade	5,5 a 6,2 x10 ⁻¹⁵ Pa ⁻¹	(Kolomeyskaia, 1967)
Coefficiente de condutividade térmica	146,5 W/m.°C	(Nesmelov, 1964)
Coefficiente de expansão térmica linear	0,9 a 1,4 x 10 ⁻⁶ grau ⁻¹	(Kolomeyskaia, 1967)
Atividade química	Inerte	(American Inst. Physic, 1957)
Morfologia	Octaedro, rombo dodecaedro, cubo, drusas, fragmentos, romboédrico.	(Novikov, 1979)

2.6.1 - RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO

A resistência teórica do cisalhamento do cristal ideal de diamante pode ser explicada pelo teorema de Frenkel (Khirt, 1971):

$$\sigma_{\text{teor}} = \mu B / 2\pi d$$

Onde:

μ – módulo de cisalhamento;

B – vetor de translação na direção do cisalhamento $\langle 110 \rangle$

d – distância entre os planos.

A tabela 2 ilustra os valores de resistência teórica do diamante ao cisalhamento.

Tabela 2 - Resistência teórica do diamante ao cisalhamento (Evans, 1962).

Plano de Cisalhamento	Direção do Cisalhamento	B (x 10 ⁸ cm)	d (x 10 ⁸ cm)	σ_{teor} , GPa
{111}	$\langle 110 \rangle$	2,52	1,542	0,26 μ (114,4-163,8)
{110}	$\langle 110 \rangle$	2,52	1,260	0,316 μ (139,0-199,0)
{100}	$\langle 110 \rangle$	2,52	0,820	0,45 μ (198,0-283,5)

OBS: $\mu_{\text{min}} = 440$ GPa e $\mu_{\text{máx}} = 630$ GPa.

Estudos experimentais não confirmaram esses valores (Evans, 1962), mas destacaram que o sistema real de cisalhamento é {111} $\langle 110 \rangle$. O valor máximo da tensão de cisalhamento foi de 8,7 GPa sob condições de atrito e 0,3 GPa sob torção. Este comportamento se deve à alta rigidez e à grande energia das ligações carbono-carbono. Os valores mais baixos são explicados pela significativa influência dos defeitos superficiais. Estes parâmetros são importantes para o processo de sinterização do pó de diamante, principalmente para a formação do “esqueleto”.

2.6.2 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

As pequenas dimensões dos cristais de diamante, sua alta dureza e fragilidade, não permitem que sejam fabricadas de forma adequada amostras para a realização de testes de compressão. Devido à forma irregular e os defeitos

apresentados pelos cristais, pode ser observado na tabela 3 que os resultados obtidos são bastante diferenciados.

A resistência do cristal depende de suas dimensões e da perfeição de sua estrutura. Em testes de compressão axial é difícil falar sobre o estado termo-deformável do cristal de diamante, o que dificulta a análise de sua destruição.

Tabela 3 - Resultados dos Testes de Compressão.

σ , GPa	Condições dos Testes	Quantidade de amostras	Referência
12,9	Cilindro com diâmetro de 1,5 mm e altura de 2,8 mm em condições de pressão hidrostática 2,3 GPa	1	(Bridgman,1952)
8,9	Octaedros perfeitos com dimensões de 2,5 mm, massa de 0,2 quilates {111}	7	(Hull, 1966)
0,23-0,48	Diamantes técnicos com tamanho de 1,6-2,8 mm	> 600	(Malanhin,1969)

2.6.3 – FRIABILIDADE

Enquanto propriedades como módulo de elasticidade, dureza, tenacidade à fratura, e resistência ao desgaste são freqüentemente usadas para caracterizar propriedades e desempenho de ferramentas, eles não capturam completamente a interação entre o impacto e o desgaste, parâmetro este que pode controlar o comportamento das partículas de diamante durante o polimento abrasivo.

A friabilidade, como um índice de propriedade independente das partículas de diamante, oferece a possibilidade de determinar a resistência das partículas de diamante ao reduzir seu tamanho e, desta forma, quase se assemelha à carga que os diamantes são submetidos durante as operações abrasivas.

Em estudos relativos à determinação da friabilidade, o procedimento de teste envolve impacto repetitivo das partículas de diamante com foco na evolução do tamanho e distribuição de tamanho das partículas.

As propriedades das partículas de tamanho maiores podem ser medidas testando os grãos individuais. Porém, quando o tamanho de partícula é pequeno ($\sim 10 \mu\text{m}$), isto se torna impraticável.

Nos testes de friabilidade, um grupo de partículas é submetido ao impacto por carregamento, e a redução observada no tamanho médio da partícula versus o tempo de teste é usado como um índice para resistência média da partícula.

O teste de friabilidade é realizado em duas etapas. Primeiro, o pó de diamantes é submetido a cominuição por períodos fixos de tempo. A distribuição de tamanho de partícula é então determinada por peneiramento e a metade da quantidade de partículas que permanecem inteiras é tomada como característica para a curva de distribuição. Quanto maior o tempo de cominuição menor será a fração de diamantes que permanecem inteiros. Na figura 9 são apresentadas micrografias onde fica claro o efeito do tempo de cominuição sobre o tamanho das partículas após o teste de friabilidade.

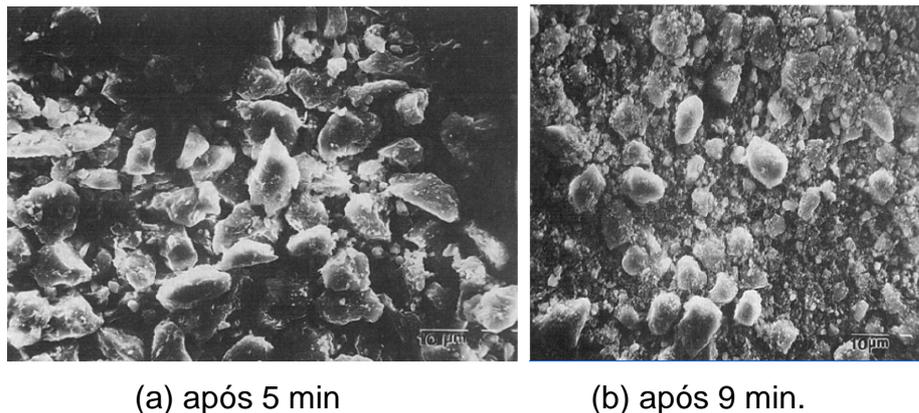


Figura 9 – Efeito do tempo de teste sobre o tamanho das partículas com aumento de $\times 1000$ (adaptado de Zhou et al, 1996)

O tempo quando o tamanho característico diminui para a metade do original é usado como um índice inicial de friabilidade. Para examinar o comportamento de esmagamento, a resposta da amostra de pós sob diferentes carregamentos é medida usando esferas do mesmo tamanho, mas densidade e módulo diferentes.

Belling e Dyer (1964) realizaram um estudo para estabelecer um método consistente para a medição de friabilidade. Em seus estudos, a amostra de pós foi alocada em uma cápsula de aço com uma esfera de aço em relação a um médio impacto. O conjunto foi então montado sobre um batedor, e o pó foi submetido a cominuição por um certo período de tempo. Uma relação entre um tamanho de

partícula característico e o tempo de cominuição foi obtida. Porém, foi observado que a taxa característica de redução de tamanho não é constante durante o teste, o que indica que a friabilidade das partículas varia com a diminuição de tamanho delas. Assim, Belling e Dyer (1964) propuseram uma curva logarítmica dupla com dois parâmetros ajustáveis, figura 10.

A partir da curva, o tempo quando o tamanho característico alcança 50 por cento do original é calculado como o índice de friabilidade. Em estudo (Bindal *et al.*, 1987) de friabilidade em diamantes sintéticos também usou este esquema de cálculo. Porém, o carregamento foi executado repetidamente movendo um peso junto com um cilindro sobre um grupo de pó. Uma malha (peneira) de um tamanho escolhido foi usada para classificar (peneirar) o pó, e o resíduo em porcentagem foi usado para calcular um índice de friabilidade.

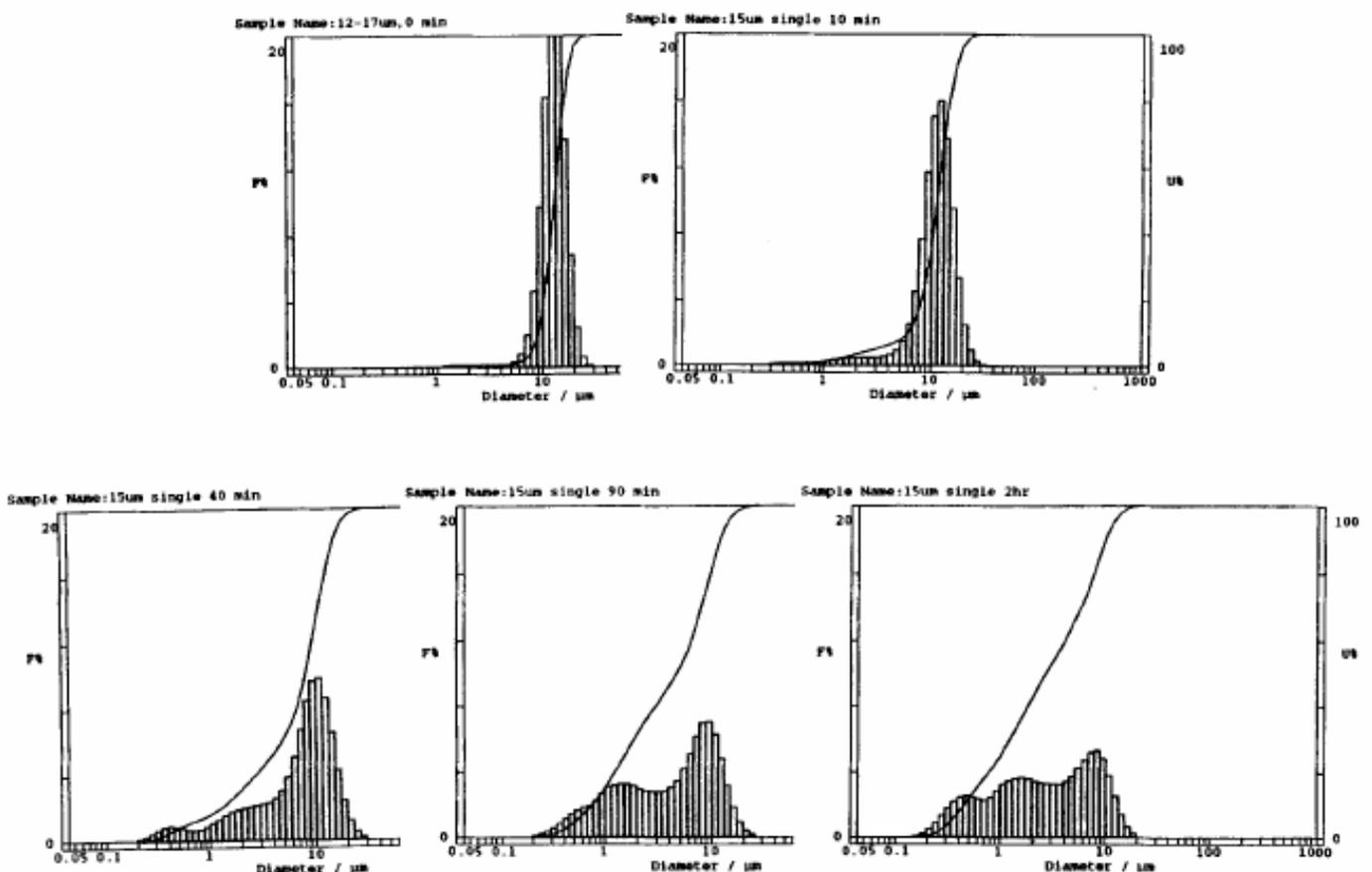


Figura 10 - Séries de perfis de distribuição para diamantes entre 12 a 17 μm (adaptado de Belling e Dyer, 1964).

Todos esses testes de friabilidade foram executados em diamantes de cada tamanho de malha. Não foi publicado nenhum resultado de teste semelhante para abrasivos de diamante de tamanho micrométrico. Uma possível razão é que diamantes de tamanho micrométrico só se tornaram importantes recentemente (Belling e Dyer, 1964).

A partir desta revisão, pode-se notar que geralmente há dois modos para representar a friabilidade de um abrasivo. Um é o tempo para a redução do tamanho médio de partícula a partir do tamanho original para a metade deste; o outro é a porcentagem residual em uma malha de peneira especificada (Belling, 1992).

Ambas as medidas são válidas como uma representação genérica de redução de tamanho sob impacto de carregamento. Porém, ambas as técnicas são difíceis de correlacionar com as propriedades mecânicas subjacentes das partículas abrasivas.

Portanto, o índice de friabilidade reflete somente a redução do tamanho de partícula com o tempo. Um trabalho adicional é necessário para relacionar mais diretamente o comportamento de esmagamento dos diamantes com a carga para a qual eles são submetidos.

Convencionalmente, para diamantes de tamanho grande (abrasivos de tamanho de malha), a correlação pode ser determinada com um teste de esmagamento de um único grão, onde os grãos individuais são submetidos a uma carga de esmagamento, e um evento de fratura é registrado. A probabilidade de fratura pode ser então calculada. Os resultados mostram que a carga e a fratura provavelmente obedecem a uma distribuição de Weibull. Uma carga média pode ser calculada a partir da distribuição como a carga de fratura média. Forças de esmagamento podem ser calculadas a partir da suposição de que as partículas são esféricas (Zhou *et al.*, 1996).

Assim, com testes de esmagamento de um único grão, a apresentação de um índice de friabilidade pode ser correlacionada às propriedades mecânicas (fratura) do grão. Além disso, estes testes enfatizam que verificações sob condições de carregamento múltiplo é essencial para caracterizar completamente o comportamento (Zhou *et al.*, 1996).

Porém, testes de esmagamento de um único grão tornam-se impraticáveis quando o tamanho de partícula estiver na ordem de micrômetros. Primeiro, o próprio teste é muito difícil de ser executado; segundo para adquirir estatísticas seguras um número grande de testes deve ser realizado, um processo tedioso e demorado.

O mecanismo de impacto pode ser visto como submetendo muitas partículas pequenas, simultaneamente a uma carga dinâmica. Carregamentos repetitivos deveriam resultar em efeitos semelhantes em termos de fração de partículas fraturadas. Porém, é necessária uma análise para definir melhor e controlar a carga de esmagamento média para o pó sujeito ao teste.

2.6.3.1– DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FRIABILIDADE

O índice de friabilidade, é em essência uma apresentação relativa da redução de tamanho da amostra em pó com o tempo. Ele não considera as forças induzidas no processo de teste ou as forças necessárias para comprimir as partículas. Força esmagamento, chamado às vezes de resistência a fratura, é usada como uma medida de força de fratura média do grão abrasivo. Porém, para abrasivos de diamante de tamanho micrométrico, é difícil executar o solicitado teste de compressão de um único grão (Zhou *et al.*, 1996).

Existem vários modos para apresentar o índice de friabilidade (Liu *et al.*, 2003). Em um estudo (Cadwell, 1960), foi mostrado que a taxa a qual o volume de partículas, mais grossas que algum determinado tamanho, é reduzido através da cominuição e é linearmente proporcional ao volume atual neste determinado tamanho. A relação pode ser escrita como:

$$dV/dt = -KV \quad \text{Eq. [1]}$$

Onde V é o volume de amostra atual mais grossa que o determinado tamanho e K é a constante proporcional. Na prática, K é uma função das propriedades abrasivas e das variáveis de sistema (por exemplo, a frequência à qual o pó é cominuído e a carga aplicada). Quando variáveis do sistema forem fixas, K reflete uma propriedade da amostra e pode ser usado como um índice de friabilidade.

Entretanto, Zhou e colaboradores (1996) notaram que a Eq. [1] insinua que a friabilidade é uma constante sobre a escala de tempo do teste. Porém este comportamento nem sempre é observado. Normalmente, a carga esmagadora aumenta com o inverso de tamanho de partícula. Partículas menores exigem para esmagar uma carga mais alta, possivelmente porque o número de defeitos (fontes de quebra) diminui com o tamanho de partícula.

Uma equação mais geral foi proposta por Belling (1964) para relacionar o peso residual em porcentagem em uma determinada peneira, respondido pela variação de friabilidade de amostra durante o teste, e o tempo de teste ou o número de ciclos de cominuição. Esta equação é:

$$R = 100 \exp(kt^n) \quad \text{Eq. [2]}$$

Onde R é o peso residual em porcentagem e k e n são constantes independentes obtidas pela curva. O valor de R é medido através de peneiramento da amostra com uma determinada peneira (normalmente duas malhas abaixo do tamanho de amostra inicial) depois de cada teste, e n varia entre 0,6 e 1,3. A friabilidade é então definida como o tempo necessário para reduzir R a 50 por cento do original.

Comparando as equações [1] e [2]. Depois da integração, a eq. [1] se torna:

$$V/V_0 = \exp(-Kt) \quad \text{Eq. [3]}$$

Assim, a eq. [2] reduz a eq. [3] para $n = 1$. Desde que a friabilidade varie com o tamanho de partícula (ou com o tempo de cominuição), parece que o uso do tempo para reduzir R a 50 por cento (eq. [2]) é um procedimento preferido para determinar a friabilidade. Quando $R = 50$, o tempo de cominuição apropriado pode ser calculado como:

$$t = \{(\ln 2)/k\}^{1/n} \quad \text{Eq. [4]}$$

Desta revisão segue que muitos são os parâmetros que influenciam sobre as condições de teste. Entretanto, segundo Belling (1992), um controle acurado do ambiente de moagem e a realização dos testes com número de ciclos fixos permitem um elevado grau de reprodutibilidade das medidas e uma relativa precisão nos resultados.

2.6.3.2 – CLASSIFICAÇÃO DE DIAMANTES FRIÁVEIS NA INDÚSTRIA

A dificuldade em se avaliar o comportamento de um grão de diamante é um problema que sempre preocupou fabricantes e usuários de ferramentas diamantadas (Davis, 1996). Embora alguns atributos importantes, tais como o tamanho, resistência a fratura e a estabilidade térmica do grão, têm sido reconhecidos como

regras básicas na seleção do grão para uma determinada aplicação. A seleção do grão de diamante mais adequado torna-se complexa.

A principal complexidade reside na dificuldade em se identificar a condição exata de tensões sobre um grão individual durante uma determinada aplicação. A natureza do processo de corte é influenciada por uma infinidade de grãos, a qual resulta em uma distribuição randômica das forças de corte operantes na interface grão-peça (Davis, 1996).

Com a finalidade de auxiliar os fabricantes de ferramentas diamantadas, a empresa Element Six Industrial Diamond Division classificou os grãos conforme a figura 11, onde são encontradas indicações comparativas entre os 12 tipos de diamantes da série PremaDia (Diamantes de Primeira Linha).

Para cada tipo, 3 diferentes propriedades são apresentadas, cada uma delas proporcionalmente quantificada dentro de uma série de 9 quadriculas, através de cores. Na primeira coluna é indicada a resistência do grão ao impacto à temperatura ambiente, na segunda, esta mesma resistência, após tratamento térmico controlado, e na última, à esquerda da figura 11, a estrutura do grão, quanto à estrutura da partícula. Nesta última coluna, a estrutura cristalina é a mais pura (sem impurezas no cristalino, como um diamante para a confecção de jóias). Já a estrutura “mosaico” possui muitas impurezas e conseqüentemente é menos nobre e mais barato. O diamante PDA 321 é o que apresenta a menor classificação nas três grandezas relacionadas e o PDA 999 a maior classificação. O tipo mais adequado a uma determinada condição de trabalho será aquele que apresentar características de friabilidade (facilidade para fraturar o grão em pedaços, sob uma determinada força ou impacto) tais que possibilitem a existência permanente de arestas cortantes sobre a superfície da ferramenta e que não apresente desgaste demasiadamente acelerado.

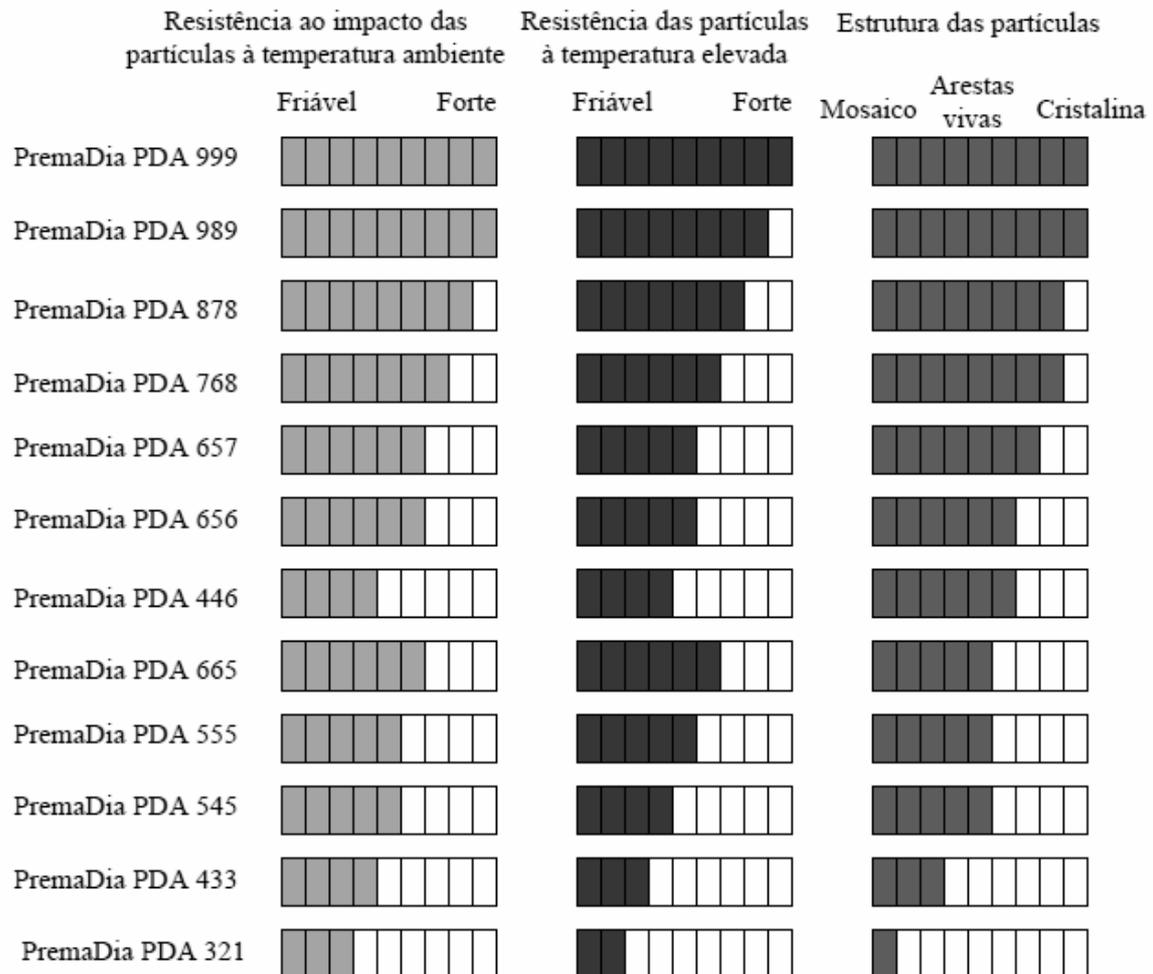


Figura 11 – Série PremaDia de abrasivos de diamante de primeira linha para indústria mecânica (adaptado do catálogo Element Six)

Os diamantes da série PremaDia, segundo a empresa Element Six são apresentados, a seguir em ordem decrescente de friabilidade.

