

**OBTENÇÃO DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS
COM ZINCO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS**

SIMONE SOUTO DA SILVA OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO – 2010

**OBTENÇÃO DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-MN-C DOPADOS
COM ZINCO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS**

SIMONE SOUTO DA SILVA OLIVEIRA

“Tese 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 Doutor em
Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientadora: Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO – 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

43/2010

Oliveira, Simone Souto da Silva

Obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C dopados com zinco via aplicação de altas pressões e altas temperaturas / Simone Souto da Silva Oliveira. – Campos dos Goytacazes, 2010.

xi, 169 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) --
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos
dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Ana Lucia Diegues Skury.

Área de concentração: Materiais de Alta Dureza.

Bibliografia: f. 153-166.

1. Diamante 2. Síntese 3. Zinco 4. Mecanismo 5. Cinética I.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de
Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título.

CDD 666.88

OBTENÇÃO DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS COM ZINCO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

SIMONE SOUTO DA SILVA OLIVEIRA

“Tese 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 Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 5 de agosto de 2010.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

(PhD. Física) – DFA/IF/USP

Prof. Luís Augusto Hernandez Terrones

(D.Sc. Engenharia Metalúrgica) – LAMAV/CCT/UENF

Prof. Guerold S. Bobrovnitchii

(PhD. Engenharia Mecânica) – LAMAV/CCT/UENF

Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury

(D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) – LAMAV/CCT/UENF (Orientadora)

“Cada diamante é único e alguns são mais velhos que as estrelas.”

AGRADECIMENTOS

A DEUS, presença constante, sendo luz na minha vida.

À minha mãe, por tudo que sou. Pelos seus exemplos de superação, evidenciados na enfermidade, que deixam pegadas de amor e dedicação.

Ao Sidney e Filipe, amores-perfeitos, sendo a maior motivação, para tornar possível à caminhada.

A todos da minha família, em especial à minha irmã Mônica, pelas incessantes palavras positivas.

À orientadora Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury, que sempre guiada pela sua competência, paciência, postura crítica e exigência de qualidade, me fez transformar o desafio, que foi essa tese, em meta primordial para a conclusão do curso. Também pela demonstração de vida e força interior, que ajudou transformar algumas barreiras do meu cotidiano, que pareciam intransponíveis, em obstáculos simples e fáceis de serem resolvidos.

À amiga Luciana Sá, por compartilharmos sentimentos de cumplicidade fraterna, que só a afinidade sincera permite.

Ao Prof. Guerold S. Bobrovintchii, o reconhecimento por sua contribuição dada a este trabalho, que tanto enriqueceu pelo seu profundo conhecimento acadêmico.

Ao técnico do LAMAV, Renan da Silva Guimarães, pela disponibilidade e auxílio nos numerosos experimentos desta tese.

À direção e colegas da Escola Técnica João Barcelos Martins e Escola Municipal José do Patrocínio, pelo apoio à busca do saber, empreendido na jornada desse doutorado.

Ao MSc. Alzimar Fernandes Gomes, pelo incentivo no ingresso deste curso de pós-graduação.

À Hellen, Juliana, Quésia, Sâmara e Victor, obrigada pelo carinho e companheirismo.

Aos companheiros de laboratório, que sempre foram solícitos na capacidade de compartilhar.

Aos colegas de curso, pelo carinho enfático e mesclado à descontração de rostos que sabem apoiar e entender.

À técnica Luciana Lezira, pela dedicação nas análises do Raio X e MEV, sempre primando pela qualidade.

A todos os professores da Pós-Graduação do LAMAV pelos conhecimentos adquiridos nas suas aulas.

Aos componentes da banca nas três defesas desta jornada: Projeto, Qualificação e Tese. Obrigada pela contribuição valiosa neste trabalho.

À Dra. Adriana Faria de Azevedo, do INPE, que mesmo “on-line”, sempre disponibilizou auxílio com artigos acadêmicos.

A todos os funcionários efetivos e terceirizados do LAMAV, em especial à Ivanilda, Shirlene e aos vigilantes Alex, Ana Paula, Edson e Vívian, muito obrigada pela constante e calorosa acolhida, fomentando momentos de descontração.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese, que sempre sejam brindados com novos horizontes.

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

OBTENÇÃO DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS COM ZINCO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

Simone Souto da Silva Oliveira

Orientadora: Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury

Este trabalho teve como objetivo principal investigar a influência do zinco sobre o mecanismo e cinética da transformação grafite em diamante no processo de síntese de diamantes sob altas pressões e altas temperaturas em presença de metais solventes-catalisadores. No presente estudo foi utilizado como solvente-catalisador de base a liga Ni-Mn. A mistura reativa foi preparada na razão de 1:1 de grafite e liga, sendo dopada com diferentes teores de zinco. Para o alcance dos objetivos propostos foi determinada a influência do zinco, sobre a produtividade, distribuição granulométrica, morfologia e friabilidade dos cristais, bem como nas alterações dos parâmetros estruturais do grafite. A partir dos resultados obtidos, a maior concentração dos diamantes, independente do teor de zinco constitui-se na granulometria de 212/150 μm , predominando a morfologia cubo-octaédrica e as amostras com adição de 0,5% de zinco promoveram maior produtividade, já o inverso ocorreu com 6%. De forma geral, os cristais obtidos são pouco friáveis e após os testes de friabilidade, ocorreram alterações na morfologia dos cristais retidos na peneira, exceto para os cúbicos. Por fim, é apresentada uma análise com relação ao mecanismo e cinética do processo de síntese com amostras dopadas com 0,5% de zinco, revelando que o mesmo age como controlador da velocidade de crescimento e que nos estágios iniciais os cristais já formados atuam como sementes para posterior formação dos cristais maiores.

Palavras-chave: diamante, síntese, zinco, mecanismo, cinética.

Thesis Abstract presented to CCT/UENF as part of the requirements for obtaining
Doctor degree in Materials Science and Engineering.

OBTAINING DIAMOND IN SYSTEM NI-MN-C DOPED WITH ZINC VIA APPLICATION OF HIGH PRESSURES AND HIGH TEMPERATURES

Simone Souto da Silva Oliveira

Advisor: Prof^a. Ana Lucia Diegues Skury

The study aims at investigating the influence of zinc on mechanism and kinetics of transformation of graphite into diamond in the process of diamond synthesis under high pressures and high temperatures in presence of metal solvent-catalysts. In this study was used as a solvent-catalyst based on Ni-Mn. The reactive mixture was prepared in a 1:1 ratio of graphite and alloy, and doped with different levels of zinc. To achieve the proposed objectives was determined the influence of zinc on yield, size distribution, morphology and brittleness of the crystals, as well as changes in the structural parameters of graphite. As from the obtained results, the highest concentration of diamonds, regardless of zinc constitutes the granulometry 212/150 μm , predominantly cube-octahedral morphology and the samples with 0.5% zinc contributed to higher productivity, since the opposite occurred with 6%. In general, the crystals obtained are few friable and after friability testing, there were some alterations in the morphology of crystals retained on the sieve, except for the cubic. Finally, it's presented an analysis regarding the mechanism and kinetics of synthesis process with samples containing 0.5% zinc, indicating that it acts as a speed controller of growth rate and in the early stages and those already formed crystals acts as seeds for subsequent formation of bigger crystals.

Keywords: diamond, synthesis, zinc, mechanism, kinetics.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS			IV
ÍNDICE DE TABELAS			X
LISTA DE ABREVIATURAS			XI
CAPÍTULO	1	INTRODUÇÃO	1
	1.1	Objetivos	4
	1.2	Justificativa	5
	1.3	Ineditismo	5
	1.4	Organização do Trabalho	5
CAPÍTULO	2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
	2.1	O Diamante	7
	2.2	A Síntese para Obtenção dos Diamantes	13
	2.2.1	Histórico	13
	2.2.2	Diagrama de Equilíbrio de Fases do Carbono	16
	2.2.2.1	A Linha de Equilíbrio Termobárico da Transformação Grafite em Diamante	20
	2.3	Os Processos de Síntese do Diamante	23
	2.3.1	Produção de Diamantes via Baixa Pressão e Alta Temperatura (BPAT)	25
	2.3.2	Produção de Diamantes via Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT)	26
	2.3.2.1	Transição Direta de Fase	27
	2.3.2.2	Transição Catalítica	27
	2.3.2.2.1	O Mecanismo da Transição Catalítica	28
	2.3.2.2.2	Os Solventes-Catalisadores	32
	2.3.2.2.3	Síntese em Presença de Solventes-Catalisadores	34
	2.4	O Diagrama de Equilíbrio dos Sistemas Me-C e Me ₁ -Me ₂ -C	38
	2.4.1	O Sistema Zn-C	39
	2.4.2	O Sistema Ni-Mn-C	40
	2.5	Nucleação e Crescimento do Diamante sob APAT	43

	2.5.1	Nucleação	44
	2.5.1.1	Nucleação Homogênea e Heterogênea	44
	2.5.1.2	Formação dos Núcleos de Diamante	45
	2.5.2	Crescimento	48
	2.6	Fatores que Influenciam sobre o Processo de Nucleação e Crescimento	51
	2.7	Friabilidade	54
	2.7.1	Determinação do Índice de Friabilidade	58
	2.7.2	Relação entre a Friabilidade e a Estrutura Cristalina	60
	2.7.3	Classificação de Diamantes Friáveis na Indústria	61
CAPÍTULO	3	METODOLOGIA	65
	3.1	Matéria Prima	65
	3.2	Preparação da Mistura Reativa e Montagem da Célula de Reação	66
	3.3	Calibração do Dispositivo de Alta Pressão do Tipo Bigorna com Concavidade	70
	3.3.1	Calibração da Pressão	70
	3.3.2	Calibração da Temperatura	72
	3.4	Parâmetros de Síntese	72
	3.5	Extração e Purificação dos Diamantes a Partir dos Aglomerados	74
	3.6	Caracterização	76
	3.6.1	Morfologia	76
	3.6.1.1	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	76
	3.6.1.2	Análise de Microscopia Ótica	77
	3.6.2	Análises da Difração do Raio X	77
	3.6.2.1	Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante	77
	3.6.2.2	Determinação dos Parâmetros Estruturais	78
	3.6.3	Avaliação da Produtividade	80
	3.6.4	Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais	81
	3.6.5	Distribuição da Granulometria	81
	3.6.6	Friabilidade	82