- **PDA 433:** apesar de ser um produto eminentemente adequado para uso com ligantes resinóides, rotineiramente é fixado com níquel; constitui uma solução econômica para uma grande variedade de aplicações de uso geral. Trata-se de um diamante sintético, sendo o mais friável dentre todos os testados, segundo catálogo PremaDia NC1000793.
- **PDA 555:** projetado para aplicações em que se necessite de uma partícula (grão) mais friável, é um abrasivo de diamante natural, de partículas compactas e com formas irregulares; tem alta resistência térmica e as características do poder cortante dos diamantes naturais.

- **PDA 665:** é afetado apenas a temperaturas extremamente elevadas, como todo o diamante natural; é considerado de primeira classe, por apresentar partículas compactas e bem formadas, presta-se a muitas aplicações de retificação, e suas características o fazem eminentemente adequado para a fabricação de ferramentas por eletrodeposição.
- **PDA 768:** apresenta partículas de arestas vivas, selecionadas especialmente, assim como algumas partículas cristalinas compactas. A combinação particular de formas faz com que esse produto seja adequado para uma grande diversidade de aplicações, as quais não requerem um material de resistência muito elevada como o PDA 878.
- **PDA 878:** é um abrasivo de uso geral, destinado a ser utilizado com ligante metálico. A estrutura da partícula é classificada como cristalina, com alta resistência ao impacto a temperatura ambiente ou elevada; foi concebido para apresentar um bom comportamento em uma grande variedade de aplicações, com ligante metálico; suas propriedades estão compreendidas entre as do PDA 768 e as do PDA 989.

2.7 – RELAÇÕES ENTRE A ESTRUTURA CRISTALINA DO DIAMANTE E A FRIABILIDADE

O mecanismo de fratura das partículas de diamante é controlado pela estrutura cristalina e também pela natureza e concentração dos defeitos oriundos do processo de nucleação e crescimento dos cristais (Field, 1979).

Os processos de nucleação e crescimento dos cristais, ou seja, a velocidade de crescimento dos cristais é dependente do tipo de catalisador utilizado. Portanto, a nucleação e a velocidade de crescimento dos cristais controlam a natureza e a quantidade de defeitos cristalinos, os quais por sua vez são responsáveis pela resistência mecânica do cristal. Assim, existe uma relação direta entre o processo da nucleação, velocidade de crescimento e características dos cristais, tais como tamanho, forma e resistência mecânica:

- ◆ Para baixas taxas de nucleação e velocidade de crescimento reduzida são produzidos cristais com forma regular, com teores mínimos de

defeitos, resultando assim em cristais com elevada resistência mecânica.

- ◆ Altas taxas de nucleação e velocidade de crescimento elevada resultam em cristais sem morfologia definida (formas irregulares) com alto nível de defeitos, resultando em cristais com baixa resistência mecânica (Benea e Griffin, 2003).

Assim, pode-se dizer que o teor de defeitos do cristal é significativamente relacionado pelo processo de síntese. Para fins ilustrativos na tabela 4 estão apresentadas algumas particularidades dos processos de síntese mais aplicados na indústria.

Tabela 4 - Particularidades do processo de síntese aplicado na indústria (Benea e Griffin, 2003).

Dispositivo de alta Pressão	Tipo Belt	Tipo Bigorna com Concavidade central
Metal Catalisador	Ni-Fe ou Co-Fe	Ni-Mn
Velocidade de crescimento	Baixo-moderada	Moderada - alta
Arranjo da célula de reação	Discos ou mistura homogênea	Mistura homogênea
Teor de defeitos	Baixo-médio	Médio-alto

Nas pesquisas de Bokiy e Kirova (1975) foi determinado que a dopagem da mistura reativa com nitretos promove a diminuição da velocidade de crescimento dos cristais e, conseqüentemente, provocam variações nas propriedades físicas e mecânicas dos cristais. Alguns nitretos, tais como SiN, NNb, Cr₂N, diminuem drasticamente a velocidade do crescimento dos cristais resultando na diminuição do tamanho dos grãos.

Segundo resultados de Medeiros (2005), verificou-se o aumento de produtividade pela adição de dopantes adicionados a mistura reativa do sistema Ni - Mn-C no processo de síntese de diamantes, com parâmetros de 4,7 GPa, 1300°C, por 10 minutos em cada ciclo de síntese. Dentro do qual, a mistura reativa com até 5% de zinco promoveu o aumento da produtividade em até 43%. Com 8%, observou-se ainda o aumento de produtividade em relação às amostras não

impregnadas com o dopante, porém não superior às adicionadas com 5%. As amostras com 10% de zinco passaram a inibir o processo de síntese.

Para os cristais com granulometria 300/250 μm produzidos e dopados com 2% de zinco, notou-se um aumento de 29% na friabilidade dos mesmos; 57% para a mistura com 5% e o incremento foi de 39% com 8%, nesta mesma granulometria (Medeiros, 2005).

Nas suas pesquisas, Medeiros (2005) também constatou que a adição de 0,5% de carbono amorfo promoveu um aumento médio de 36% na produtividade. Entretanto, teores maiores que 0,5% inibiram o processo de nucleação dos cristais. Com relação à friabilidade dos cristais, verificou-se alteração discreta dos valores desta capacidade. Para granulometria 300/250 μm com adição de 0,5% de carbono amorfo observou-se um aumento de 15% na friabilidade e apenas 9% para 180/125 μm .

Portanto, fica evidente que se manipulando as condições de síntese podem-se obter cristais com propriedades bastante distintas.

2.8 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

As condições de nucleação e o crescimento dos cristais controlam a morfologia, a granulometria e quantidade e tipo de defeitos, os quais por sua vez são fatores influenciadores sobre as propriedades mecânicas dos cristais. Portanto, existe uma relação direta entre as taxas de nucleação e velocidade de crescimento com as características do cristal (forma, tamanho e resistência mecânica):

- ◆ Baixa taxa de nucleação e baixas velocidades de crescimento produzem cristais grandes e bem formados, com morfologia regular, baixo teor de inclusões e, portanto, com alta resistência mecânica.
- ◆ Altas taxas de nucleação e crescimento rendem cristais com forma irregular, com elevados índices de defeitos de crescimento e baixa resistência mecânica.

Assim, diante das informações e comentários apresentados pode-se afirmar que com a manipulação adequada dos parâmetros de síntese, escolha do tipo de grafite e também do solvente/catalisador pode ser possível produzir diamantes com características (propriedades) pré-estabelecidas e diferentes.

Com esta pesquisa, espera-se avançar nos estudos relacionados à utilização do sistema Ni-Mn-C com adição de zn, a fim de se obter diamantes com

propriedades ainda não alcançadas, como a friabilidade. 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 teste com o objetivo de identificar a friabilidade.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

No presente trabalho, os experimentos com liga a base manganês, níquel e zinco para aplicação como catalisador/solvente na síntese de diamantes foram executados em etapas:

- Preparação da matéria prima, ou seja, seis tipos de mistura reativa;
- Calibração do dispositivo de pressão e temperatura para a execução do processo de síntese;
- Execução do processo de síntese;
- Determinação da avaliação do grau de transformação do grafite em diamante (G_T), caracterizando a eficiência do processo;
- Influencia do teor de zinco sobre a produtividade.

Foi utilizada a prensa especial de 2500 toneladas de força. E o dispositivo do tipo bigorna com concavidade central conforme mostrado na figura 12.



Figura 12 – Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central. DAP com a cápsula montada e instalada.

3.1- MATÉRIA PRIMA PARA O PROCESSO DE SÍNTESE DOS DIAMANTES

A mistura reativa a ser empregada nesta dissertação foi adquirida na Ucrânia, sendo composta por grafite espectral de 300 à 800 μ m e cavaco da liga Ni_(40%)Mn_(60%). Como substância diluente foi utilizada zinco sob a forma de pó com tamanho de partícula de 100 μ m, PA, marca VETEC, em diversos teores em peso (%).

Conforme já citado na revisão bibliográfica, a liga Ni-Mn é que permite a execução da síntese utilizando-se parâmetros menos severos quando comparados a outros catalisadores, sendo também aplicada a produção industrial dos diamantes sintéticos.

3.2 – PREPARAÇÃO DA MISTURA REATIVA E MONTAGEM DA CÉLULA DE REAÇÃO

O trabalho demanda da preparação de seis tipos de mistura reativa homogêneas, cinco dopadas com variação de 1% de Zn por mistura, até teor de 5% adicionado a mistura reativa, ou seja, serão preparadas misturas para síntese de 1%; 2%; 3%, 4% e 5% e outra sem zinco. Este percentual foi escolhido a partir de dados reportados na literatura (Skury, 2001). Vale ressaltar que foram feitas três repetições para cada tipo de mistura. Os componentes da mistura foram misturados em um misturador elétrico cônico da marca PYRAMID, por 30 minutos. A seguir a mistura foi diretamente inserida no interior da cápsula deformável com auxílio de uma matriz especial, de 30 mm de diâmetro, submetida à compactação por força de 12 toneladas. Após a inserção da mistura, a cápsula foi então fechada com os discos de proteção e condutor de grafite conforme mostrado de forma esquemática na figura 13. Após a montagem, a cápsula foi instalada no interior do DAP, conforme mostrado na figura 12.

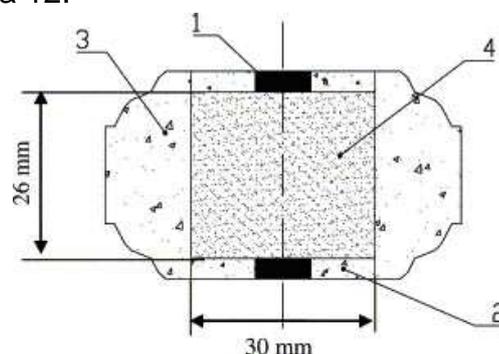


Figura 13 – cápsula: 1 – Condutores de grafite; 2 – Discos de proteção; 3 – Cápsula deformável; 4 – Mistura reativa.

3.3 – CALIBRAÇÃO DO DISPOSITIVO DE ALTA PRESSÃO

3.3.1 – CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

A calibração da temperatura é realizada através da utilização de um conjunto de termopares tipo K (Ni +10% Cr) / (Ni +2% Al +2% Mn +1% Si) inserido diametralmente no interior do conjunto cápsula-mistura reativa. É estabelecida então a correlação entre a diferença de potencial (V) ou corrente elétrica (i) fornecida pela prensa e a temperatura na região central da amostra onde está inserida a junta quente do termopar. Este procedimento permite a construção do gráfico da curva de calibração através da função $T(^{\circ}\text{C}) = f(V)$ (Viana, 2001).

3.3.2 – CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO

A calibração da pressão é normalmente realizada com materiais que apresentam transições de fase em pressões conhecidas, as quais podem ser detectadas em função da variação da resistência elétrica. Esses materiais também conhecidos como calibrantes. Para a calibração foram então utilizados o Bismuto (Bi I-II) que apresenta transição de fase em 2,55 e o Seleneto de Chumbo (PbSe) o qual apresenta transição de fase em 4,3 GPa.

O princípio desta calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. É monitorada a queda de resistência elétrica, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração (Kindlein, 1995).

3.4 – PARÂMETROS DE SÍNTESE

Para a realização de todos os experimentos, independente do teor de zinco adicionado, foram executados sob pressão de 4,7 GPa temperatura 1300°C, com duração de 8 minutos, contados a partir do alcance temperatura de trabalho. Estes parâmetros foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados no Setor de Materiais Superduros do LAMAV (Skury, 2001; Hespanhol, 2004).

Os parâmetros foram inseridos no comando computadorizado da prensa, usando o diagrama A. todos os parâmetros obtidos (p; l; W; u; w) foram registrados automaticamente para análise posterior.

3.5 – EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS DIAMANTES A PARTIR DOS AGLOMERADOS

A etapa de extração e purificação dos diamantes foi feita através da utilização de métodos baseados em ataques ácidos. A figura 14 apresenta o esquema com as etapas básicas do processo de purificação dos diamantes empregadas na presente dissertação.

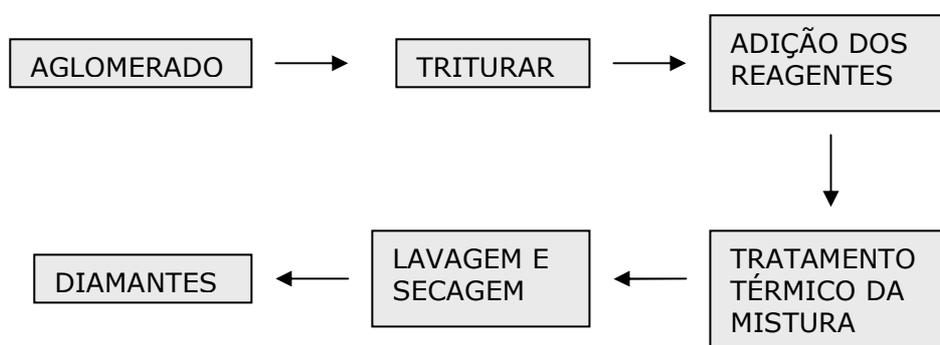


Figura 14 – Esquema geral do processo de purificação (Skury, 2001).

Após a etapa de trituração mecânica o aglomerado é colocado em um Becker de capacidade 2L onde são ,então, adicionados os reagentes (dicromato de potássio, ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico).

A metodologia básica do processo de purificação utilizando ataque ácido segue a seguinte rota:

1. Triturar mecanicamente o aglomerado até obter granulometria abaixo de 2,0mm.
2. Preparar solução de HNO₃ em água. Adicionar o aglomerado triturado e tratar em manta aquecedora por 30 – 60 min.
3. Após tratamento, adicionar em Becker de 2L, $\frac{3}{4}$ de seu volume de água. Repetir a operação de lavagem por 3 vezes.
4. Ao resíduo adicionar dicromato de potássio, 100 – 200 cm³ de água e ácido sulfúrico. Adicionar o ácido cautelosamente a fim de evitar efervescência forte na parede do Becker. Adicionar água fria com auxílio de pissete para evitar transbordamento.
5. Ao fim do tratamento, resfriar, adicionar água e lavar o resíduo. Se necessário, repetir o procedimento descrito no item 4.

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

3.6 – CARACTERIZAÇÃO

3.6.1 – AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE

Para esta etapa os diamantes obtidos em cada aglomerado foram colocados em balança analítica, marca Gehaka BG440, com precisão de 0,001g, para a determinação de sua massa. A produtividade do processo (α), proposta por Berzukov (1979), é calculada segundo equação abaixo, conferindo uma relação direta com a eficiência do processo de síntese:

$$\alpha = \frac{n \cdot \rho_G}{m \rho}$$

Onde:

- ✓ n é a quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;
- ✓ m é a quantidade de grafite na mistura reativa inicial em gramas;
- ✓ ρ_G é a densidade teórica do grafite;
- ✓ ρ é a densidade teórica do diamante.

Substituindo os valores conhecidos das densidades do grafite e diamante 2,25 e 3,51 respectivamente, tem-se:

$$\alpha = 0,641 \cdot \frac{n}{m}$$

3.6.2 – MORFOLOGIA

A avaliação da morfologia foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foram analisados os aglomerados e os cristais, sendo estes dispostos de forma aleatória sobre suporte apropriado e observados sob diversos aumentos.

3.6.3 – ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) teve como objetivo analisar a região de fratura dos aglomerados, ou seja, os detalhes morfológicos tanto do grafite quanto do diamante. Foi utilizado o MEV, marca Shimadzu, modelo superscan – SSX – 550 com EDS acoplado. Para as análises as amostras sintetizadas foram diametralmente fraturadas e colocadas em suportes específicos e posteriormente metalizadas. Os diamantes obtidos foram observados em MEV em duas etapas distintas; antes e após o ensaio de friabilidade.

3.6.4 – ANÁLISES DA DIFRAÇÃO DO RAIOS X

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras, foram obtidos em um equipamento DIFFRACTOMETER XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU, pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV_UENF), nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo; tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e dados coletados de 5 a 80° (2 θ). As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996) do software Bruker Diffrac.

O objetivo da análise foi de identificar as fases presentes em cada aglomerado (grafite – diamante – liga metálica – outros compostos). A análise dos resultados permitiu uma avaliação preliminar do mecanismo de formação dos diamantes. A partir do difratograma foi calculado o grau de transformação do grafite em diamante e do percentual de estrutura hexagonal perfeita (PHP) presente nos aglomerados.

3.6.4.1 – CALCULO DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DO GRAFITE EM DIAMANTE (G_T)

Segundo metodologia descrita em Skury e colaboradores (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.

3.6.4.2 – CALCULO DO PERCENTUAL DA ESTRUTURA HEXAGONAL PERFEITA (PHP)

A partir das observações e dos resultados obtidos foi proposta então uma nova forma para a caracterização da tendência de formação dos diamantes, em alta temperatura e alta pressão, a partir do grafite (Skury *et al.*, 2002, 2003). É dada a partir da seguinte relação:

$$PHP = \frac{\frac{I_{112}}{I_{110}} \cdot 100}{1,5}$$

onde:

PHP – percentual da estrutura hexagonal perfeita.

I_{112} - intensidade das linhas no espectro de raios-X na direção [112].

I_{110} - intensidade das linhas no espectro de raios-X na direção [110].

3.6.5 – DISTRIBUIÇÃO DA GRANULOMETRIA

Os cristais obtidos em cada aglomerado foram separados por granulometria utilizando peneiras padronizadas, com auxílio de um vibrador da marca Produtest. Cada ciclo de separação teve duração de 30 minutos. A seqüência de peneiras utilizadas foi à seguinte (em μm): 500, 425, 355, 300, 250, 212, 150, 106, 53 e fundo.

3.6.6 – FRIABILIDADE

Com o objetivo de se estimar a qualidade dos diamantes e avaliar a resistência mecânica, foram realizados os testes de friabilidade.

Para a determinação da friabilidade dos cristais utilizou-se o equipamento FRIETESTER 1, fornecido pela empresa Composite Complex sediada em Kiev, o qual está apresentado na figura 15.

Um fator a ser levado em consideração diz respeito aos parâmetros do ensaio e ao movimento das esferas no interior da jarra. Para um melhor entendimento da influência destas variáveis Spinnewyn et al. (2002) desenvolveram um modelo matemático que simula o movimento das esferas em relação à energia transferida das esferas para as partículas de diamante. Eles concluíram que do ponto de vista prático, o modelo desenvolvido mostrou que as esferas apresentam movimento caótico e que depende significativamente do ângulo de colisão. Foi determinado também que o tamanho da jarra, conforme recomendado pela FEPA (Federação Européia dos Produtores de Abrasivos) é adequado.

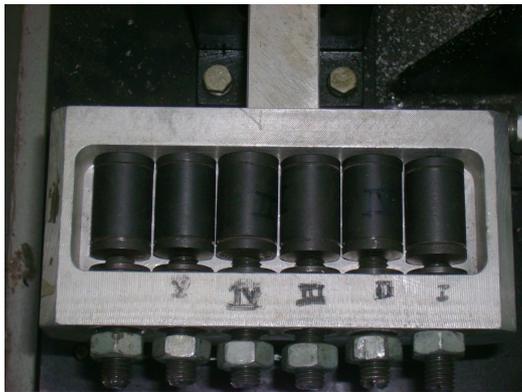
Para a realização dos ensaios são pesados dois quilates (0,4 g) de diamantes e colocados no recipiente apropriado, figura 15(d), que por sua vez é instalado no Frietester. Após a realização de cada ensaio deve ser determinada a friabilidade.



(a) Vista geral



(b) Vista do interior



(c) Suporte das jarras



(d) Jarra e esfera de moagem

Figura 15 - Equipamento utilizado nos testes de friabilidade

Na presente dissertação, por questões de ordem prática, a friabilidade foi determinada através da equação $t = \{(\ln 2)/k\}^{1/n}$, quando o peso residual for de 50%.

Todos os testes foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, 2400 rotações por minuto e 100 ciclos. Após o final do teste, as partículas foram novamente separadas por granulometria.

Foram realizados ensaios para todos os tipos de mistura utilizados, ou seja, para todos os teores de zinco adicionados à mistura.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – ANÁLISE DOS AGLOMERADOS

O início do processo de avaliação dos resultados obtidos, conforme descrito na metodologia, consiste na observação do corte transversal dos aglomerados obtidos. Assim sendo, após o processo de síntese, os aglomerados foram diametralmente fraturados, instalados em suporte apropriado e colocados no MEV. Nas figuras 16, 17 e 18 estão apresentadas as micrografias obtidas para os aglomerados sem a adição de zinco.