CAPÍTULO	4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
	4.1	Caracterização da Matéria-Prima	84
	4.2	Calibração da Pressão e da Temperatura	86
	4.3	Comportamento dos Parâmetros Indiretos do Processo de Síntese	87
	4.4	Avaliação do Processo de Síntese em Função da Adição de Zinco com Dez Minutos de Duração	90
	4.4.1	Avaliação da Produtividade	90
	4.4.2	Distribuição da Granulometria	93
	4.4.3	Morfologia dos Cristais	97
	4.4.4	Comportamento dos Cristais em Testes de Friabilidade	108
	4.4.5	Particularidades do Processo de Síntese	120
	4.4.5.1	Avaliação da Região de Fratura dos Aglomerados	121
	4.4.5.2	Avaliação das Alterações dos Parâmetros Estruturais do Grafite	126
	4.5	Alguns Aspectos do Mecanismo do Processo de Síntese no Sistema Ni-Mn-C Dopado com 0,5% de Zinco	134
	4.5.1	Aspectos Principais do Processo de Nucleação e Crescimento dos Cristais	134
	4.5.2	Distribuição Granulométrica e Cinética do Processo	143
CAPÍTULO	5	CONCLUSÃO	149
CAPÍTULO	6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	152
CAPÍTULO	7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
ANEXOS			167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura do diamante	7
Figura 2.2	Os três planos comuns das faces de um cristal de diamante	8
Figura 2.3	Os planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano	9
Figura 2.4	Intervalo teórico da morfologia dos cristais de diamantes	10
Figura 2.5	Estrutura cristalina do grafite	12
Figura 2.6	Estrutura cristalina do diamante	12
Figura 2.7	Configuração tetraédrica do diamante mostrando o ângulo entre as ligações	13
Figura 2.8	Diagrama de fases do carbono proposto por Leipunski em 1939	17
Figura 2.9	Diagrama de fases do carbono	18
Figura 2.10	Diagrama de fases do carbono	19
Figura 2.11	Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante obtidas a partir dos principais dados reportados na literatura	21
Figura 2.12	Diagrama de fases do carbono com as regiões características para cada método de síntese	23
Figura 2.13	Esquema geral da tecnologia de obtenção de diamantes	27
Figura 2.14	Modelo da barreira energética para a transformação grafite → diamante	29
Figura 2.15	Vista esquemática da junção do complexo atômico e o núcleo crítico	31
Figura 2.16	Esquema da transformação do plano basal do grafite (a) no elemento estrutural da célula unitária do diamante (b)	34
Figura 2.17	Temperaturas características da solução de alguns metais com o grafite: 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes	35
Figura 2.19	Solubilidade do carbono (grafite e diamante) na fusão	

	metálica em termos da temperatura de síntese, sob pressão constante	38
Figura 2.20	Diagrama de fases Zn-C	39
Figura 2.21	Seção politérmica: 50%mol Mn, 50%mol Ni para diagrama de fusão Ni-Mn-C em 4,7 GPa	41
Figura 2.22	Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais para síntese de diamantes	41
Figura 2.23	Representação esquemática do fluxo de átomos de carbono (do grafite) em direção à superfície do diamante	49
Figura 2.24	Diagrama P-T distinguindo as diferentes regiões morfológicas do diamante	52
Figura 2.25	Efeito do tempo de teste sobre o tamanho das partículas com aumento de x1000	55
Figura 2.26	Séries de perfis de distribuição para diamantes entre 12 a 17 μm com variação de tempo nos testes de friabilidade	56
Figura 2.27	Série PremaDia de abrasivos de diamante de primeira linha para indústria mecânica	62
Figura 3.1	Matriz (a) e prensa utilizada para compactação (b)	68
Figura 3.2	(a) Cápsula fechada e (b) forma esquemática: 1 – condutores de grafite; 2 – discos de proteção; 3 – cápsula deformável; 4 – mistura reativa	68
Figura 3.3	Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central com a cápsula montada e instalada	69
Figura 3.4	Esquema do DAP do tipo bigorna com concavidade	69
Figura 3.5	Prensa de 2500 toneladas com o DAP acoplado	70
Figura 3.6	Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão	71
Figura 3.7	Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável	72
Figura 3.8	(a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tela de operação utilizando o diagrama A	73
Figura 3.9	Micrografia da região central do aglomerado obtido após execução do processo de síntese	74
Figura 3.10	Exemplo de um aglomerado com altura, em geral, de 20 mm	75

Figura 3.11	Esquema geral do processo de purificação	75
Figura 3.12	Equipamento utilizado nos testes de friabilidade	82
Figura 4.1	Difractograma de raios x do grafite	84
Figura 4.2	Difractograma de raios x da liga Ni-Mn	85
Figura 4.3	Morfologia característica do grafite. (a) aspecto geral das partículas; (b) detalhe da morfologia	85
Figura 4.4	Morfologia característica da liga Ni-Mn. (a) aspecto geral; (b) detalhe da microestrutura	85
Figura 4.5	Curva de calibração da pressão	86
Figura 4.6	Curva de calibração da temperatura	86
Figura 4.7	Variação dos parâmetros em função do tempo de síntese	87
Figura 4.8	Comportamento da resistência elétrica durante execução do processo de síntese sob a corrente elétrica controlada	88
Figura 4.9	Detalhe do comportamento da resistência elétrica	88
Figura 4.10	Comportamento da potência elétrica durante a execução do processo de síntese	89
Figura 4.11	Variação da produtividade do processo	91
Figura 4.12	Curvas de regressão da resistência elétrica em função do teor de zinco	93
Figura 4.13	Distribuição granulométrica em função do teor de zinco	94
Figura 4.14	Distribuição granulométrica para teores com maiores rendimentos	94
Figura 4.15	Distribuição granulométrica para teores com menores rendimentos	95
Figura 4.16	Distribuição da granulometria para as amostras de maior e menor rendimento	95
Figura 4.17	Quantidade relativa de cristais por granulometria. (a) maiores; (b) menores	96
Figura 4.18	Aspecto geral da morfologia dos cristais em função do teor de zinco	98
Figura 4.19	Morfologia dos cristais obtidos sem adição de zinco	99
Figura 4.20	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 0,5% de zinco	100