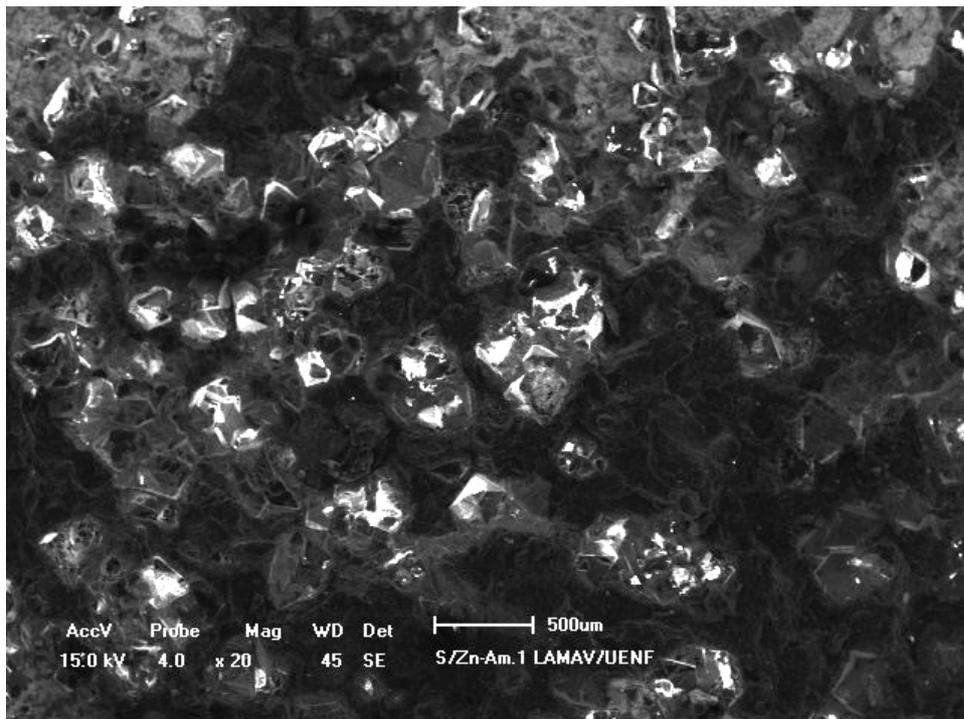
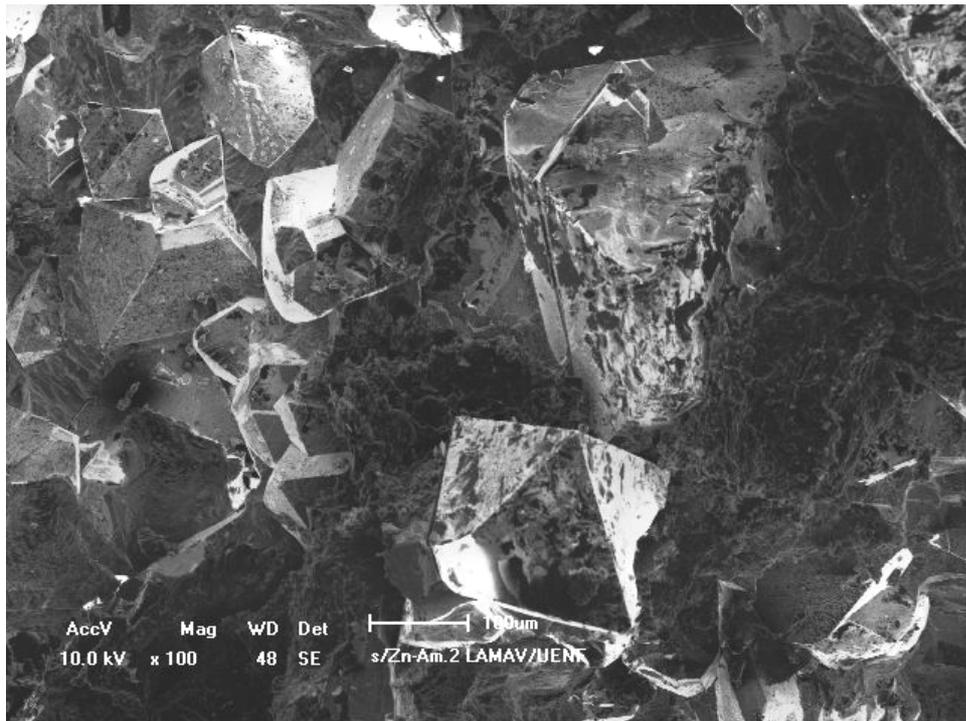
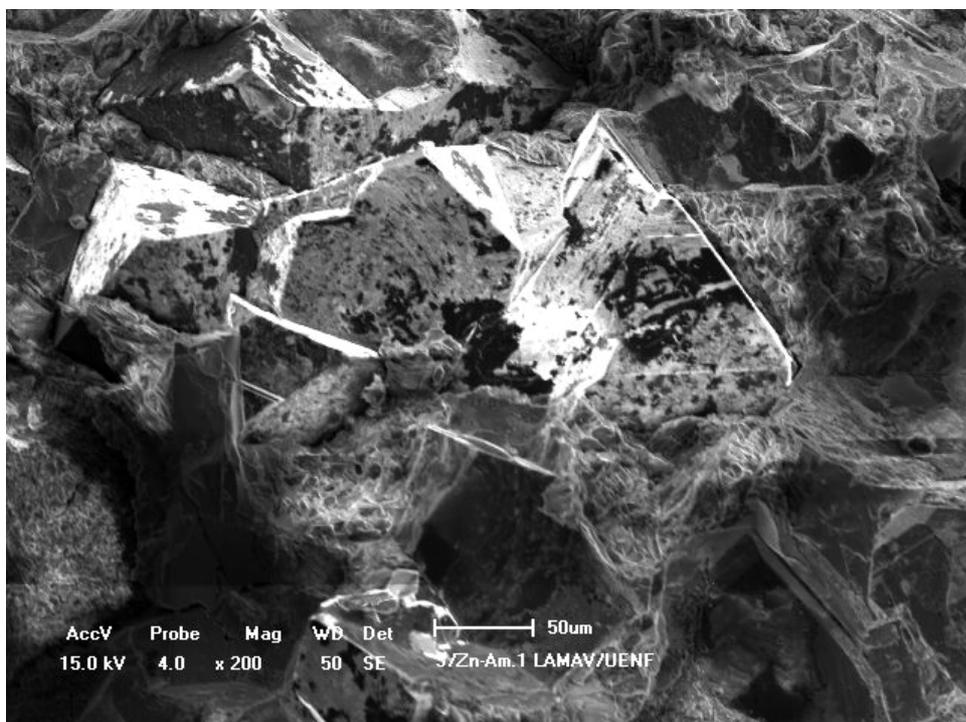


Figura 16 – Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, sem adição de Zn.



(a) Aumento 100 vezes



(b) Aumento 200 vezes

Figura 17 – Detalhe da região de fratura do aglomerado, sem adição de Zn.

Conforme pode ser observado nas figuras 16 e 17, a morfologia predominante dos cristais é a octaédrica e, em menor escala, cubo-octaédrica. Entretanto, notam-se também cristais sem morfologia definida. Uma outra característica observada consiste nos defeitos encontrados na superfície dos cristais, mostrados na figura 18.



(a) Aumento 500 vezes



(b) Aumento 500 vezes

Figura 18 – Detalhe da superfície dos cristais.

As micrografias obtidas a partir das observações da região de fratura dos aglomerados com a adição de zinco são apresentadas a seguir. Na figura 19 está apresentado o aspecto geral característico para as amostras produzidas a partir da adição de 1% de Zn.

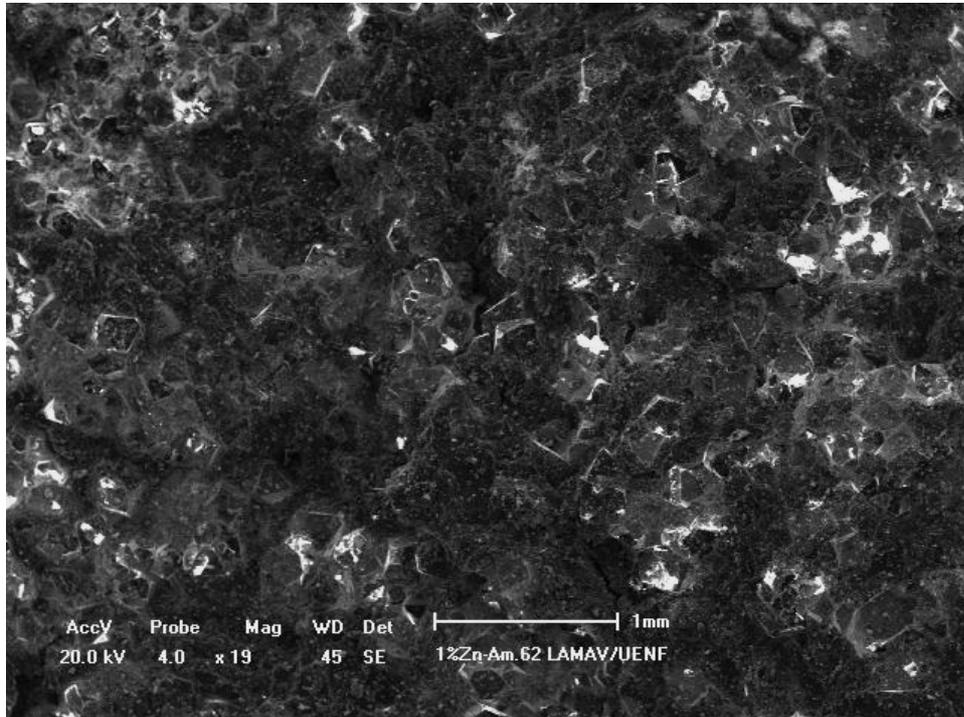


Figura 19 – Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 1% Zn.

Uma comparação entre as figuras 16 e 19 mostra que, aparentemente, não há diferenças significativas com relação à distribuição dos cristais em toda a área analisada. Porém, já se podem notar algumas diferenças relevantes com relação à presença de zinco na zona de formação dos diamantes. Observou-se uma mudança na morfologia dos cristais. Com a adição de zinco houve uma inversão no teor das formas: cristais cubo-octaédricos aparecem em maior quantidade, figura 20. Notou-se também que a superfície dos cristais exibe menor quantidade de defeitos, figura 21.

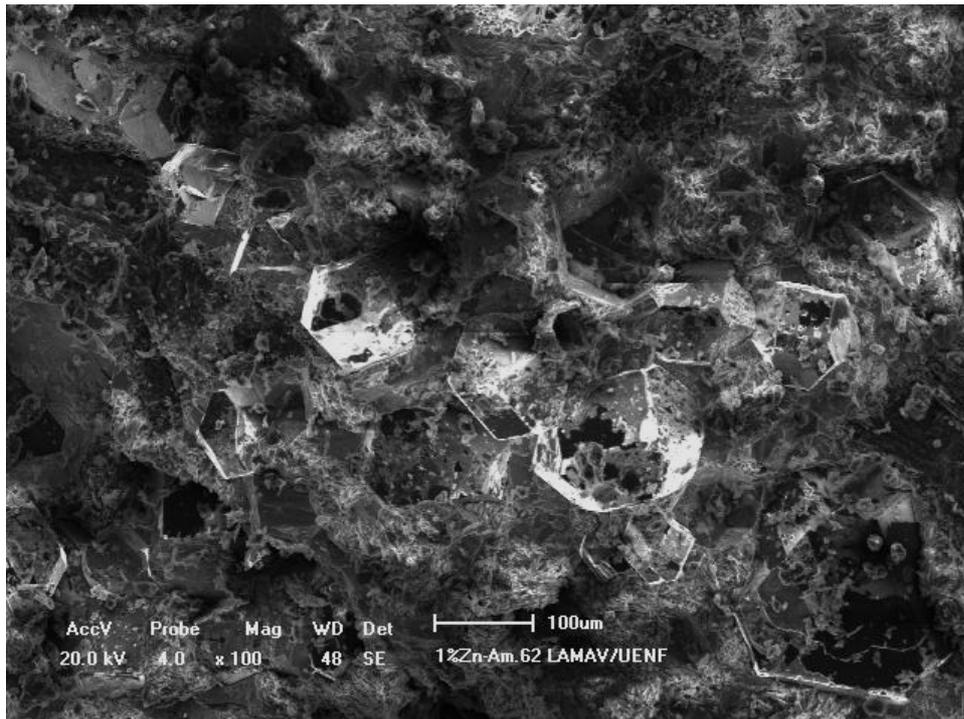


Figura 20 – Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 1%Zn.



Figura 21 – Detalhe da superfície dos cristais, 1%Zn.

Nas figuras 22 a 29 estão apresentadas as micrografias relativas as adições de 2 a 5% de zinco. Notar que as amostras produzidas com 3% de adição de zinco,

têm morfologia similar àquelas observadas para as amostras sem adição de zinco. A variação da morfologia dos cristais será discutida de forma mais ampla no item 4.3.

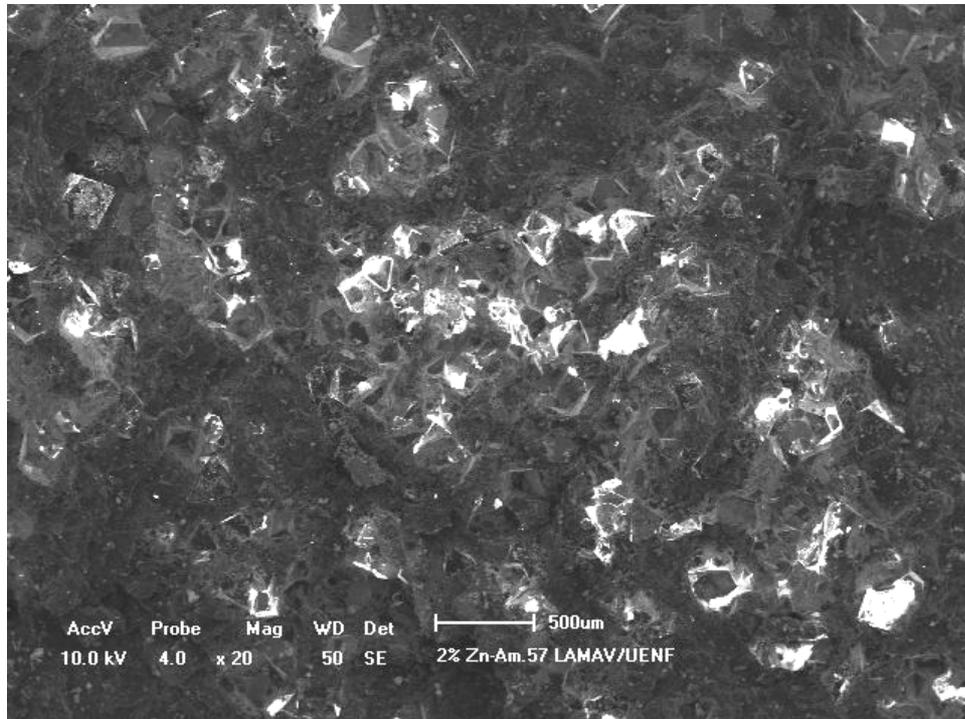


Figura 22 - Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 2% Zn.

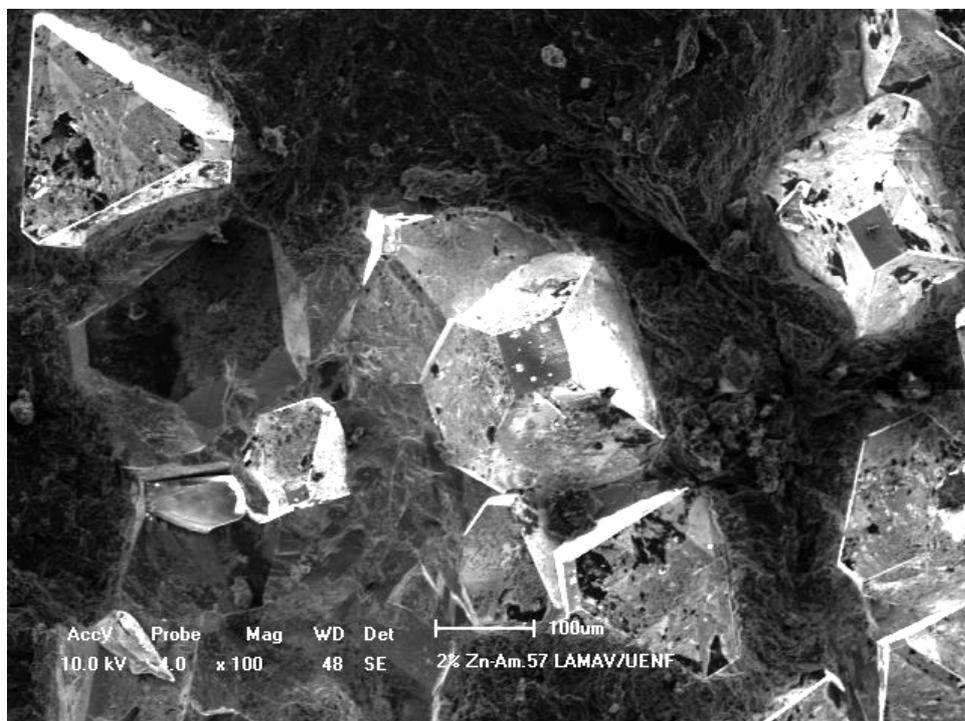


Figura 23 – Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 2%Zn.

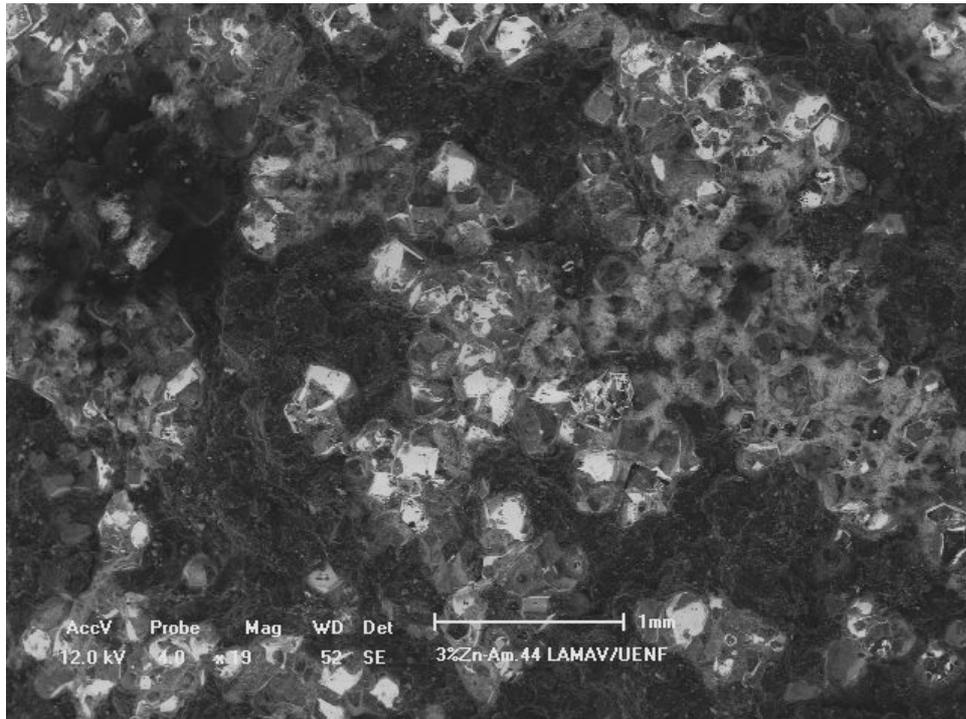


Figura 24 - Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 3% Zn.

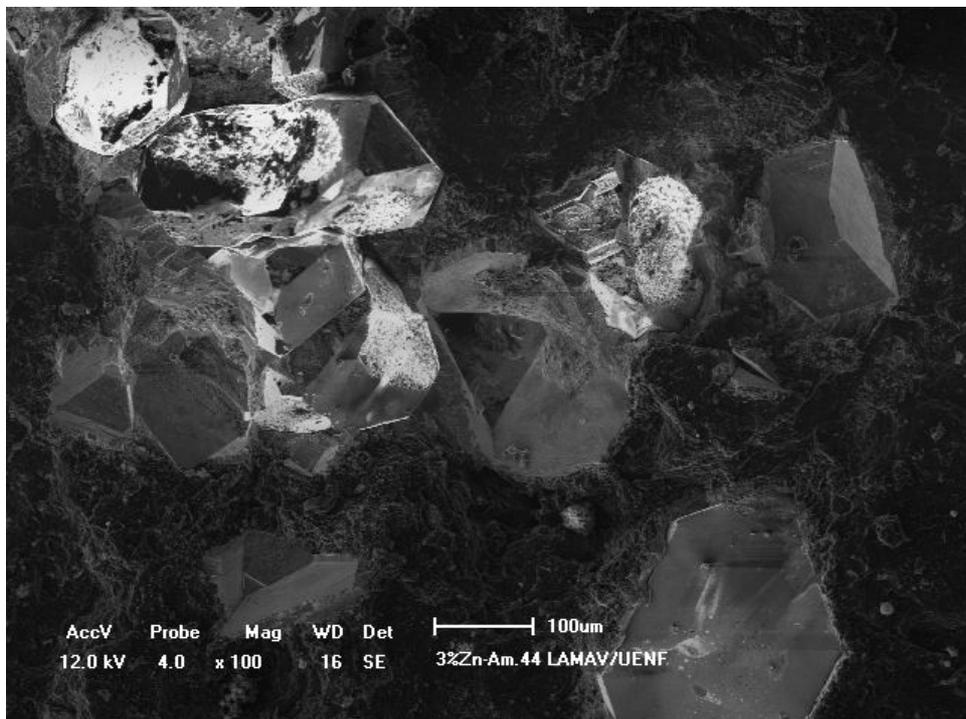


Figura 25 – Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 3%Zn.

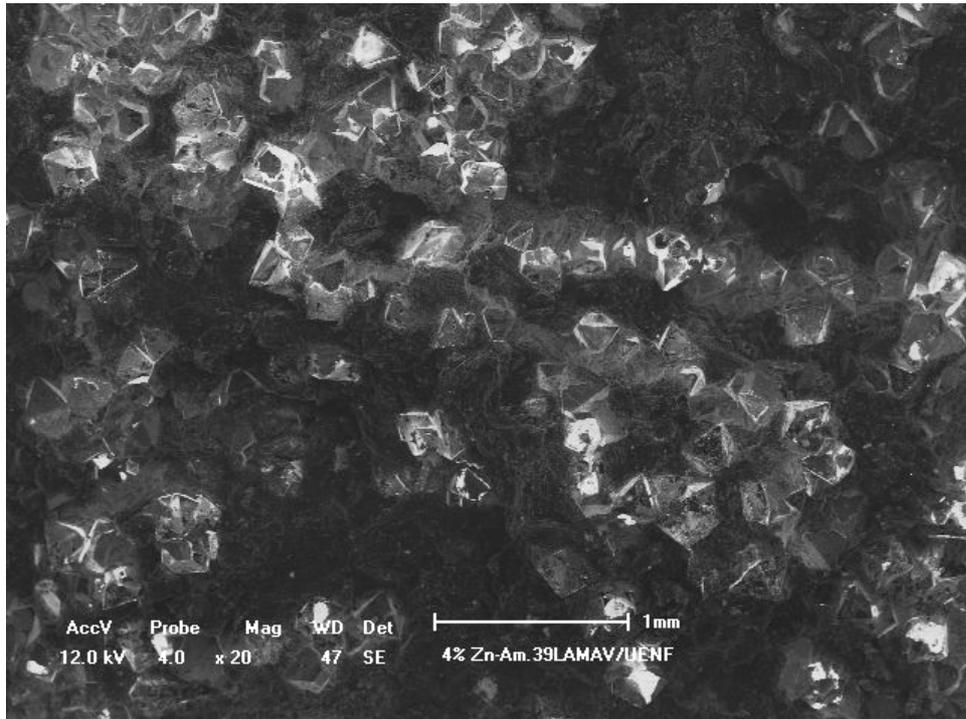


Figura 26 - Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 4% Zn.



Figura 27 – Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 4%Zn.

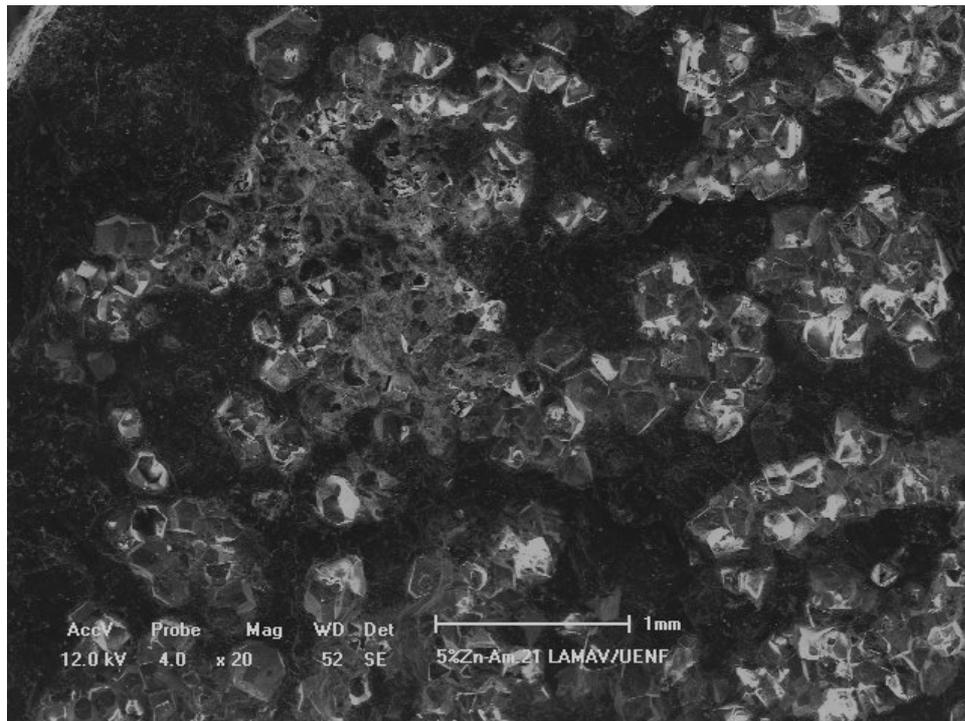


Figura 28 - Aspecto geral da região de fratura do aglomerado, adição de 5% Zn.

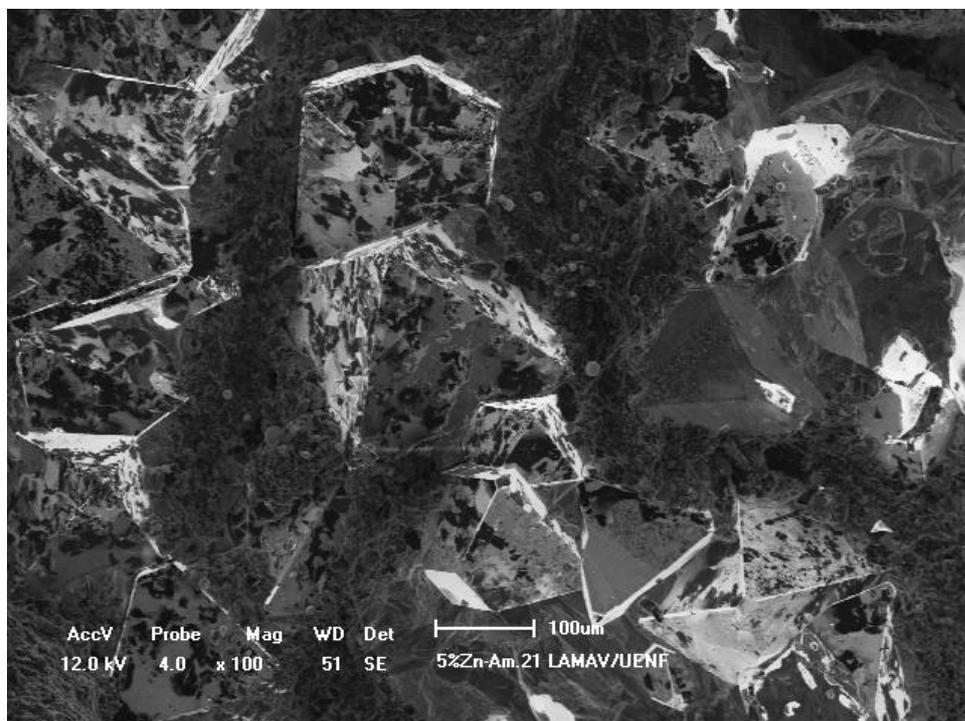


Figura 29 – Região de fratura; detalhe da morfologia dos cristais, 5%Zn.

A análise da região de fratura dos aglomerados revela que, aparentemente, a presença do Zn na região de formação dos diamantes altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. Provavelmente, o Zn altera as condições de energia no meio reacional. Novikov (1999) mostrou que a energia interfacial é mais afetada pela adição de dopantes do que a solubilidade do carbono na fusão metálica, sendo, portanto um fator de extrema relevância para o processo de transformação do grafite em diamante. Por exemplo, a diminuição da energia interfacial provoca diminuição do trabalho na nucleação, resultando no aumento da velocidade de crescimento dos cristais. Seguindo este raciocínio, Novikov (1999) sugeriu que existe uma correlação entre o grau de transformação do grafite em diamante (G_T) e a energia interfacial. Na figura 30 estão apresentados os resultados, obtidos a partir dos difratogramas de raios-x dos aglomerados, referentes ao G_T para cada teor de zinco. Importante mencionar aqui que para estas análises, onde cada amostra consiste de 2mg de aglomerado, foram utilizadas como uma análise preliminar dos resultados.

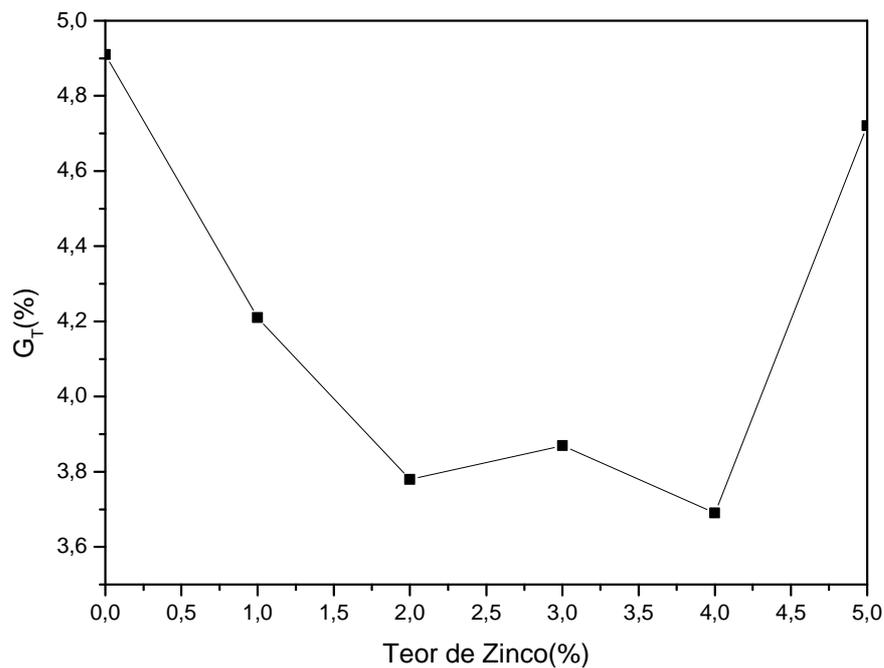


Figura 30 – Variação do grau de transformação em função do teor de Zn.

Conforme pode ser observado na figura 30, a presença de zinco na fusão metálica altera consideravelmente o processo de formação dos diamantes. Para adição de teores até 4% verifica-se uma diminuição no G_T . Já para 5% a diferença é mínima. Porém, conforme será discutido mais adiante, existe uma influência significativa na morfologia dos cristais obtidos sem a adição de zinco e para 5%.

Uma outra característica que também pode fornecer indícios da influência do zinco sobre a energia superficial é a distribuição e o hábito dos cristais na superfície de fratura. Para este fim foram contados os diamantes em toda a área da região de fratura de três amostras para cada teor de zinco. O comportamento da distribuição dos diamantes na região de fratura dos aglomerados está apresentado na figura 31.

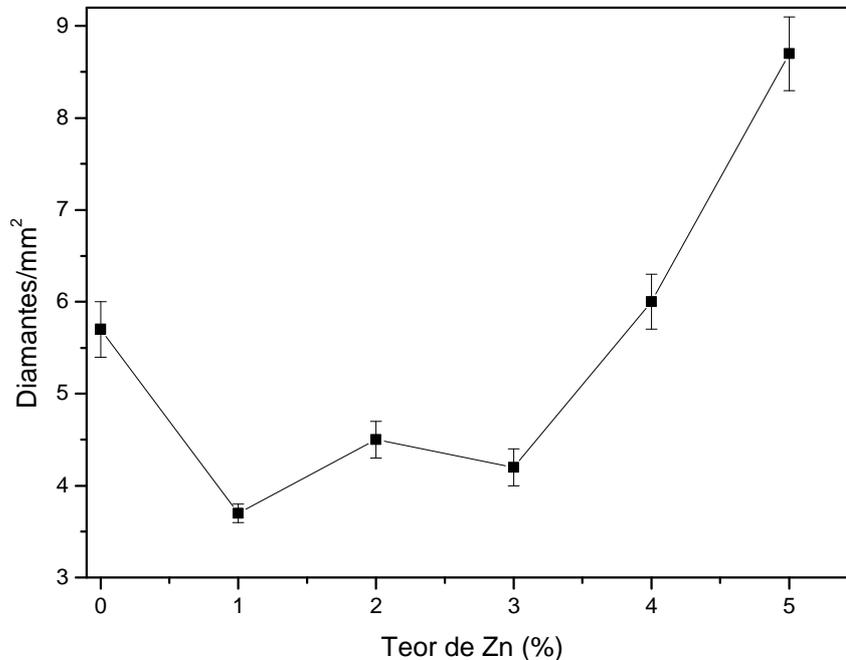


Figura 31 – Variação do número de cristais em função do teor de Zn.

Segundo Novikov (1999), a anisotropia da energia interfacial afeta o hábito dos cristais devido aos diferentes graus de molhamento das faces dos cristais em crescimento (nos planos (111) e (100)). É conhecido também que o crescimento preferencial das faces é proporcional à energia superficial: quanto menor a energia maior a facilidade de crescimento. Observando-se as figuras 16 a 29, nota-se que com a adição de Zn os cristais passam de bastante irregulares (0%Zn) até cristais bem facetados (5%). Além disso, com o aumento da concentração do Zn na fusão metálica o hábito dos cristais vai mudando de octaédricos para cubo-octaédricos. O efeito do Zn na modificação do hábito dos cristais está, provavelmente, associado com a adsorção seletiva dos átomos de Zn nas faces do cristal que apresentem maior valor de energia superficial. No caso dos cristais de diamante a face de maior energia superficial é a referente ao plano (100). Isto causa uma mudança na anisotropia da energia interfacial das diferentes faces, criando assim as condições energéticas favoráveis para o desenvolvimento das faces cúbicas (Perevertailo et al, 1996; Naidich *et al.*, 1983).

Um outro aspecto relevante da influência do Zn refere-se a quantidade de cristais por mm^2 , figura 31. Aparentemente, existe uma tendência para a diminuição do tamanho dos cristais com o aumento da concentração de zinco. Este comportamento será melhor discutido no item 4.4, referente à distribuição da granulometria dos cristais.

Ainda em relação às análises da região de fratura dos aglomerados foram observadas algumas alterações na morfologia do grafite, figuras 32 a 37. Conforme pode ser observado, para as amostras sem zinco a morfologia das partículas de grafite apresentam-se predominantemente sob a forma de placas, figura 32. Este mesmo comportamento é ainda observado nas amostras obtidas para adição de 1% de Zn. Porém, a partir de 2% a morfologia muda significativamente, assumindo a forma de pequenas plaquetas, o que é um indicativo do processo de recristalização do grafite. Interessante notar ainda a marcante presença de pequenos cristalitos, destacados por círculos na figura 35. Já para a adição de 5% a morfologia se mostra similar àquela observada para as amostras sem zinco. Para uma avaliação quantitativa foi então determinado o PHP para cada teor de zinco. Na figura 38 está apresentado o gráfico da dependência do PHP em função do teor de zinco adicionado.

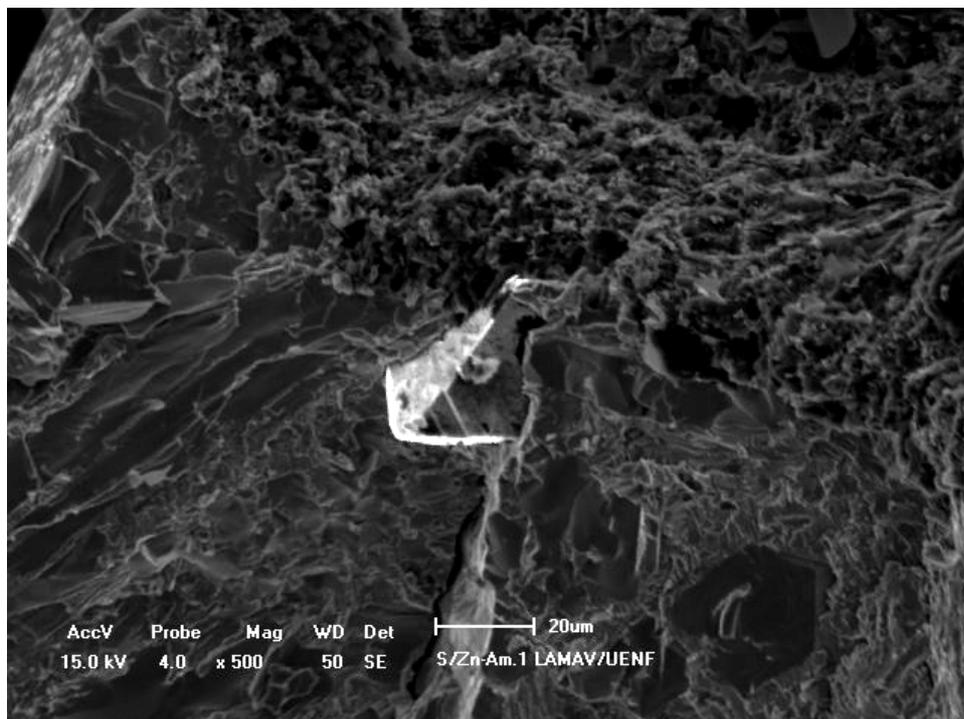


Figura 32 – Aspecto da morfologia do grafite para amostra sem zinco.

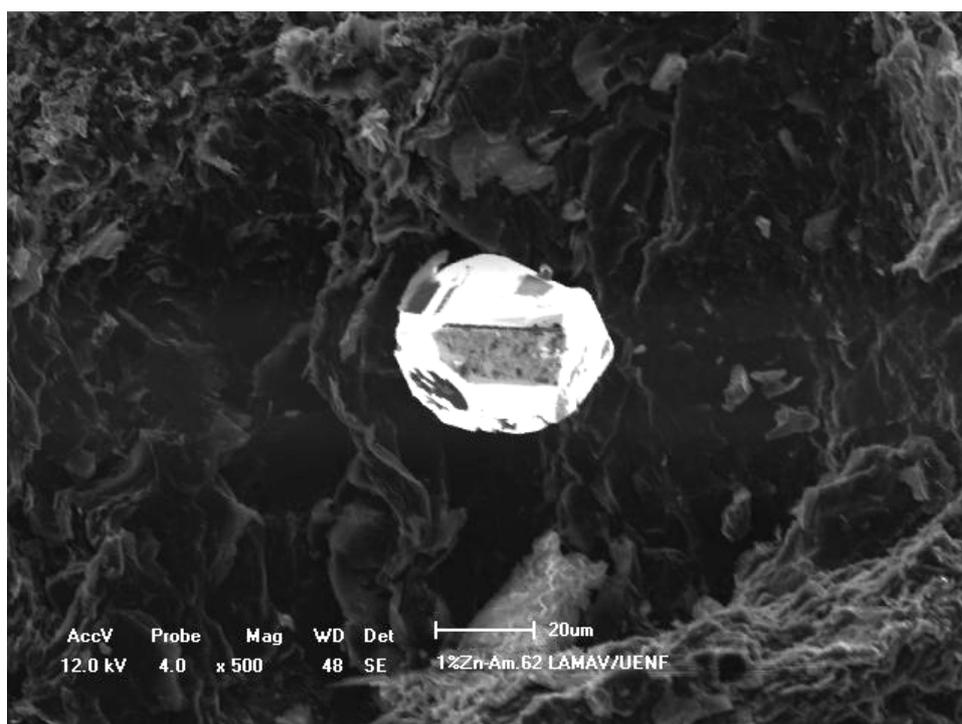


Figura 33 - Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 1% zinco.

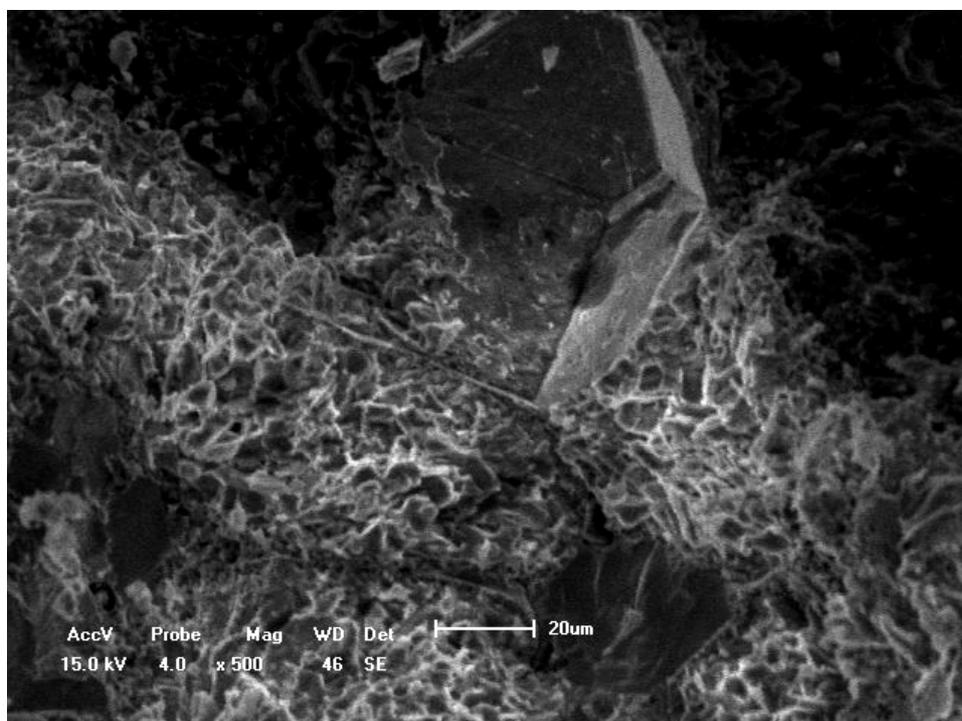


Figura 34 - Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 2% zinco.

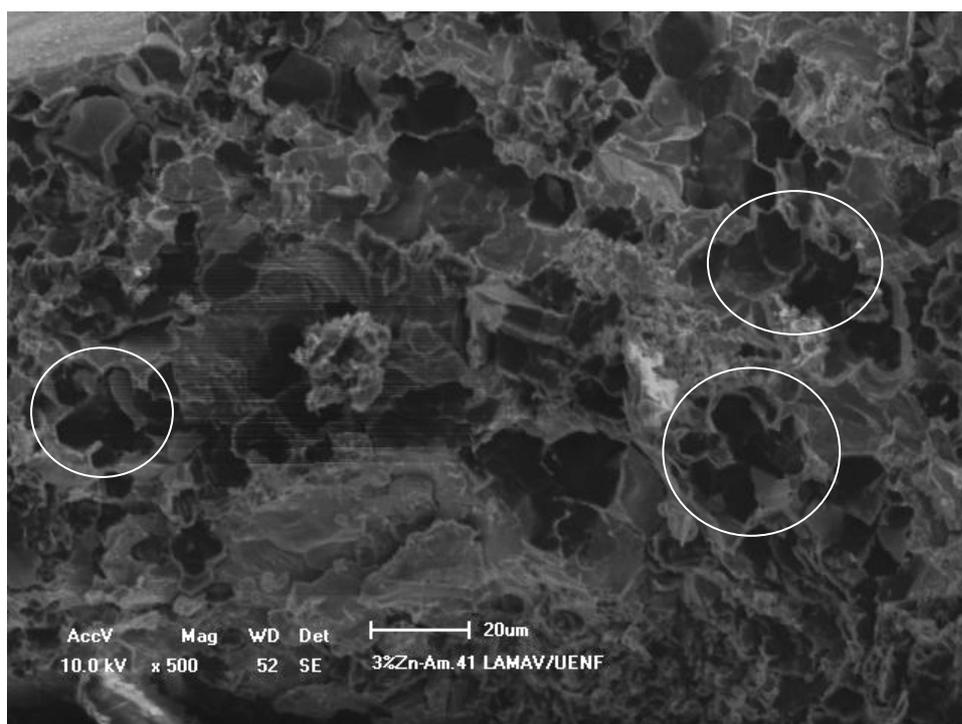


Figura 35 - Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 3% zinco.