Figura 4.21	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de zinco	101
Figura 4.22	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1,5% de zinco	102
Figura 4.23	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de zinco	103
Figura 4.24	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de zinco	104
Figura 4.25	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de zinco	105
Figura 4.26	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 5% de zinco	106
Figura 4.27	Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 6% de zinco	107
Figura 4.28	Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 300/250 μm	110
Figura 4.29	Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 250/212 μm	111
Figura 4.30	Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 212/150 μm	111
Figura 4.31	Comparação do IF em função do teor de zinco para as granulometrias de 300/250 μm , 250/212 μm e 212/150 μm	112
Figura 4.32	Microfotografia dos cristais exibindo inclusões	113
Figura 4.33	Cristais obtidos sem adição de zinco - 250/212 μm	114
Figura 4.34	Cristais obtidos com adição de 0,5% de zinco - 250/212 μm	114
Figura 4.35	Cristais obtidos com adição de 1% de zinco - 250/212 μm	115
Figura 4.36	Cristais obtidos com adição de 1,5% de zinco - 250/212 μm	115
Figura 4.37	Cristais obtidos com adição de 2% de zinco - 250/212 μm	116
Figura 4.38	Cristais obtidos com adição de 3% de zinco - 250/212 μm	116
Figura 4.39	Cristais obtidos com adição de 4% de zinco - 250/212 μm	117
Figura 4.40	Cristais obtidos com adição de 5% de zinco - 250/212 μm	117
Figura 4.41	Cristais obtidos com adição de 6% de zinco - 250/212 μm	118
Figura 4.42	Esquema de crescimento dos cristais resinóides	118

Figura 4.43	Morfologia do cristal após teste de friabilidade	119
Figura 4.44	Morfologia característica de um fragmento de cristal	119
Figura 4.45	Detalhe de um cristal cúbico	120
Figura 4.46	Morfologia do grafite sem tratamento sob APAT	121
Figura 4.47	Região de fratura da amostra sem adição de zinco	122
Figura 4.48	Região de fratura da amostra com 0,5% de zinco	122
Figura 4.49	Região de fratura da amostra com 1% de zinco	123
Figura 4.50	Região de fratura da amostra com 1,5% de zinco	123
Figura 4.51	Região de fratura da amostra com 2% de zinco	124
Figura 4.52	Região de fratura da amostra com 3% de zinco	124
Figura 4.53	Região de fratura da amostra com 4% de zinco	125
Figura 4.54	Região de fratura da amostra com 5% de zinco	125
Figura 4.55	Região de fratura da amostra com 6% de zinco	126
Figura 4.56	Difratograma das amostras em função do teor de zinco	127
Figura 4.57	Variação da distância interplanar em função do teor de zinco	128
Figura 4.58	Dependência do número de camadas em função do teor de zinco	128
Figura 4.59	Variação das dimensões dos cristalitos em função do teor de zinco	129
Figura 4.60	Variação da distância interplanar e L_c	129
Figura 4.61	Esquema mostrando o crescimento por coalescência no eixo c	130
Figura 4.62	(a) Variação do PHP e (b) Variação de volume relativo em função do teor de zinco	131
Figura 4.63	Variação dos parâmetros estruturais e rendimento do processo em função do teor de zinco	132
Figura 4.64	Variação da compressibilidade e da tensão estrutural	133
Figura 4.65	Aspecto geral da região de fratura dos aglomerados	136
Figura 4.66	Aspecto do cristal ocluído na matriz de grafite em diferentes aumentos	137
Figura 4.67	Morfologia de um cristal obtido para 4 minutos de síntese	138
Figura 4.68	Morfologia dos cristais obtidos para 6 minutos de síntese	138
Figura 4.69	Detalhe da morfologia do cristal “semente” e interface com	

	grafite	139
Figura 4.70	EDS da região analisada na figura 4.69	140
Figura 4.71	Detalhe da superfície de um cristal exibindo marcas de crescimento em camadas (seis minutos de síntese)	141
Figura 4.72	Detalhe da superfície dos cristais para 4 minutos de síntese	142
Figura 4.73	Variação da produtividade em função do tempo	144
Figura 4.74	Comportamento da velocidade de crescimento dos cristais	144
Figura 4.75	Distribuição da granulometria. (a) 0,5% zinco; (b) Sem zinco	145
Figura 4.76	Produtividade relativa para cada granulometria em função do tempo	146
Figura 4.77	Região da interface grafite/metálico/diamante	146
Figura 4.78	Detalhe da região da interface grafite/metálico/diamante destacada na figura 4.77	147
Figura 4.79	Detalhe da região da interface grafite/metálico/diamante destacada na figura 4.78	147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela	2.1	Propriedades do diamante	11
Tabela	2.2	Parâmetros de síntese para o sistema Ni-Mn-C reportados na literatura	42
Tabela	2.3	Valores da energia de superfície σ_{α} (diamante) e σ_{β} (grafite)	47
Tabela	2.4	Particularidades do processo de síntese aplicados na indústria	60
Tabela	3.1	Codificação utilizada para adição de diversos teores de zinco	66
Tabela	3.2	Quantidade de amostras para cada intervalo de tempo	67
Tabela	3.3	Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente	71
Tabela	3.4	Grupos granulométricos caracterizados pela sequência das peneiras	81
Tabela	4.1	Rendimento e produtividade do processo em função do teor de Zn	91
Tabela	4.2	Equações das regressões lineares com os coeficientes de correlação	92
Tabela	4.3	Variação da massa retida para as três faixas granulométricas	109
Tabela	4.4	Variação do percentual de quebra e do índice de friabilidade (IF)	110
Tabela	4.5	Parâmetros estruturais do grafite em função do teor de zinco	127
Tabela	4.6	Rendimento e produtividade do processo	143
Tabela	4.7	Distribuição da granulometria para amostra sem zinco	143
Tabela	4.8	Distribuição da granulometria para a mostra com 0,5% zinco	143