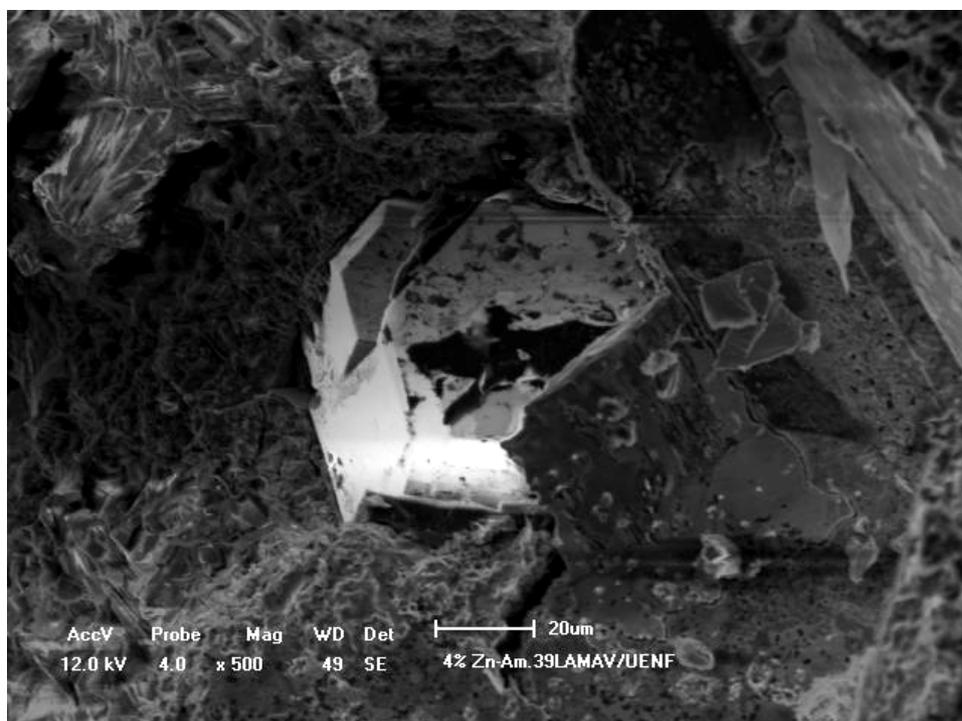


Figura 36 - Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 4% zinco.

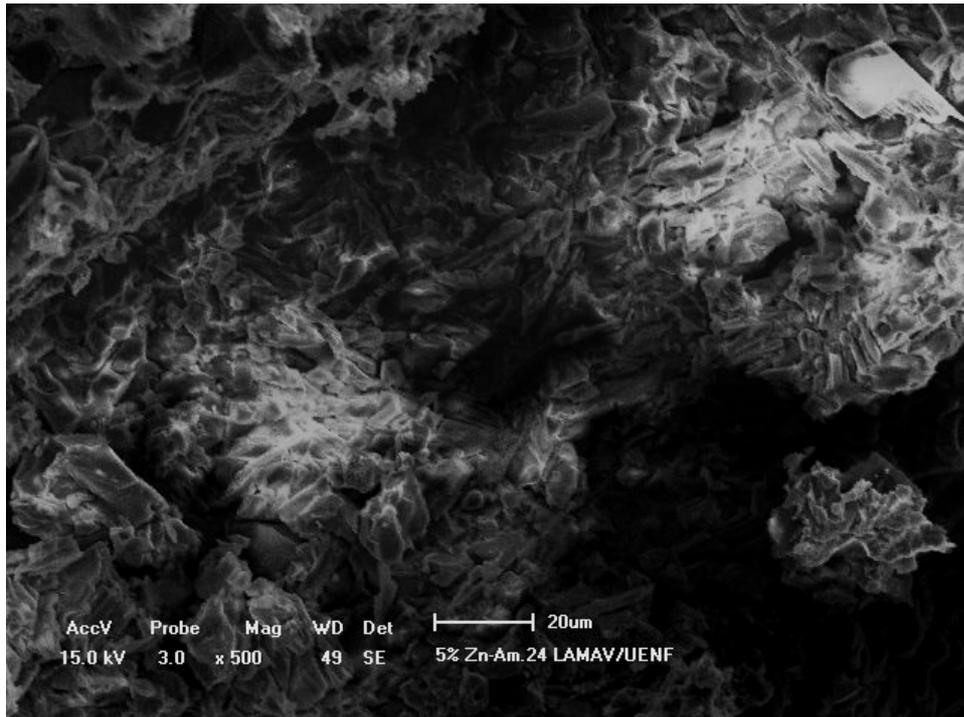


Figura 37 - Aspecto da morfologia do grafite para amostra com 5% zinco.

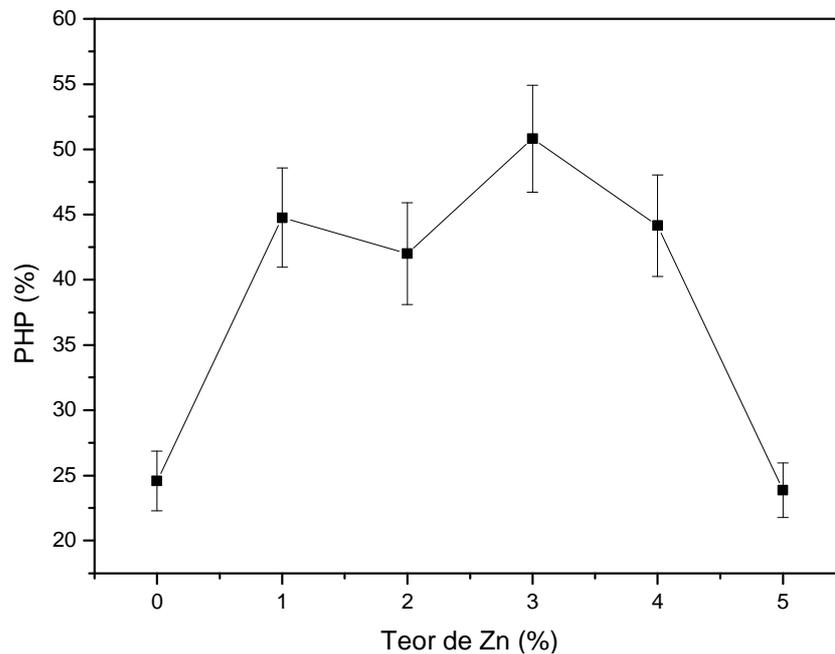


Figura 38 – Variação do PHP em função do teor de zinco.

A análise do comportamento do PHP justifica as alterações observadas na morfologia. Comparando-se os valores obtidos para o PHP e para o G_T , nota-se que eles apresentam comportamentos inversos. Para os menores valores de PHP foram obtidos os maiores G_T . Isto deixa evidente que o processo de recristalização do grafite é um processo concorrente em relação ao processo de nucleação e

crescimento dos cristais de diamante. Este mesmo comportamento já foi reportado na literatura (Skury et al, 2004) para a síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C.

Tomando-se como base o mecanismo de síntese de diamantes via dissolução do carbono na fusão metálica (Pavel, 1998), pode-se especular que a presença de zinco no meio reacional altera as condições de dissolução do grafite e, aparentemente, controla o processo de nucleação e crescimento dos diamantes. O aumento do teor de zinco eleva a viscosidade da fusão metálica que, por sua vez, interfere no processo de difusão dos átomos ou complexos de átomos de carbono em direção ao cristal crescente. Quanto maior o teor de zinco, mais elevada é a viscosidade e, conseqüentemente, menor é a velocidade de crescimento dos cristais. Menor velocidade de crescimento implica na formação de cristais com menor quantidade de defeitos. Porém, esta análise é válida somente para o intervalo entre 1 e 4%. Os resultados obtidos para as amostras com a adição de 5%, onde o PHP e o GT apresentaram valores bem próximos, daqueles obtidos na ausência de zinco, deixam evidente a complexidade do processo em estudo. Provavelmente, este comportamento pode ser justificado pelo limite de solubilidade do zinco na fusão metálica. Esta hipótese está baseada na observação dos cristais nos aglomerados. Praticamente todos os cristais encontram-se encobertos por um filme, aparentemente de óxido de Zn, conforme pode ser observado na figura 39 no espectro de EDS. Porém, isto ainda é uma especulação.

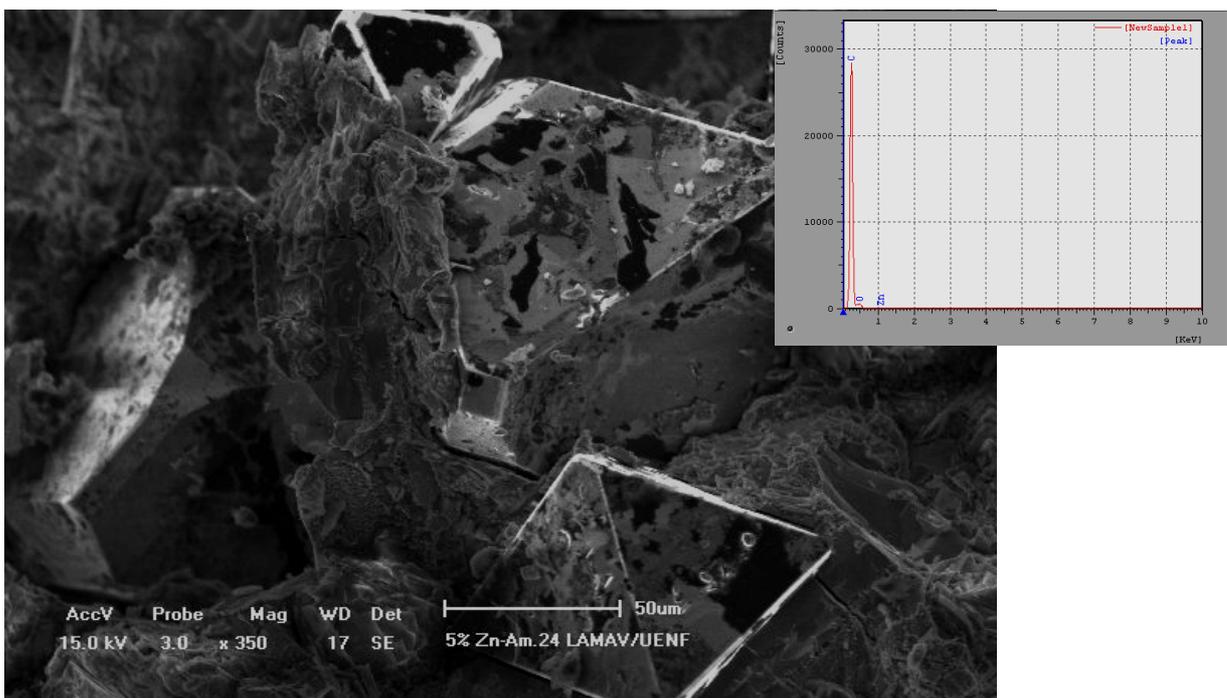


Figura 39 – Detalhe dos cristais recobertos com filme metálico e espectro de EDS.

4.2 – PRODUTIVIDADE DO PROCESSO

Conforme foi colocado no capítulo 3, a produtividade do processo de síntese foi calculada a partir da equação de Berzrukov, na qual são levadas em consideração a densidade da grafite e do diamante, a massa de grafite inicial e a massa de diamantes obtidos após o processo de extração e purificação dos cristais. Na figura 40 está apresentado o gráfico com os resultados obtidos.

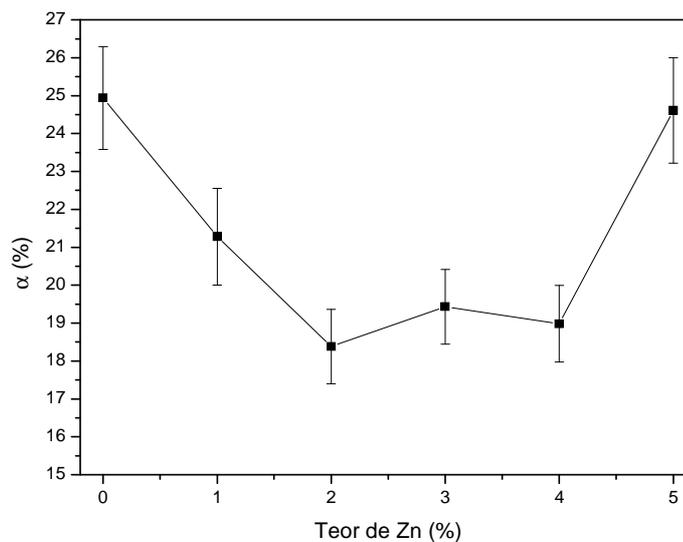


Figura 40 – Produtividade em função do teor de zinco.

A análise da figura 40 mostra um comportamento similar àquele observado para o grau de transformação (G_T) figura 30. Assim, pode-se dizer que G_T pode também ser utilizado como um índice para a avaliação do rendimento do processo.

Conforme já mencionado anteriormente, a presença de Zn na zona de nucleação e crescimento dos cristais apresenta efeitos significativos. Para adições até 2% o Zn promove a diminuição da produtividade. Entre 2 e 4% não foram observadas diferenças significativas na produtividade e, a partir de 4% a produtividade volta a subir, atingindo praticamente a mesma produtividade, em comparação com o rendimento do processo sem adição de Zn, com a adição de 5%. Porém, além de alterar o rendimento, a adição de zinco promove significativas alterações na granulometria e morfologia dos cristais. Considerando-se que todas as amostras foram processadas sob os mesmos parâmetros de tempo, pressão e temperatura, pode-se supor que as variações observadas são originadas também devido às variações de pressão e temperatura no interior da câmara de compressão.

Conforme descrito na metodologia, as amostras foram processadas sob pressão constante no cilindro principal da prensa de 103 MPa (correspondendo a 4,7 GPa) e corrente elétrica de 920 A (correspondendo a 1300°C). Ao se fixar a corrente elétrica deve ocorrer variação da voltagem uma vez que durante o aquecimento da amostra ocorre variação da resistência elétrica devido às sucessivas transformações que vão ocorrendo no interior da câmara de compressão, principalmente devido à fusão dos metais e posterior nucleação e crescimento dos cristais. Desta forma, para avaliação destas alterações foram construídos os gráficos relacionando a potência elétrica e o tempo de síntese. Os resultados estão apresentados na figura

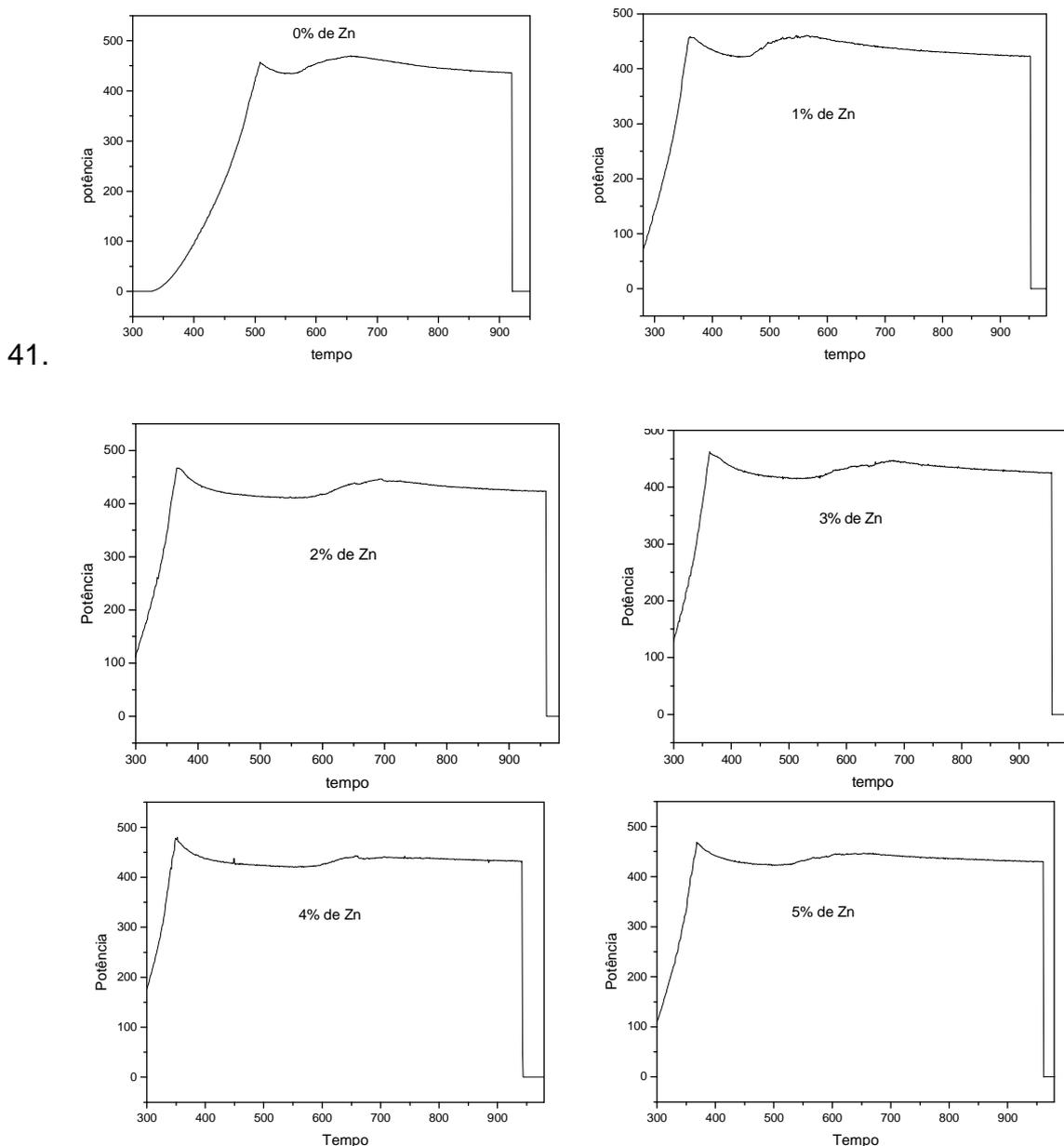


Figura 41 – Variação da potência elétrica para cada teor de zinco.

Para uma melhor análise, na figura 42 são apresentadas todas as curvas em um só gráfico.

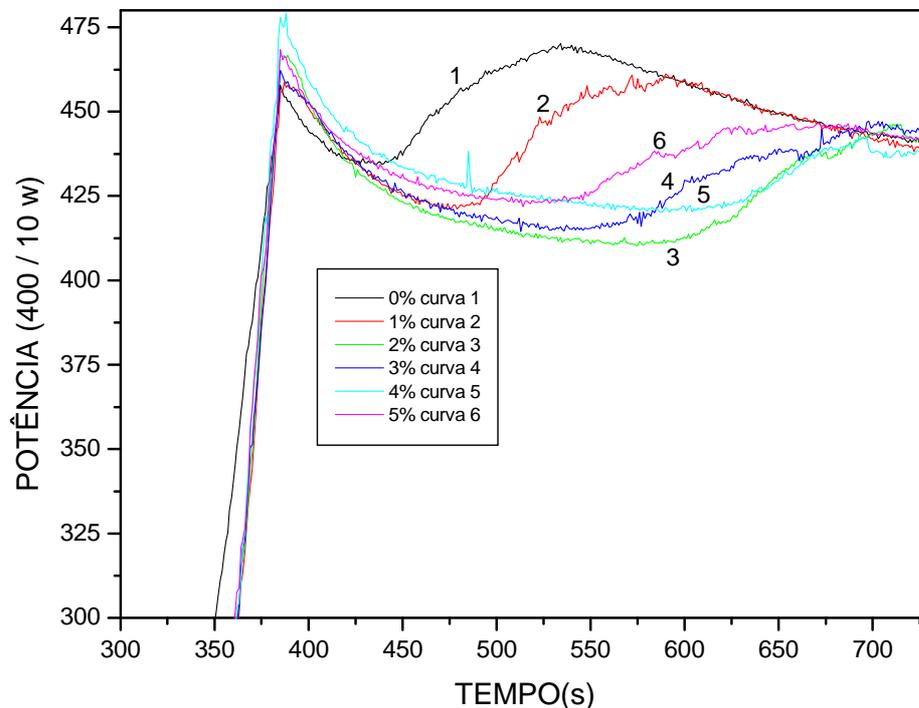


Figura 42 – Variação da potência elétrica para todos os teores de Zn.

A análise da figura 42 mostra que no início do processo, ou seja, até cerca de 450 s todas as amostras apresentam o mesmo comportamento. Nesta etapa supõe-se que os metais já encontram-se no estado líquido. Entre 450 e 550 s, observa-se um aumento da potência com o alcance de ponto máximo para as amostras com 0 e 1% (curvas 1 e 2) e, partir daí observa-se uma contínua queda que perdura até o final do processo de síntese. Já para os outros teores observa-se a queda na potência até o alcance de um valor mínimo a partir do qual se inicia a subida no valor da potência. Interessante notar que o alcance do menor valor de potência ocorre em tempos distintos: as amostras com 3 e 5 % (curvas 4 e 6) são as que atingem mais rápido, seguidas das amostras com 2% Zn (curva 3) e, por último, as amostras com 4% de Zn (curva 5). Interessante também notar que as amostras com maiores produtividades (0% e 5%) exibem comportamentos inversos (curvas 1 e 6). Isto justifica a diferença encontrada na morfologia e granulometria dos cristais nestes processos. Esta análise será aprofundada no próximo item onde estão apresentados os resultados relativos à caracterização morfológica e granulométrica.