LISTA DE ABREVIATURAS

APAT – Altas Pressões e Altas Temperaturas

ASEA – Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget

BPAT – Baixas Pressões e Altas Temperaturas

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CVD - Chemical Vapor Deposition (Deposição Química a partir da Fase Vapor)

D – Diamante

DAP – Dispositivo de Alta Pressão

DRX – Difração de Raios X

EDS – Energy Dispersive Scanning (Análise por Energia Dispersiva)

FEPA - Federação Européia dos Produtores de Abrasivos

G – Grafite

GE – General Electric

IF – Índice de Friabilidade

IPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial

LAMAV – Laboratório de Materiais Avançados

Me-C – Solução Metal/Carbono

Me₁-Me₂-C – Solução Metal/Metal/Carbono

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

P - Pressão

T – Temperatura

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O diamante industrial teve seu uso difundido em decorrência da demanda do desenvolvimento tecnológico. A elevada dureza, a extrema resistência à abrasão e sua inércia química são suas principais características, qualificando-o como um dos principais materiais abrasivos utilizados na indústria moderna. Seu crescente consumo mundial está principalmente relacionado com a ampliação da construção civil, indústria automobilística, extração e processamento de rochas ornamentais e perfuração de poços de petróleo e gás. Por exemplo, desde a década de 80, foram implantados na região do Norte Fluminense do estado do Rio de Janeiro, novos setores de atividades econômicas que operam com elevado consumo de ferramentas à base de materiais superduros, sobretudo diamantes sintéticos. O potencial de desenvolvimento de um país, segundo Poliakov *et al.* (1990), caso não pudesse contar com ferramentas e outros acessórios diamantados, seria afetado em aproximadamente 50% de perda da sua capacidade industrial. O aperfeiçoamento tecnológico de cada ramo da indústria é direcionado para garantir as características funcionais dos produtos ou peças conjugado com o aumento da eficiência do processo produtivo. Assim, a tendência para este aperfeiçoamento está relacionada com a utilização de materiais com propriedades distintas e especiais para produção dos produtos industriais, na qual se destaca o diamante sintético.

O advento do diamante sintético possibilitou a obtenção de grãos de diamante com diferentes e extraordinárias propriedades mecânicas e físicas, modificando-se apenas o processo de síntese e sendo possível a produção de diamantes sintéticos na escala que abrange desde grãos menores que 3 μm a grãos maiores que 3 mm, possibilitando ainda uma imensa variedade de formas, resistência e estabilidade térmica, permitindo sua utilização em aplicações abrasivas, como o polimento de cerâmicas ou pedras de granito de alta dureza (Davis, 1996).

O desenvolvimento de processos tecnológicos especiais para obtenção de diamantes de pequena granulometria (em pó) é uma das grandes vertentes

existentes na ciência de materiais avançados. O diamante em pó pode ser utilizado em operações de desbaste e acabamento final das superfícies.

A síntese de diamantes a partir de materiais carbonáceos, principalmente grafite, sob altas pressões e altas temperaturas, constitui-se em um processo bastante complexo e altamente dependente de algumas variáveis, tais como: material carbonáceo de partida, tipo de liga utilizada como solvente-catalisador, pressão, temperatura, tempo, dispositivo de alta pressão entre outros. Os fatores citados exercem significativa influência sobre a qualidade dos cristais obtidos (Skury *et al.*, 2003).

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 crescimento dos cristais, como o Zinco (Zn), Cobre (Cu), Germânio (Ge) e Magnésio (Mg) de forma a se obter diamantes com características (ou propriedades), tais como morfologia, resistência mecânica e friabilidade pré-determinadas (Skury *et al.*, 2007).

Desde 2005 vêm sendo desenvolvidas no Laboratório de Materiais Avançados da UENF pesquisas envolvendo o estudo da influência da adição do dopante zinco 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 promoveu uma significativa alteração 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 sendo levantada a hipótese de que adições em menores teores poderiam ainda ter efeitos mais significativos. Ressalta-se também que nestes trabalhos foram somente analisados os aspectos relacionados com a produtividade do processo assim como a friabilidade dos cristais, não tendo sido investigadas particularidades tais como mecanismo e cinética do processo de transformação do grafite em diamante no sistema Ni-Mn-C dopado com zinco.

Para um determinado sistema de grafite-catalisador, a cinética do processo de síntese catalítica APAT (taxas de nucleação e crescimento), é controlada pelos parâmetros termobáricos – 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 e outras propriedades. 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 (Turkevich, 2002).

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 ao cisalhamento e ao desgaste são fundamentais em relação à aplicabilidade dos cristais de diamante (Benea e Griffin, 2003).

Apesar das dificuldades encontradas quando se trabalha com altas pressões e altas temperaturas, existe uma constante motivação pela busca de novos tipos de diamantes. Uma área específica é caracterizada pela obtenção de diamantes friáveis. Este tipo de diamante tem ampla aplicação em operações que exigem uma constante renovação dos gumes de corte, como, por exemplo, nos estágios finais de polimento, onde é interessante, que os grãos permaneçam sempre com as pontas aguçadas. Portanto, a friabilidade é a capacidade do grão fraturar-se durante a operação quando este perde o poder de corte, criando assim novas arestas de corte, obtendo menor geração de calor. Portanto, os grãos que apresentam essa característica são indicados em operações que requerem a integridade física da peça-obra (Bianchi, 2004).

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 a 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).