4.3 – MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

As figuras 43 a 48 estão apresentadas micrografias dos cristais para cada teor de zinco

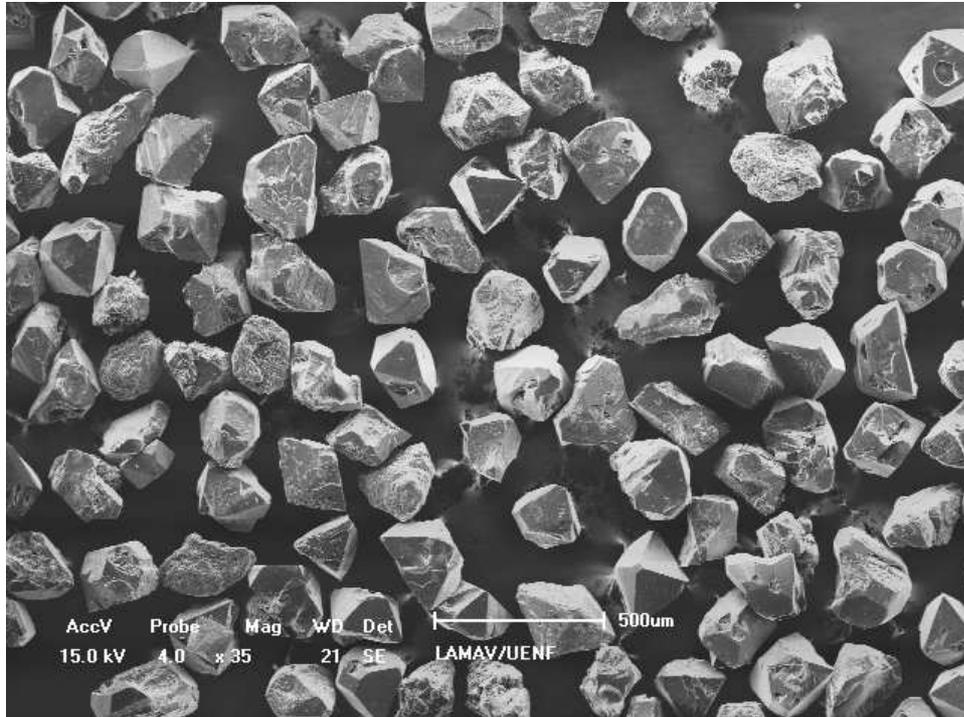


Figura 43 – Aspecto geral da morfologia dos cristais sem adição de Zn.

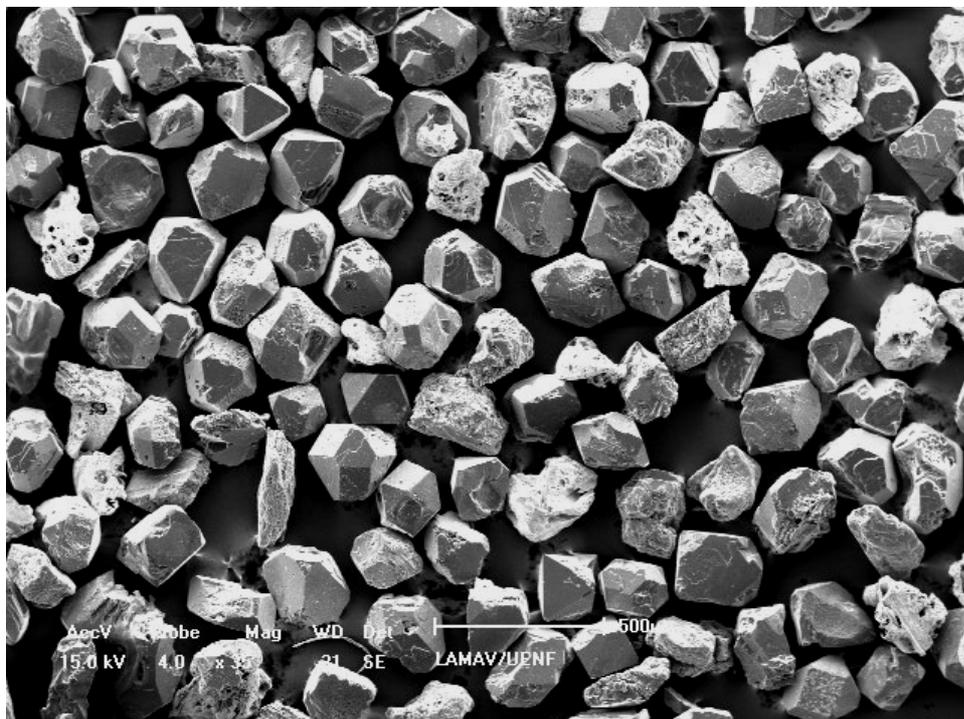


Figura 44 – Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 1% Zn.

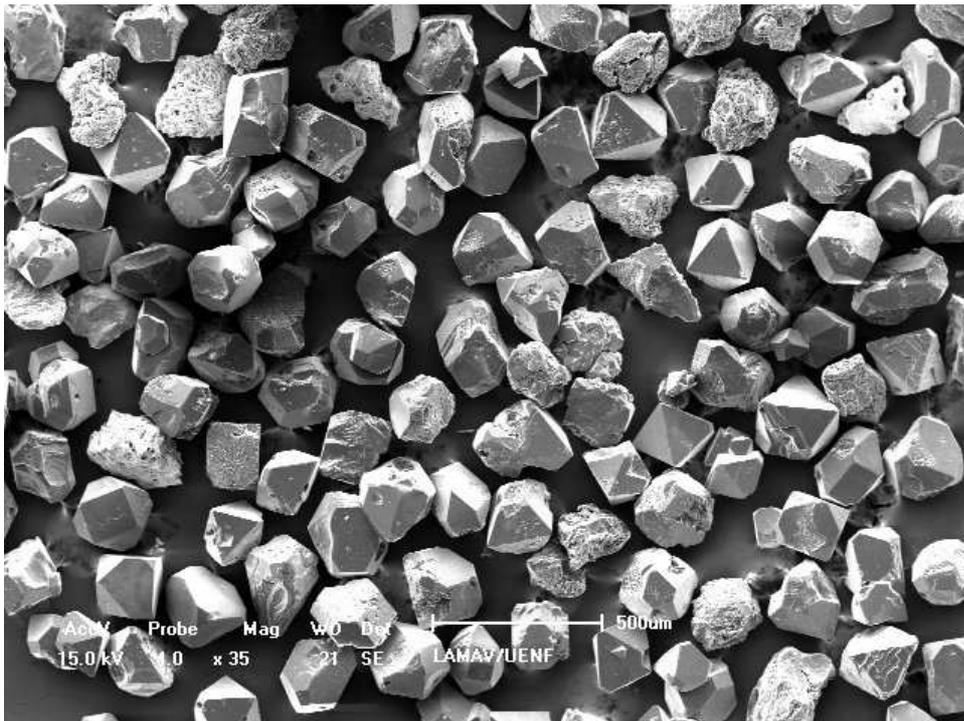


Figura 45 – Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 2% Zn.

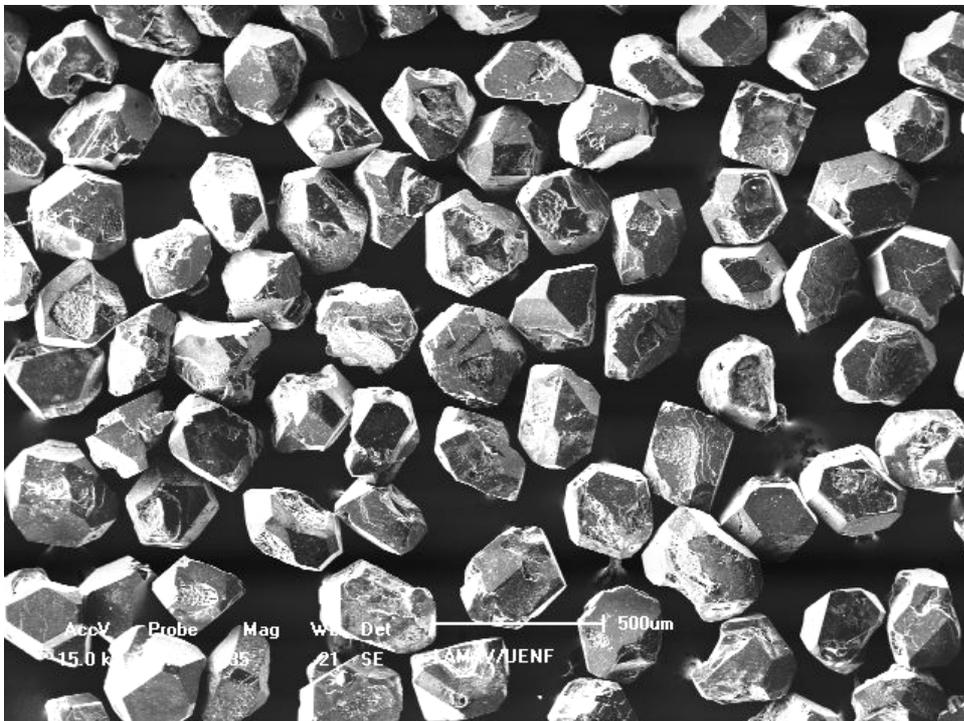


Figura 46 – Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 3% Zn.

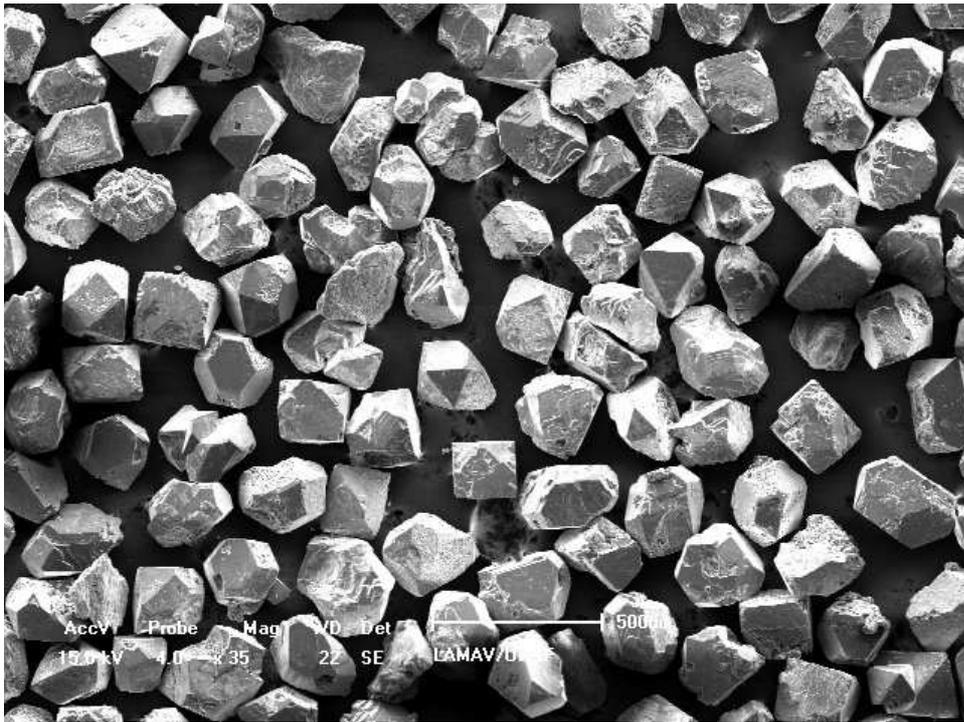


Figura 47 – Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 4% Zn.

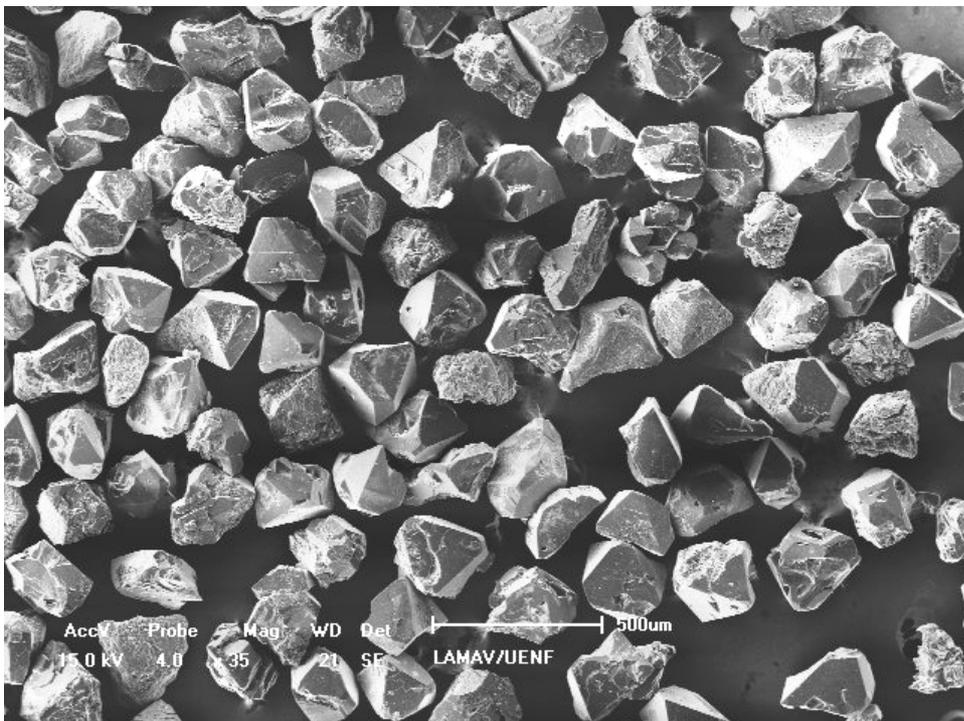


Figura 48 – Aspecto geral da morfologia dos cristais com adição de 5% Zn.

Conforme discutido no item 4.1, a morfologia dos cristais foi significativamente afetada pela presença do zinco na zona de nucleação e crescimento. Observa-se que os cristais crescidos sem a presença de zinco são constituídos, em sua maioria, por cristais sem faces definidas. Já ao se adicionar zinco os cristais começam a exibir faces definidas. Porém, para o teor de 5%, embora alguns cristais tenham exibido faces bem definidas, a morfologia dos cristais é muito semelhante a dos cristais obtidos sem zinco. Portanto, fica evidente que a quantidade de zinco altera as condições de nucleação e crescimento dos cristais conforme já tinha sido observado no item 4.1. Pode-se dizer ainda que esta influência está inevitavelmente associada à dois fatores: variação na energia superficial e velocidade de crescimento dos cristais. Estes dois fatores podem ser associados ao comportamento da variação da resistência elétrica das amostras durante o processo de síntese. Na figura 49 está apresentado o comportamento da resistência elétrica em função do tempo de síntese.

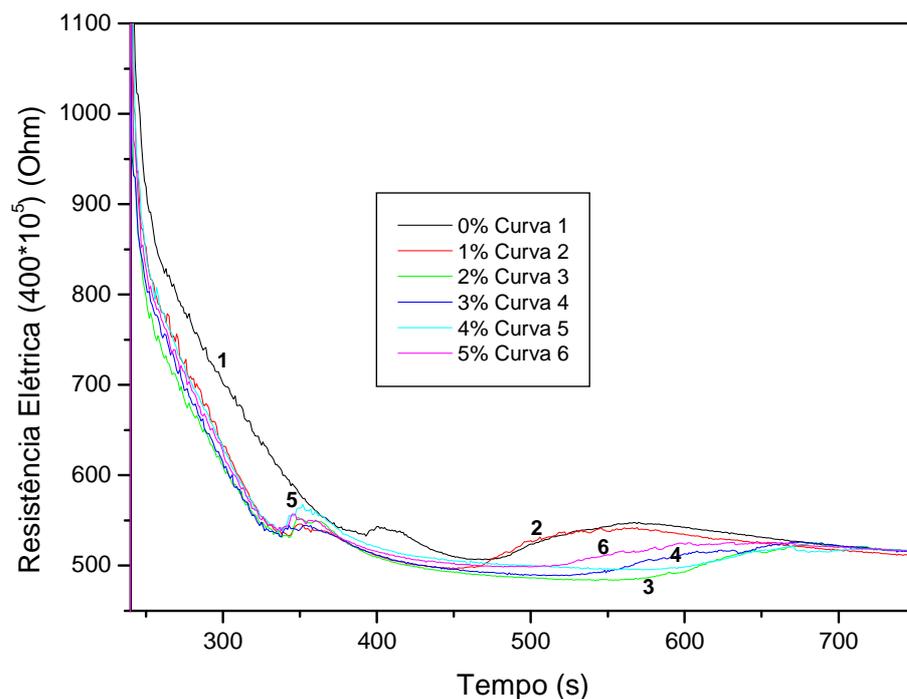


Figura 49 – Variação da resistência elétrica em função do teor de zinco.

O alcance da potência elétrica máxima utilizada, figura 42, no aquecimento coincide com o instante da total fusão dos metais (identificada pela queda da resistência elétrica) e início do processo de cristalização espontânea dos diamantes (aumento da resistência). Segundo Kidalov (2008) o perfil das curvas de potência e resistência elétrica depende da composição do aglomerado. Assim, o

comportamento observado nas figuras 42 e 49 sugerem que a adição de zinco provoca o aumento do tempo de subida da potência até o ponto de máximo seguida de queda, cuja velocidade é dependente do teor de zinco (curvas 3 a 6), e novamente volta a subir (curvas 1 e 2). Isto pode ser um indicativo da presença do estágio inicial de crescimento dos cristais e/ou velocidade de crescimento alta. Estas condições podem ser responsáveis pelas variações observadas tanto no G_T quanto sobre a produtividade do processo.

Em relação às amostras sem zinco, observou-se um aumento médio de 1,27% na potência em função da adição de zinco. Aparentemente, o mecanismo responsável por essa variação é distinto para as amostras com e sem zinco.

O comportamento da resistência elétrica das amostras sem adição de zinco é também bastante diferente daquele observado para as amostras com zinco. Do início do processo de aquecimento até em torno de 340s a queda da resistência elétrica das amostras sem zinco é mais lenta do que a observada nas amostras com zinco e essa queda perdura até 400s, enquanto que para as amostras com Zn a queda finaliza em torno de 350s. Isto deixa evidente que o zinco modifica as condições de molhabilidade do grafite e, conseqüentemente, a energia superficial que, por sua vez irá influir sobre o processo de nucleação dos cristais. Exceto para as amostras sem zinco e com 1% de zinco, nota-se uma leve queda na resistência e, a partir de 480s, a resistência tende a subir. Sendo o diamante um material não condutor elétrico, este comportamento pode ser atribuído ao crescimento dos cristais. Portanto, tendo-se em vista a morfologia exibida pelos cristais, observa-se que quanto mais “uniforme” forem as variações na resistência elétrica das amostras, como as observadas nas curvas 3 e 4, menos defeituosos serão os cristais. Na figura 50 estão apresentadas, em detalhe, os cristais obtidos para cada teor de zinco que corroboram a observação acima.

Os dados reportados na literatura mostram que a síntese de diamantes está diretamente relacionada com a dissolução do grafite na fusão metálica sob a forma de clusters (Sung 1974; Skury 2004) ou sob a forma de átomos (Litvin, 1968), resultando em supersaturação de carbono na fusão. Desta forma, pode-se sugerir que o zinco afeta a solubilidade dos clusters de grafite na fusão, acelerando o processo de cristalização espontânea dos diamantes. Este mesmo comportamento foi também observado por Kidalov (2008) ao estudar o efeito da adição de fulerenos na zona de formação dos diamantes.

Uma outra observação relevante refere-se às irregularidades encontradas nas superfícies dos cristais, as quais estão diretamente associadas às condições de crescimento dos cristais. Na figuras 51 estão colocadas micrografias que permitem esta análise.

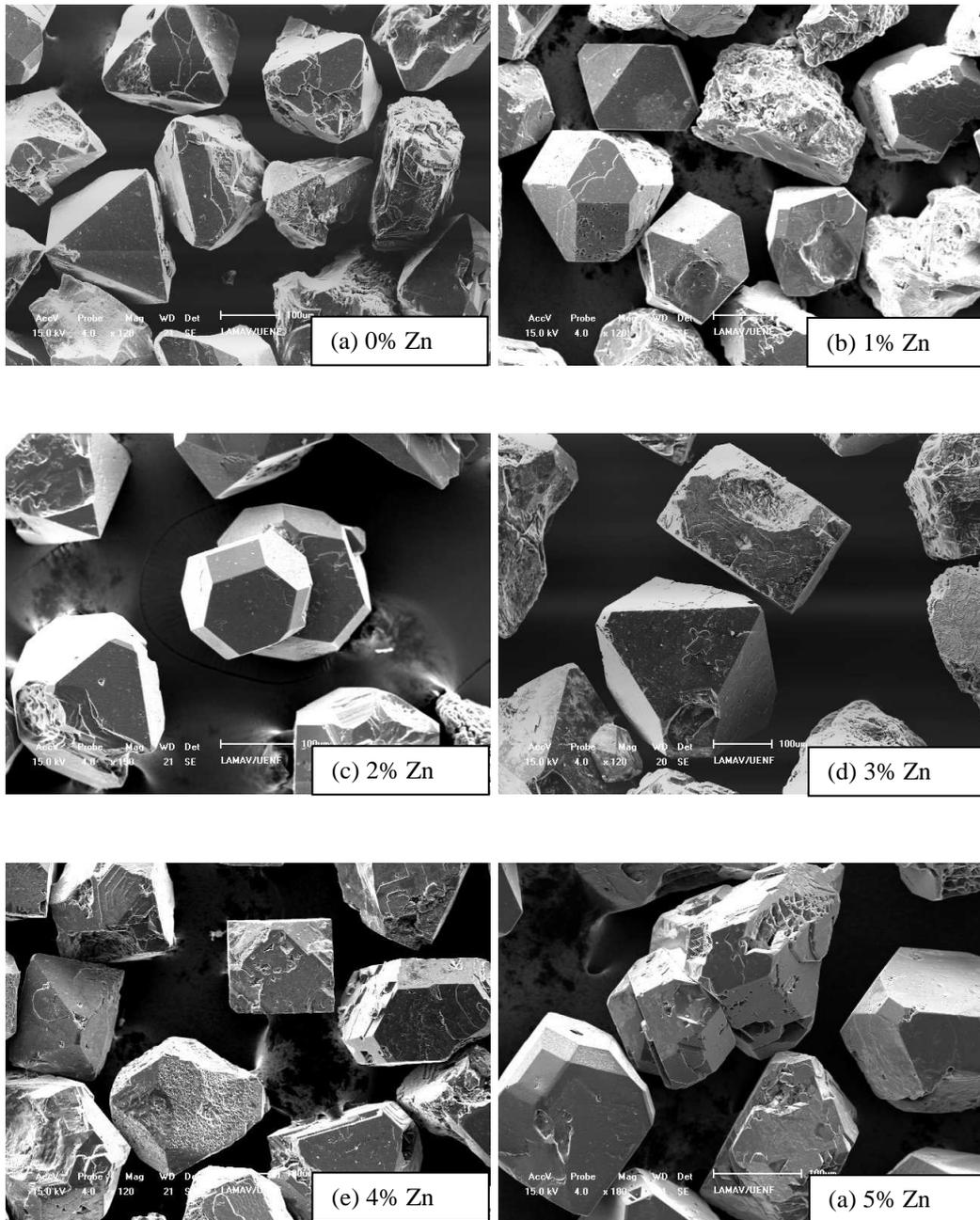


Figura 50 – Morfologia dos cristais.

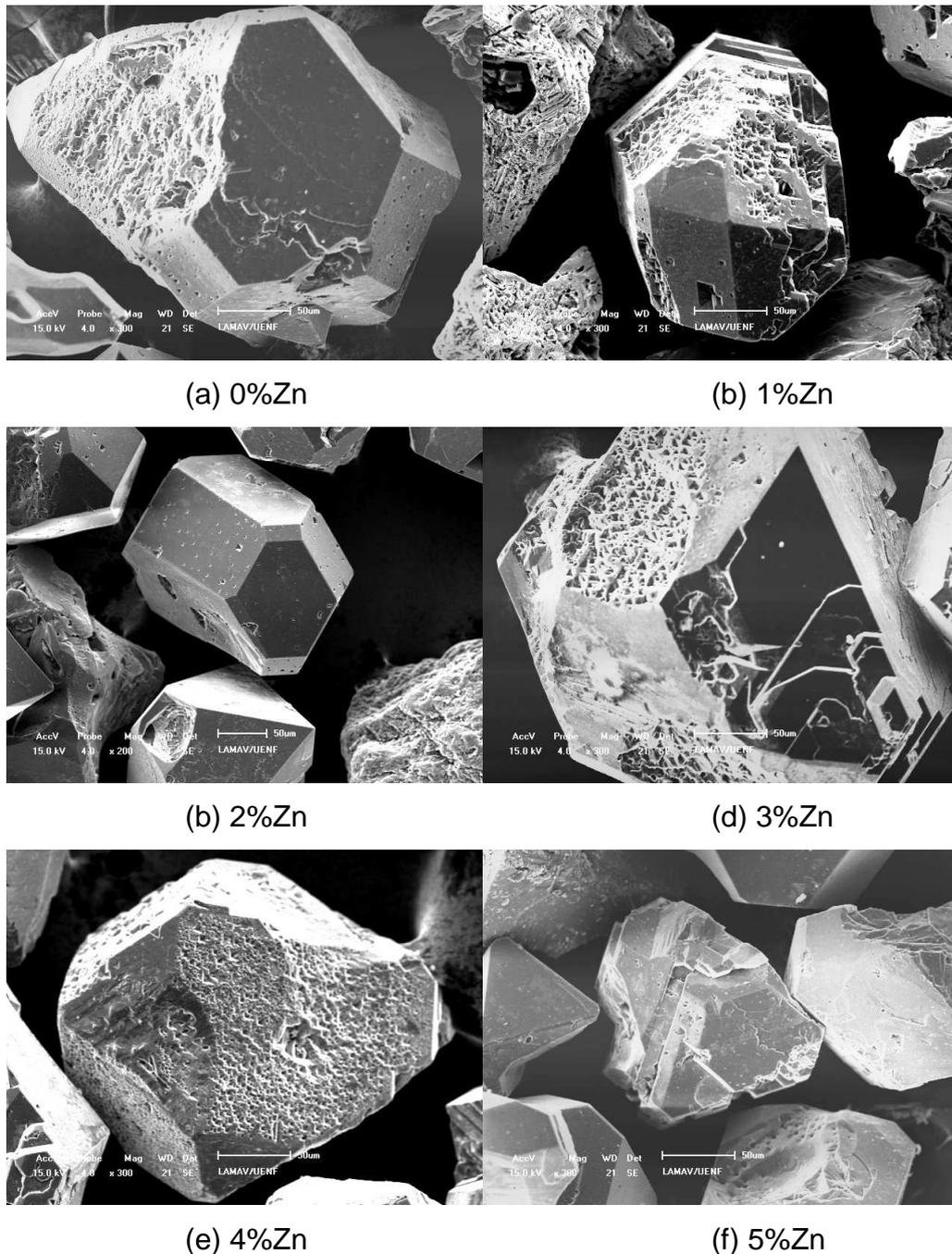


Figura 51 – Defeitos superficiais dos diamantes.

As “depressões” identificadas nas superfícies dos cristais exibem geometrias distintas. Para os cristais obtidos sem a presença do Zn, as cavidades aparentemente tendem a uma forma esférica, enquanto que para os cristais sintetizados com Zn podem ser identificadas pequenas cavidades piramidais, figura 51 (b, d, e) ou sob a forma de camadas, figura 51 (a, c, f). Conforme discutido no item 4.1, estas características são resultado tanto da variação da anisotropia da

energia superficial quanto da flutuação dos valores da potência elétrica, a qual por sua vez, influencia na temperatura na zona de crescimento dos cristais.

4.4 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS CRISTAIS

A figura 52 mostra o comportamento da distribuição, em média, da granulometria para cada teor de zinco adicionado. Conforme pode ser observado, todas as amostras apresentam comportamento semelhante, exceto pelo fato de que para os teores de 2 a 4% existe uma nítida tendência para o deslocamento do pico em direção às maiores granulometrias. Isto pode, provavelmente, indicar que para essa faixa, o zinco atua como um “acelerador” do processo de crescimento, ou seja, formação de uma maior quantidade de cristais maiores. Pode-se inferir também que, para a obtenção de um maior rendimento do processo nestas condições, seria necessário um maior tempo, permitindo assim o posterior crescimento desses cristais. Além disso, comparando-se a morfologia dos cristais obtidos a partir de 2 a 4% com os de 1% e sem zinco nota-se que, em função dos defeitos observados, os cristais de menores tamanhos foram os menos defeituosos, mostrando assim a influência do zinco sobre a velocidade de crescimento dos cristais.

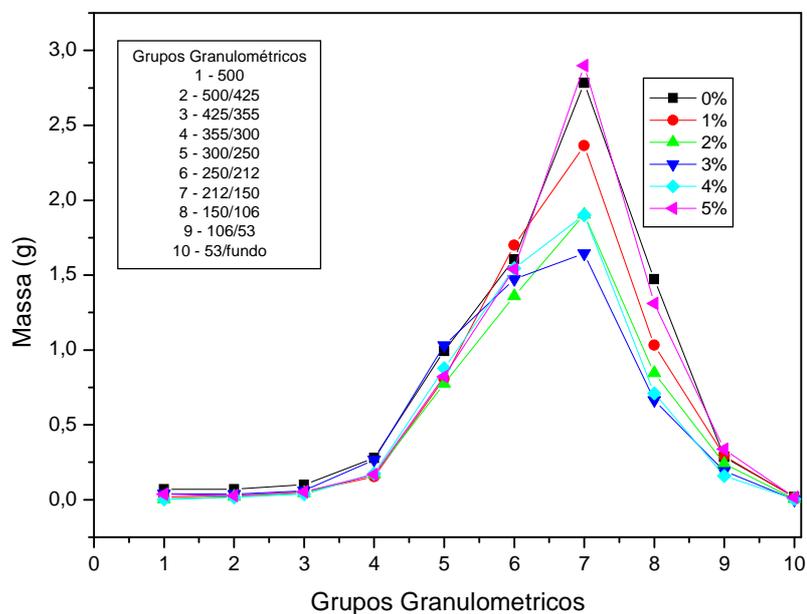


Figura 52 – Distribuição da granulometria em função do teor de zinco.

4.5 – DETERMINAÇÃO DA FRIABILIDADE

Para a determinação da friabilidade foram escolhidas as granulometrias referentes aos grupos 6 e 7, ou seja, entre 250/212 e 212/150 μm . Após cada teste os diamantes foram submetidos ao processo de separação granulométrica. Na figura 53 estão apresentados os gráficos relativos aos resultados relativos à 250/212 μm e, na figura 54, 212/150 μm .

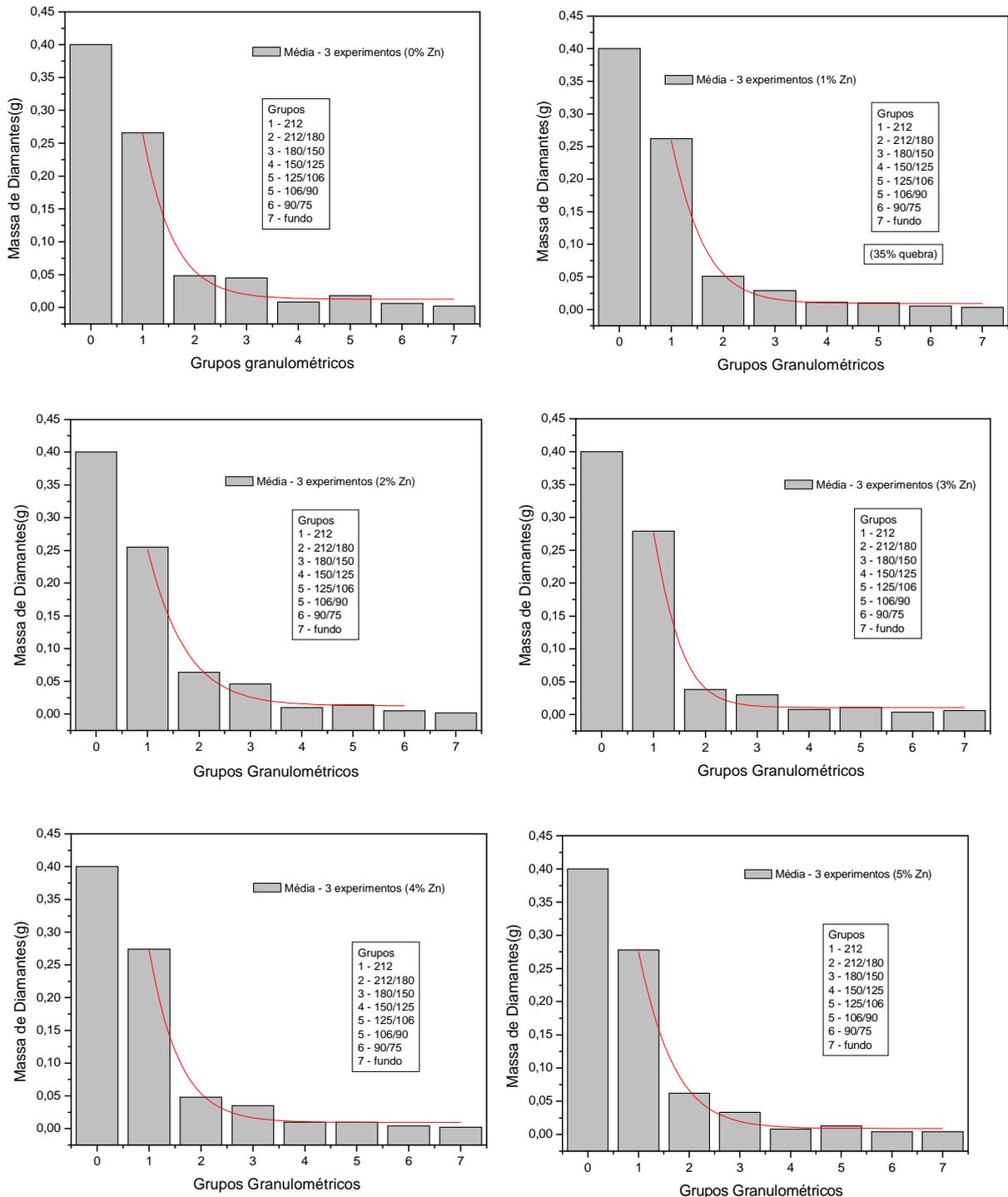


Figura 53 – Distribuição granulométrica após teste de friabilidade do grupo 6.

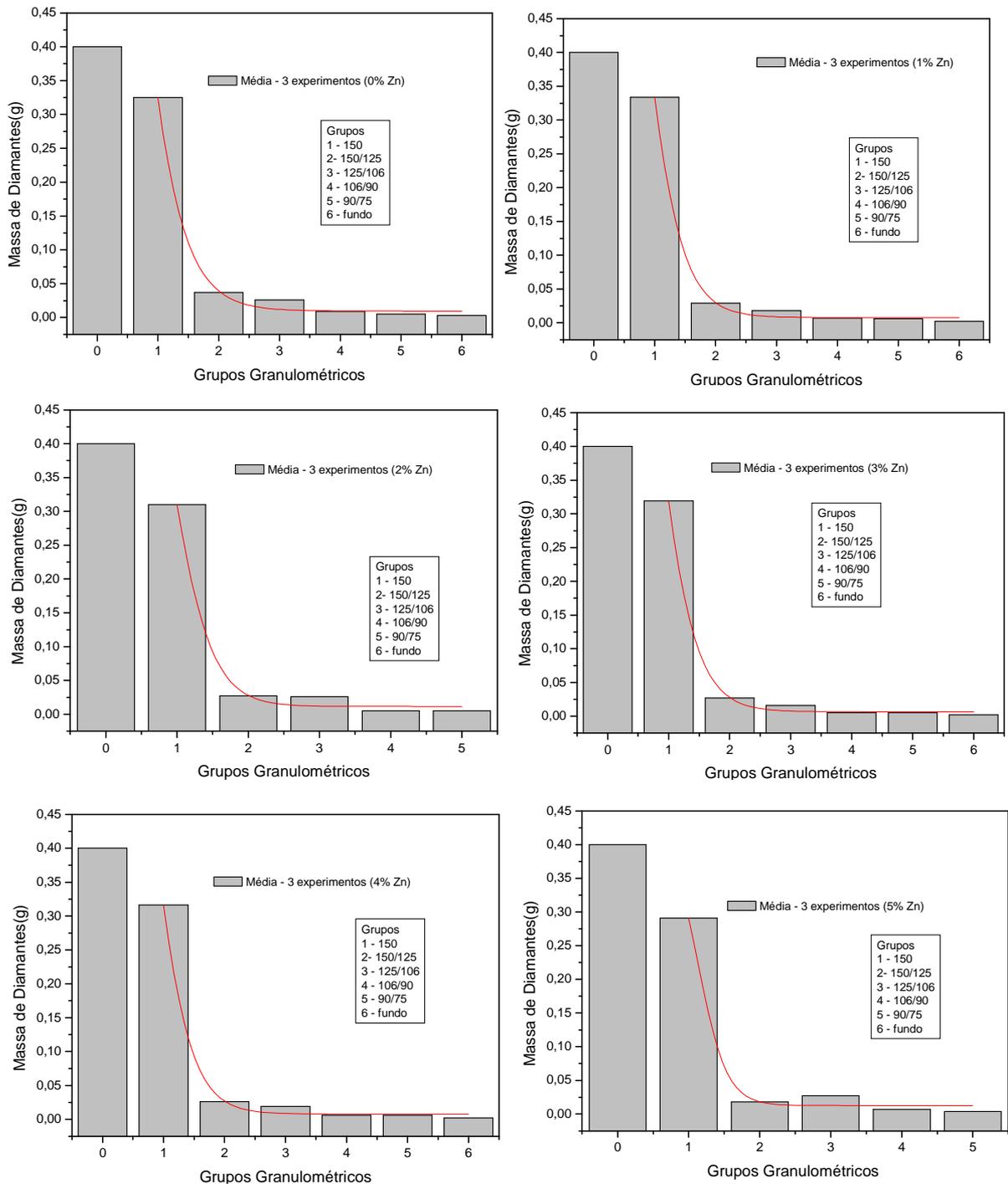


Figura 54 - Distribuição granulométrica após teste de friabilidade do grupo 7.

Conforme pode ser visto nas figuras 53 e 54, a presença de zinco altera a friabilidade dos cristais. Para uma melhor análise foi plotado o gráfico, mostrado na figura 55, mostrando o percentual de quebra e na figura 56 está apresentado o gráfico mostrando o comportamento do índice de friabilidade.

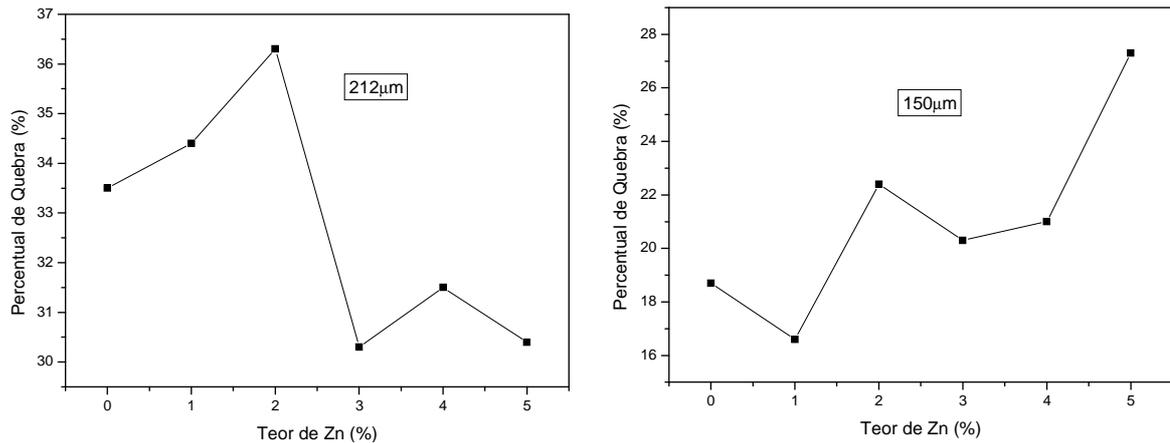


Figura 55 – Variação do percentual de quebra dos cristais

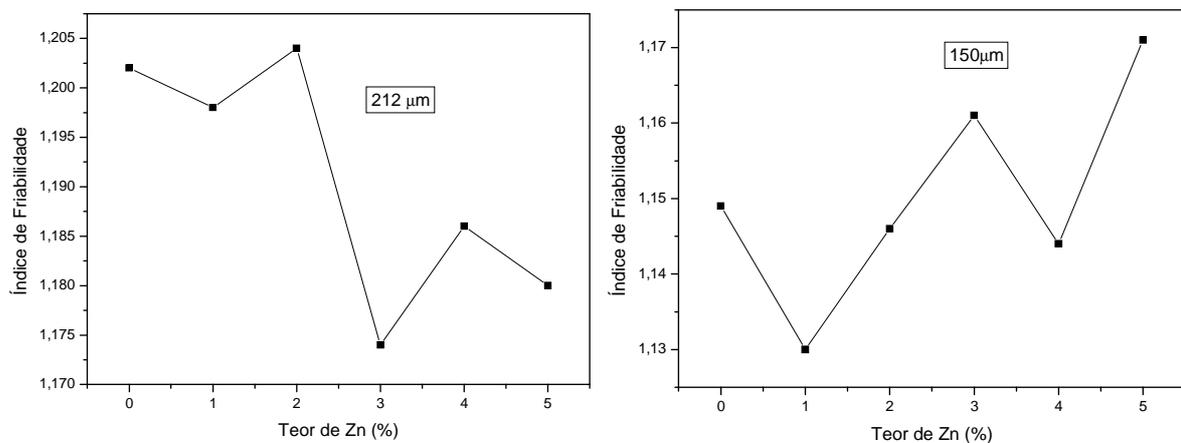
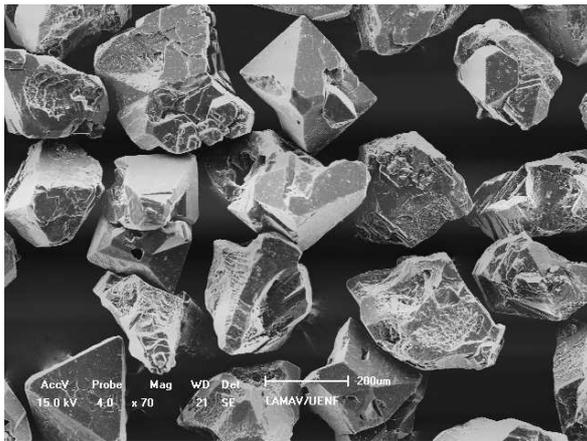
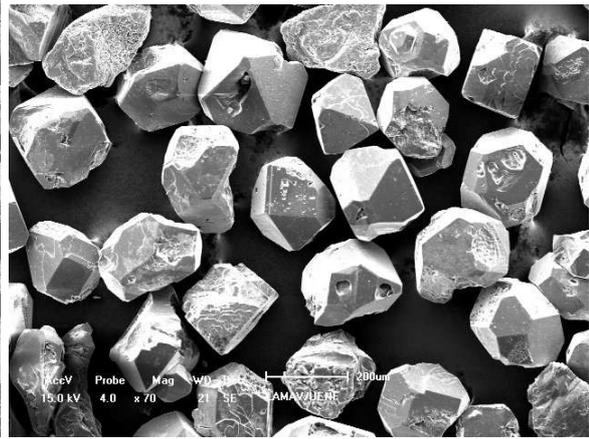


Figura 56 – Variação do índice de friabilidade.

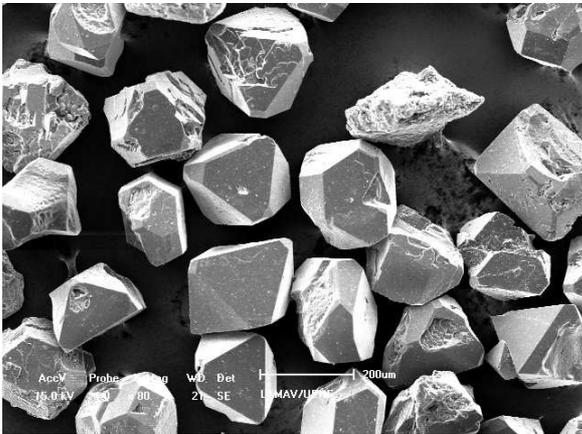
De uma maneira geral, o teste de friabilidade mostrou que os diamantes exibem boa resistência à quebra, caracterizando sua baixa friabilidade. Entretanto, considerando-se as granulometrias analisadas, pode-se afirmar que, aparentemente, o percentual de 3% zinco é o que exerce maior influência para ambas as granulometrias. Interessante notar que o índice de friabilidade apresenta maiores variações para a granulometria 150µm. Cabe mencionar que conforme relata Bobrovnichii e colaboradores (2007) à resistência mecânica dos diamantes sintetizados em condições de altas pressões e altas temperaturas, mostra-se significativamente afetada pelo tamanho de partícula e pela natureza e tipo de defeitos. O aspecto dos cristais que ficaram retidos na primeira peneira após o ensaio de friabilidade para a granulometria 212µm está apresentado na figuras 57.