Embora existam muitas discussões (Wentorf, 1965; Kasatochkin et al., 1971; Kasatochkin et al., 1974; Fedoseev, 1978; Iwashita e Inagaki, 1993; Choi et al., 1998; Pavel, 1998), ainda é questionável o mecanismo de transformação dos materiais grafíticos em diamante, na presença de metais solventes-catalisadores na região de estabilidade termodinâmica do diamante, não existindo uma uniformidade de opiniões sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamantes, persistindo a discussão sobre a influência dos solventes-catalisadores e dos materiais carbonáceos na transformação grafite em diamante. Assim, esta discussão sobre o mecanismo de síntese sob altas pressões e altas temperaturas é uma questão que ainda permanece em evidência na ciência dos materiais superduros.

1.1 – Objetivos

O objetivo geral da presente tese reside no estudo da influência do zinco como dopante sobre o mecanismo e cinética da transformação de grafite em diamante no processo de obtenção de diamantes nos sistema Ni-Mn-C via aplicação de altas pressões e altas temperaturas. No âmbito do objetivo principal, seis objetivos específicos podem ser apontados:

- 1- Avaliar a influência do teor de zinco sobre a produtividade do processo de síntese em distintas faixas de concentrações (variando entre 0 a 6%).
- 2- Analisar o efeito do dopante zinco sobre a friabilidade dos cristais obtidos.
- 3- Caracterizar os cristais obtidos em termos de morfologia e granulometria.
- 4- Avaliar as alterações estruturais do grafite em função do teor de zinco.
- 5- Avaliar a cinética e mecanismo de formação e crescimento dos cristais.
- 6- Comparar as características dos cristais obtidos com e sem dopantes.

Estes seis objetivos específicos compõem um conjunto articulado de trabalhos de pesquisa destinados à formação da base para o desenvolvimento industrial de uma tecnologia para produção de diamantes sintéticos friáveis.

1.2 – Justificativa

De acordo com os dados reportados na literatura (Novikov, 1979; Fedoseev, 1984; Medeiros, 2005; Skury, 2007), a adição do dopante zinco na mistura reativa de partida (grafite-Ni-Mn), altera as condições energéticas do processo de nucleação e crescimento, os quais por sua vez, influenciam diretamente sobre as propriedades dos cristais, principalmente a friabilidade. A avaliação da influência deste dopante, já que são escassos na literatura dados científicos e relativos à influência dos dopantes sobre a friabilidade dos cristais de diamante, poderá trazer contribuições tecnológicas significativas para o desenvolvimento de um procedimento que permita a produção, pelo menos em escala de bancada, de diamantes friáveis adequados para aplicações abrasivas, tais como o polimento de rochas ornamentais e materiais cerâmicos, o que é estratégico para o Brasil, proporcionando redução de custos das ferramentas e acessórios diamantados em relação aos demais disponíveis no mercado.

1.3 – Ineditismo

A contribuição científica da presente proposta consiste na possibilidade de obtenção de novos dados relacionados com o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante, obtendo informações que possam vir a contribuir para a elucidação do mecanismo de transformação do grafite em diamante sob altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C na presença do dopante zinco, caracterizando assim o ineditismo da presente tese.

1.4 – Organização do Trabalho

A tese está organizada em seis capítulos, além desta introdução. O segundo capítulo traz uma exaustiva *Revisão Bibliográfica* sobre as propriedades do diamante, os processos de síntese, enfatizando o método da transição catalítica via altas pressões e altas temperaturas e a forma de determinação da friabilidade.

No terceiro capítulo estão apresentadas todas as etapas do procedimento experimental com a descrição das condições, técnicas e equipamentos adotados nesta pesquisa. A análise e discussão são mostradas no quarto capítulo. Segue-se o

capítulo 5 com as conclusões do presente trabalho e, finalmente nos capítulos 6 e 7, respectivamente, constam as *Sugestões Para Trabalhos Futuros*, baseados nos resultados e *Referências Bibliográficas*.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O Diamante

O diamante é o mais duro material conhecido sendo uma das formas alotrópicas do carbono, consistindo integralmente de átomos hibridizados sp^3 e com ligação química covalente mais forte da natureza. Também à temperatura e pressão atmosférica, o diamante é um polimorfo metaestável. Cada átomo está rodeado por quatro outros átomos de carbono de modo a formar um tetraedro, conforme figura 2.1. O parâmetro de rede do diamante é igual a $3,5676 \times 10^{-10}$ m, a menor distância entre dois átomos de carbono é $1,54 \times 10^{-10}$ m e normalmente sua estrutura cristalina apresenta-se disposta em rede cúbica de face centrada. Vista do plano 111, a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos, que apresentam um empilhamento do tipo ABCABC... (Smith, 1990).

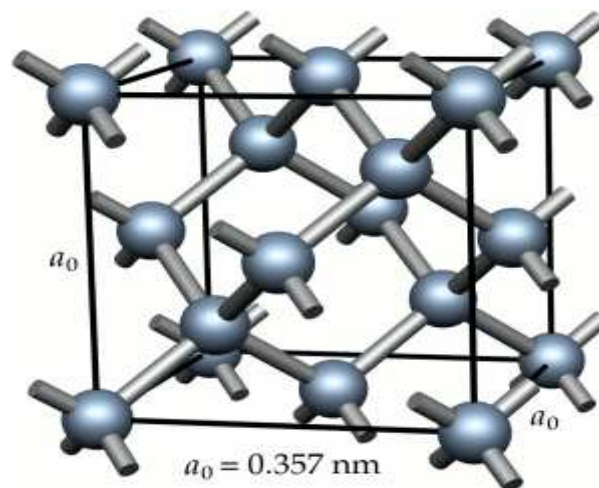


Figura 2.1 - Estrutura do diamante (Sque, 2006).

Na célula unitária do diamante podem ser definidos basicamente três planos, [(111), (110), (100)], que apresentam uma determinada densidade atômica planar. As faces mais comuns de um cristal de diamante são paralelas a um destes tipos de planos e as três juntas são mostradas na figura 2.2.

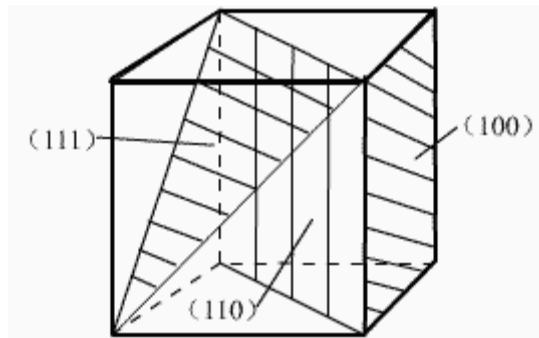


Figura 2.2 – Os três planos comuns das faces de um cristal de diamante (Queenbee Diamond Ind.Co., 2005).

Os planos, conforme mostrados na figura anterior, 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). A figura 2.3 apresenta também a forma gerada do cristal em cada tipo de plano.

A intensidade das forças de ligação entre os átomos de carbono (ligações covalentes) contribui para a altíssima dureza do diamante, sendo o mesmo 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 na quantidade de átomos nos diferentes planos (Kindlein, 1999).

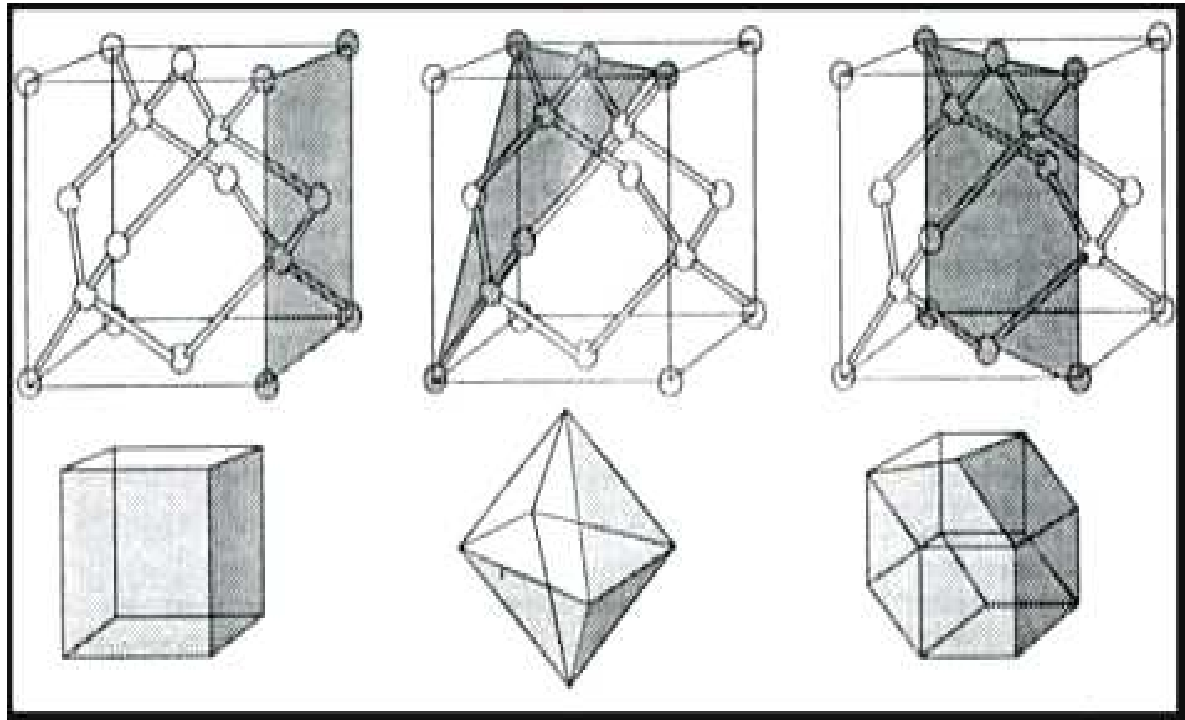


Figura 2.3 - Os planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Kindlein, 1999).

Várias morfologias são possíveis (teóricas) para os diamantes sintéticos, conforme mostra a figura 2.4. Os índices numerados podem ser assinados para um intervalo de morfologias e estes números são utilizados para descrever o cristal em termos das proporções relativas das faces, por exemplo, o índice para a forma cúbica é 0/8, para um octaedro é 8/8 e para o tetraedro é 8/0.

Cada índice numerado assume o crescimento regular das diferentes faces dos diamantes sintéticos. Entretanto, na prática os cristais podem sofrer distorções destas formas regulares devido aos gradientes existentes no ambiente de crescimento (Bailey e Hedges, 1995).