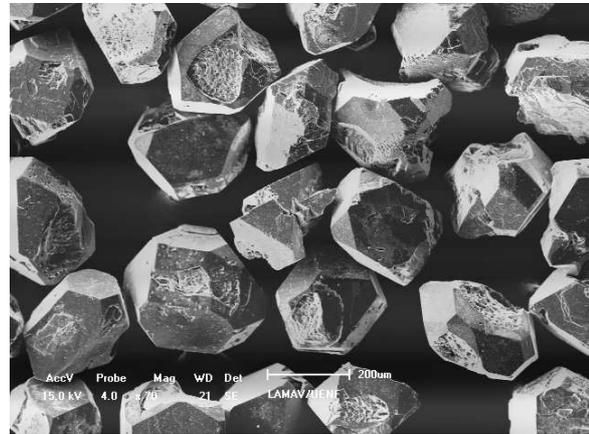
(a) 0% Zn



(b) 1% Zn



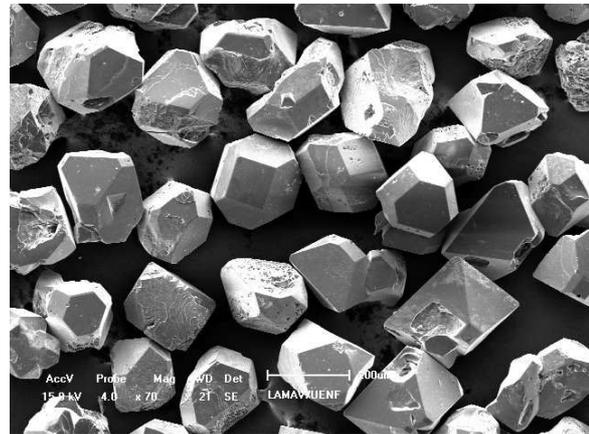
(c) 2% Zn



(d) 3% Zn



(e) 4% Zn



(f) 5% Zn

Figura 57 – Morfologia dos cristais após ensaio de friabilidade (grupo 7 - 212 μ m).

Os cristais sintetizados com 2 e 5% de zinco são os que exibem a morfologia mais regular e com menor teor de defeitos superficiais. Isto explica o comportamento observado na friabilidade dos cristais, uma vez que quanto menor o teor de defeitos maior é a resistência mecânica dos cristais.

Portanto, diante deste comportamento, pode-se afirmar que a presença do zinco na zona de reação realmente altera as condições de síntese. Entretanto, para a determinação mais precisa desta influência são necessários estudos mais complementares, os quais fogem ao escopo do presente trabalho.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Os estudos realizados e resultados obtidos na presente dissertação, relativos ao estudo do processo de obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de Zn em condições de altas temperaturas e altas pressões permitiram que se concluísse que a presença de zinco na zona de reação promove alterações significativas tanto sobre o rendimento do processo, granulometria, morfologia quanto da friabilidade dos cristais.

Através da análise da região de fratura dos aglomerados foi mostrado que a presença do Zn na região de formação dos diamantes altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais.

Foi constatado que com a adição de zinco ocorre, em relação ao processo sem adição de zinco, uma inversão no teor das formas: cristais cubo-octaédricos aparecem em maior quantidade. Foi notado também que a superfície dos cristais exibem menor quantidade de defeitos.

A partir da variação do valor do PHP foi mostrado que o processo de recristalização do grafite ocorre em paralelo ao processo de nucleação e crescimento dos diamantes. Desta forma, pode-se dizer que a presença do Zn na zona de reação altera as condições de dissolução do grafite na fusão metálica.

Com relação à produtividade do processo foi notado que para adições até 2% o Zn promove a diminuição da produtividade. Entre 2 e 4% não foram observadas diferenças significativas na produtividade e, a partir de 4% a produtividade volta a subir, atingindo praticamente a mesma produtividade, em comparação com o rendimento do processo sem adição de Zn, com a adição de 5%.

O comportamento observado exibido pelas variações da potência elétrica e da resistência podem também estar relacionadas com a adição de zinco. A elevação do teor de zinco provoca o aumento do tempo de subida da potência até o ponto de máximo seguida de queda, cuja velocidade é dependente do teor de zinco e novamente volta a subir (curvas 1 e 2). Isto aparentemente é indicativo da presença do estágio inicial de crescimento dos cristais e/ou velocidade de crescimento alta.

Estas condições podem ser responsáveis pelas variações observadas sobre a produtividade do processo.

Uma característica do processo em estudo é que a maior concentração dos diamantes, independente do teor de zinco constitui-se na granulometria entre 150 e 212 μm . Todas as amostras apresentam comportamento semelhante, exceto pelo fato de que para os teores de 2 a 4% existe uma nítida tendência para o deslocamento do pico em direção às maiores granulometrias. Isto pode, provavelmente, estar indicando que para essa faixa, o zinco atua como um “acelerador” do processo de nucleação.

Assim, diante dos resultados obtidos pode-se dizer que a adição de zinco como um co-catalisador do processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C é vantajoso, uma vez que quando, a partir de estudos mais detalhados, será possível otimizar o processo e, assim, obter-se diamantes com propriedades que permitam sua aplicação em vários tipos de ferramentas, tais como rebolos e dressadores, caracterizando assim a aplicação tecnológica dos resultados obtidos.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo-se em vista a abrangência do tema abordado na presente dissertação e também, considerando-se os resultados obtidos, alguns aspectos relativos tanto a impregnação da mistura reativa quanto a tecnologia de síntese podem representar novas oportunidades de pesquisa. Assim, a seguir são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar influência do zinco com outros parâmetros de pressão e temperatura.
- Investigar a influência do zinco sobre outras propriedades dos cristais, tais como resistência e dureza.
- Investigar a influência da impregnação da mistura com outros elementos.
- Utilizar outro arranjo da mistura reativa, em camada alternadas e em camadas.
- Investigar o ponto ótimo de qualidade e produtividade para a indústria, determinando um padrão de produção para esse ponto.
- Investigar se o zinco atua como um “acelerador” do processo de nucleação e em que porcentagem.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ❖ American Inst. Physic, (1957). "Handbook. Mcgraw-Hill Books", N° 5, pp. 3-81.
- ❖ Andreev, A. V., Alyoshin, V. G., et al., (1985). "Contact interaction of the Ni-Mg alloy with a graphite substrate under conditions of high pressures. S. M.," vol. 1, pp. 3-6.
- ❖ Bakul V. N., Shulzhenko A. A., e Getman A. F., (1977) "Verfahren zur Synthese von Diamanten," German Patent 2,226,550, publ. 22 September.
- ❖ Belling, N. G. (1992). "Protecting & Diamond Strength: A Review." pp. 133-137.
- ❖ Belling, N. G., Dyer, H. B. (1964). "Impact strength determination of diamond abrasive grit." Industrial Diamond Information Bureau, London.
- ❖ Benea, I.C. e Griffin, S., (2003). "Mechanical Strength e Fracture Characteristics of Micron Diamond". Paper published in Diamond Technology.
- ❖ Bezrukov, G. N. et al. (1979). "Phase equilibrium (transformations) under high P-T parameters." The Properties of Diamond. Edited by E.Field.- Academic Press, London, pp. 403-424.
- ❖ Bindal, M.M., Singhal, S.K., Nayar, R.K., Chopra, R. e Dhar, A., (1987).: "Journal Material Science Letter", Vol. 6, pp. 104-108.
- ❖ Boki, G. B., Kirova, N. V. (1975). "Particularidades e características dos diamantes sintéticos com adição de nitrogênio." Jornal de Cristalografia, vol. 20, N° 3, pp. 631-637.

- ❖ Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Hall, H.J., Strong, H.M. e Wentorf, R.H. (1959). "Preparation of diamond", *Nature* 184, pp 1094-1098.
- ❖ Bridgman, P.W., (1952). "Large Plastic Flow and Fracture". McGraw-Hill Books, New York, pp. 142.
- ❖ Burns, R.C., (1999) "*Science and Technology of New Diamond*", KTK, Scientific Publishers, Tokyo.
- ❖ Bundy F. P., Hall H. T., Strong M., e Wentorf R. H., Jr., (1955) *Nature* 176, 51. Field, J.E., (1992) "The Properties of Natural and Synthetic Diamond. " Ed London, pp. 234-235.
- ❖ Bundy F. P., (1976) "Synthesis of Diamonds and Superhard Materials." G.E. Company Research and Development Center, New York 12301, pp. 326-327.
- ❖ Bundy F. P., (1989) " Behavior of elemental carbon up to very high temperatures and pressures" *High pressure science and technology. Proc. XI-AIRAPT International conference, Kiev, vol.1, pp. 326-332.*
- ❖ Butuzov, V. P., Bezrukov, G. N., Vorozheikin, K. N., et al. (1972). *Rost Krist*, Vol: 9, pp 69
- ❖ Cadwell, D.E. and Duwell, E. H., (1960). "Evaluating the Resistance of Abrasive grits to Comminution". Vol. 39, pp 663-667.
- ❖ Callister, W. C., (2000). "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução". 5º ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora. pp. 275.
- ❖ Cannon, P., Colin, E. T., (1965). In GM Schwab (Ed) *Reactivity of Solids*, pp 362.

- ❖ Caveney, R. J (1977). "Method of altering the friability of abrasive particles." US Patente 4 012 300
- ❖ Caveney, R. J (1992). "Limits to quality and size of diamond and cubic boron nitride synthesized under high pressure, high temperature conditions". Materials Science and Engineering. B 11, pp 197-205.
- ❖ Choudhary, D. e Bellare, J., (2000). "Manufacture gem quality diamond: a review." Ceram. Int. 6, pp.73-83.
- ❖ Choudhary, D. e Bellare, J., (1998). J. Ceram. Int. 26, pp.73.
- ❖ Davis P. R., Fish M. L., Peacock S., Wright D. N., (1996) "An indicator system for saw grit. Industrial Diamond Review." Vol. 56, n°.570, Mar., pp.78-87.
- ❖ Elyutin, V. P., Poliakov, V. P., Fedoseev, D. V., Lolodze, N. T., (1987) Dokl Akad Nauk USSR, 297 (4), pp 854-857.
- ❖ Emmerich, F. G. (1995). "Evolution with treatment of crystallinity in carbons". Carbon, n°. 33, pp. 1709-1715.
- ❖ Epifanov, V.I., Pesina, A. Ya., Zykov, L.V., (1971). "Tecnologia do Tratamento dos Diamantes". Ed. Nauka, Moscou, pp. 80.(em Russo)
- ❖ Ergun, S. (1976). "X-ray studies of carbon. Chemistry and Physics of Carbon", N°. 3, pp. 211.
- ❖ Evans T., Phaal C., (1962). "Dislocation loops in Diamond". Ibid, 7, N° 77, pp. 843-846.
- ❖ Fedoseev, D. V., Deryagin, B. V. and Varchavskaja, I. G., (1984). "The Crystallization of Diamond". Ed. Nauka, Moscow, pp.45

- ❖ Field, J. E., (1979). "The Properties of Diamond". Ed. Academic Press, London. pp. 234-235.
- ❖ Field, J. E., (1992). "The properties of natural and synthetic diamond". Ed. London, pp 597-598.
- ❖ Hespanhol, F. V. (2004). "Influência do tratamento termobárico e da célula de reação sobre o processo de síntese catalítica de diamantes no sistema Ni-Mn-C". Monografia de conclusão de curso (Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, pp. 45.
- ❖ Hirai, H., Kukino, S., kondo, K.,(1995). Predominant parameters in the shock induced transition from graphite to diamond. J. Appl. Phys., vol. 78, N° 5, pp. 30052-30059.
- ❖ Hull, E.H., Malloy, G.T., (1966). "J. Eng. Ind." 88, pp. 373-378.
- ❖ Iwashita, N., Inagaki, M. (1993). "Relations between structural parameters obtained by x-ray powder diffraction of various carbon materials." Carbon, N° 31, pp. 1007-1113.
- ❖ Kanda, H., (2000). "Large diamond growth at high pressure condition." Braz. J. Phys., Vol. 30, N° 3 , pp 482-489. ISSN 0103-9733.
- ❖ Kanda, H., (1994). "Classification of the catalysts for diamond growth. Advances in New Diamond Science and technology." S. Saito. Tokio, pp 507-512.
- ❖ Kanda, H., Ohsawa, T., Fukunaga, O. and Sunagawa, I., (1989). "Effect of Solvent Metals upon the Morphology of Synthetic Diamonds". Journal of Crystal Growth, Vol. 94, Issue 1, January 1989, pp 115-124.

-
-
- ❖ Kanda, H., Setaka, N., Ohsawa, T., Fukunaga, O., (1984) *Impurity Effect On Morphology Of Synthetic Diamond*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 22, pp 209.
 - ❖ Kasatochkin, V.I., Shterenberg, L. E., Slesarev, V.N., Nedochin, Y. N ,Yu.N., (1971) *Dependence Of The Synthesis Of Diamond On The Nature Of The Original Carbon*. Soviet Physics Doklady, Vol. 194, N° 4 , pp 801 - 804.(em Russo)
 - ❖ Khirt, J., Lote, I., (1971). “Dislocation Theory”. Ed. Pres.Pub, TNY, pp 600.
 - ❖ Kidalov, S. V.; Shakhov, F. M.; Davidenko, V. M.; Yashin, V. A.; Bogomazov, I. E., (2008). “Effect of Carbon Materials on the Graphite-Diamond Phase Transition at High Pressures and Temperatures”. Vol 50, N° 5 pp 981-985.
 - ❖ Kindlein, W.J. (1999) “Obtenção e caracterização de pó de diamante sintético por altas pressões.” UFRGS – PPGEM Tese de doutorado, pp 153.
 - ❖ Kirkley, M. B., Gurney, John, J., Levinson, A., (1991). “Age, Origin, and Emplacement of Diamonds: Scientific Advances in the Past Decade”. *Gems & Gemology*, vol. 27, N° 1, pp 2-25.
 - ❖ Kolomeyskaia, M.F., (1967). “Os Diamantes Naturais e Sintéticos na Indústria”. Moscou, pp. 275. (em russo).
 - ❖ Lamerlson, J. H., (1995). “Methods for forming artificial diamond” US Patent 5462772, 15p.
 - ❖ Litvin, Yu.A., (1968) “A Mechanism of Diamond Formation in Metal–Carbon Systems,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 4, N° 2, pp. 175–181.(em Russo)
 - ❖ Liu, B. C., Zhang, Z. P., Sun, Y. H., (2003). “Development of Impact Strength Tester for Diamond Grit”. *Engineering Materials* vol. 250, pp. 287-292.

- ❖ Malanin, N.I., Malanhina, R.V., (1969). “O Estudo da Fratura Estática do Diamante”. *Journal Almazy*, N° 5, pp 15-17.
- ❖ Mantel, C.L.,(1968) “*Carbon and graphite hand book*”, *Interscience Publishers, USA*. pp 670-690.
- ❖ Medeiros, G. D. S., (2005). “Influência da Impregnação da Mistura com Diluentes sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes Via Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C”. Dissertação de Mestrado, UENF.
- ❖ Moore, A. W., (1985). “Diamond Morphology”. *Industrial Diamond Review*, Vol. 45, pp 67-71.
- ❖ Muncke, G., (1979) “*Physics of diamond Growth. In the properties of diamonds.*” *J. E. Field, Academic Press, New York*, pp 491-495.
- ❖ Naiditch, Yu. V., Loginova, O. B., Perevertailo, V. M., Shulzhenko, A. A.,(1981). “Os efeitos entrefasicos e capilares no processo de síntese de diamantes sob altas pressões na presença de soluções metálicas. Soluções e Soldagem dos Materiais”, N° 7, pp. 12-20.
- ❖ Nesmelov, A.F., (1964). “As Ferramentas Diamantadas na Indústria”. Moscou, pp 260.
- ❖ Niedblaska, A. and Szymansky, A., (1987). “Proceedings of the 25th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group”. Postdam (Akad.Wissenschaften DDR. Postdam), pp 34.
- ❖ Niedblaska, A., (1990). “High Press. Res.” .5,708.
- ❖ Niedblaska, A. and Szymansky, A. and Zalewki, A., (1990). In “Science and Technology of new diamond”, edited by S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshikawa (KTK Scientific Publishers, Tokyo), pp 229.

- ❖ Novikov, N. V., Ivakhnenko, S. A. and Katsay, M. Ya., (1991). "Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure" *New Diamond Science and Technology*, pp 71-81.
- ❖ Novikov N. V., Prikhna A. M., Sulthenko A. A. e Borimskij A. I.,(1979) "The Development of the techlonogy of the synthesis of extrahard materials at high static pressure, "Sverkh Mater."
- ❖ Novikov, N.V. and Shulzhenko A.A., (1990). "*In Science and Technology of New Diamond*". Edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KYK Sci/Terra Sci., Tokyo), pp. 239-243.
- ❖ Novikov, N.V., Shulchenko, A.A., Katsai, M.I., Nikit In, I.Y., (1984) "*Superhard Materials N3*", pp 15-18.
- ❖ Onodera, A., Terashima, K., Urushihara, T., Suito, K., (1997) "*High pressure synthesis of diamond from phenolic resin.*" *Journal Materials Science*, vol. 32, pp. 4309-4318.
- ❖ Onodera, A., Nakatani, M., Kobayashi, M., Nisida, Y., Mishima, o., (1993). "Pressure dependece of the optical absorption edge of cubic boron nitride." *Phys . Rev. B* 48,4 2777-2780.
- ❖ Palatnik, L. S., Gladkikh, L. I., (1972). " Mechanism of Structural Transformation in Carbon-Metal System". *Sov Physic-Doklady* 16(9), 763.
- ❖ Pal'yanov, Y. N., Khokhryakov, A. F., Borzdov, Y. M., Sokol, A. G., Gusev, V. A., Rylov, G. M., and Sobolev, N. V., (1997). "Growth conditions and real structure of synthetic diamond crystals". *Russian Geology and Geophysics*, Vol. 38, N° 5, pp 920-945.
- ❖ Petrosian, (1962). "Ferramentas Diamantadas". Moscou, pp 260.

- ❖ Pierson, H. O. (1993). "Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Noyes Publication", pp 87-121.
- ❖ Reid D.J., Ballycar C. C.. (1992), "Friability Testing Apparatus." U S Patent-5140857
- ❖ Rodjanskiy, V. M. Nikitin, A. V., Sanzarlinskiy, N. G., et al, (1979). "Features of the spontaneous crystallization of the diamond in the presence of combined nitrogen". Superhard Mater., Vol 2, pp 8-11.
- ❖ Shulzhenko, A. A., Varga, L., Hidashi, B., (1992). "Diamond and graphite from metallic melt under high static pressure and temperature". Refractory metals & Hard Materials, Vol 11, pp 297-302.
- ❖ Sonin, V. M., et al., (1988). "Temperatura mínima de síntese do diamante nos sistemas metal carbono". Izvestia na URSS. Ser Neoganitcheskie Materialy, V 24, N° 5, pp 743-746. (em russo).
- ❖ Shipkov, N.N et al., Grafite Recristalizado Ed Metalurgia, Moscou, 1979 pp 184.
- ❖ Schvarskopf, P., Kieffers, R., (1961). "Cemented Carbides". Machillon Books Company, N° 5, pp 236.
- ❖ Seehra, M. S. (1992). "X-Ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity and optical studies of coal-based graphites. Carbon", vol. 31, pp. 557-564.
- ❖ Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, 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., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N, Mendonça, F. A. C. N. (2003). "Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a

- synthetic process.” *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 21, pp. 155-158.
- ❖ Skury, A. L. D. et al. (2002). “The role of the ‘graphitization degree’ on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*”, N° 12, pp 1999-2002.
 - ❖ Skury, A. L. D., (2001). “Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Campos dos Goytacazes. PP 158 e 226.
 - ❖ Skury, A. L. D., et al. (2007). “Zinc addition effect in diamond yield process in high pressure high temperature conditions.” *Revista Matéria*, vol. 12, N° 2.
 - ❖ Strong, H.M., (1967) “*Crystallization of diamond and graphite.*” *Journal Chem. Phys. Vol. 46, N° 9, pp. 3668 – 3676.*
 - ❖ Strong, H.M., (1963) “*Catalytic effects in the transformation of graphite to diamond.*” *Journal Chem. Phys. Vol. 39, pp. 2057.*
 - ❖ Sunagawa, I., (1990) “ *Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions.*” *Journal Cryst. Growth*, vol. 99, pp 1156-1161.
 - ❖ Sque, S., (2003). “Structure of diamond”. University of Exeter.
 - ❖ Sung, M. C., (2000) “*Graphite Diamond transition under high pressure: a kinetics approach.*” *Journal of Materials Science*, Vol. 35 (23) pp. 6041-6054.
 - ❖ Sung, M. C., (1997) “*Reactivities of transition metals with carbon: implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure.*” *Journal of Refractory Metal e Hard Materials*, Vol. 15 pp. 237-256.

- ❖ Turkevich, V. Z. (2002). "Phase diagrams and synthesis of diamond." International Journal Pressure Research.
- ❖ Vereshagin, L. F., Kalashnikov, Ya. A., Feklichev, E. M., Nikoks, K. Ya. Et al., (1965). Sov Phys. Dokl, Vol 10, pp 354.
- ❖ Wedlake, R. J., (1979). "Characterization of diamond growth. In the properties of diamond". J. E. Field, pp 515-525.
- ❖ Wentorf, R.H., (1965), "*Advances In Chemical Physics Iv. Interscience,*" *Diamond Synthesis*, New York, pp 365,.
- ❖ Yin, L.W., Li, M.S., Sun, D.S., Hao, Z.Y. et al., (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, Issues 13-14, 1, pp 2283-2288.
- ❖ Yu. A. Litvin, Neorg. Mater. (1968) Vol 4, pp 175
- ❖ Zhou, Y. et al. (1996). "Friability e Crushing Strength Of Micrometer-Size Diamond Abrasives Used In Microgrinding Of Optical Glass." Metallurgical and Materials Transactions, v. 27 A.
- ❖ <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/sque/diamond/structure>.