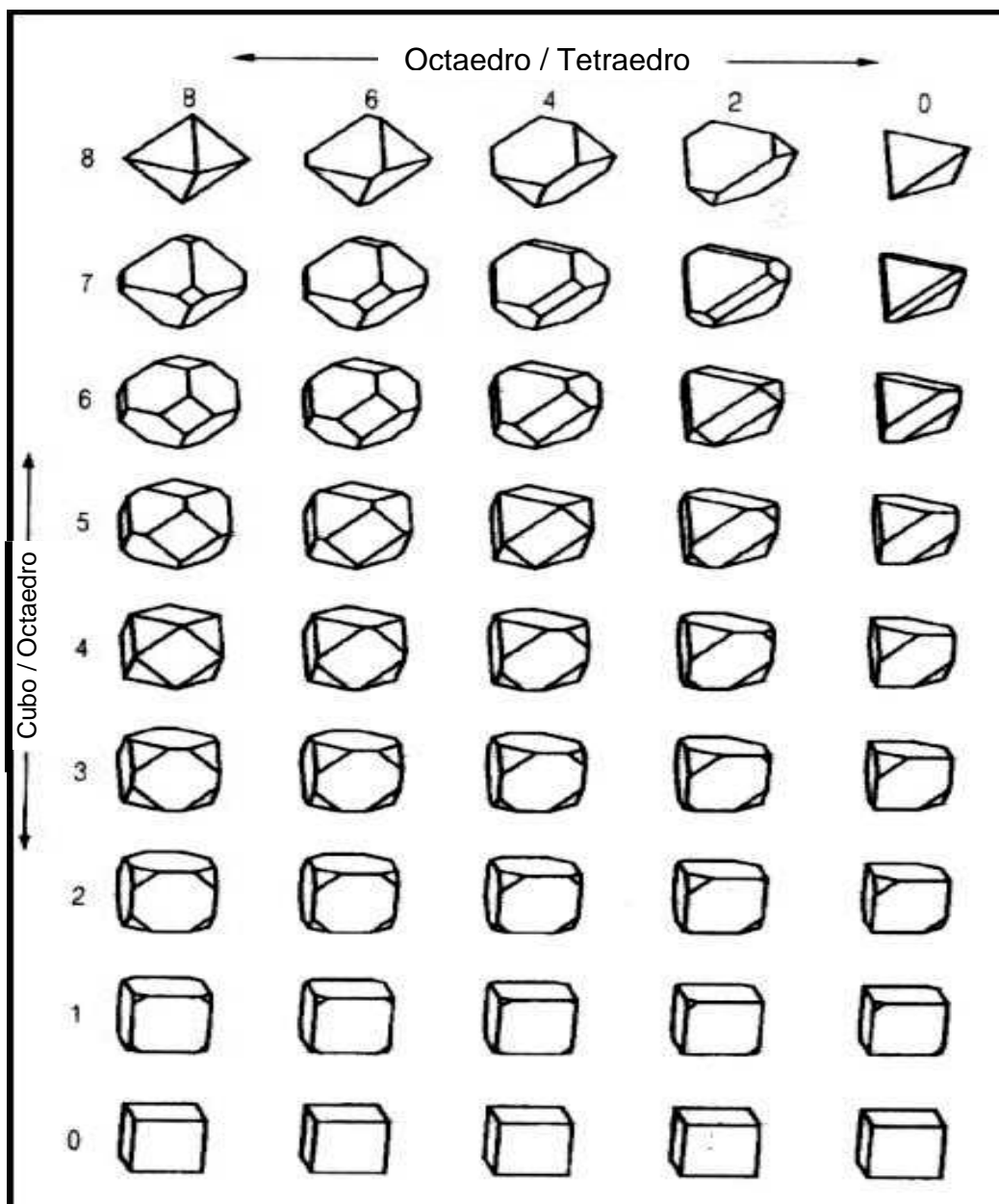


Figura 2.4 - Intervalo teórico da morfologia dos cristais de diamantes (Adaptado de De Beers, 1996).

O interesse no uso tecnológico do diamante advém não apenas do fato dele ser o material de maior dureza conhecida (dureza Knoop de aproximadamente 70 GPa), mas também porque reúne um conjunto de propriedades térmicas, químicas, mecânicas, ópticas e elétricas de interesse, mostradas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades do diamante (Epifanov *et al.*, 1971).

Propriedades Mecânicas	Valor
Limite Elástico	272 kg/mm
Dureza	10.000 kg/mm ²
Densidade específica	3,31 g/cm ³
Coefficiente de fricção	0,05 (~Teflon)
Velocidade de propagação do som	18,2 Km/s
Propriedades Térmicas	Valor
Condutividade térmica	20 W/cm.K (5 x CU)
Coefficiente de expansão	4,5 x 10 ⁻⁵ a 750°C
Parâmetro de choque térmico	10 ⁷ W/m
Propriedades Ópticas	Valor
Transparência	225 nm – IV longínquo
Índice de refração	2,417
Limiar de dano para o laser de CO ₂	> 40 MW/mm ²
Propriedades Elásticas	Valor
Gap de energia	5,47 eV
Constante dielétrica	5,58
Velocidade de elétrons	2,7 x 10 ⁷ cm/s
Tensão de ruptura elétrica	10 ⁷ V/cm

O somatório de propriedades mecânicas particulares como dureza, resistência ao desgaste, resistência à compressão e baixo coeficiente de atrito confere ao diamante uma posição de destaque como grão abrasivo (Smith, 1990).

O uso prático do diamante nas indústrias, ciências ou especificamente na engenharia, é limitado principalmente pela raridade e a forma em que é encontrado

na natureza, não satisfazendo às aplicações devido ao altíssimo custo de extração e escassez. Portanto, aplicações industriais com a utilização do diamante só são viáveis com o desenvolvimento de sínteses artificiais. A princípio, qualquer tipo de material carbonáceo pode ser transformado em diamante. Entretanto, na prática isso não ocorre. Atualmente o grafite é o único material utilizado na síntese industrial como matéria prima para a obtenção dos diamantes (Smith, 1990). Nas figuras 2.5 e 2.6 estão apresentadas, respectivamente, as redes cristalinas do grafite e do diamante.

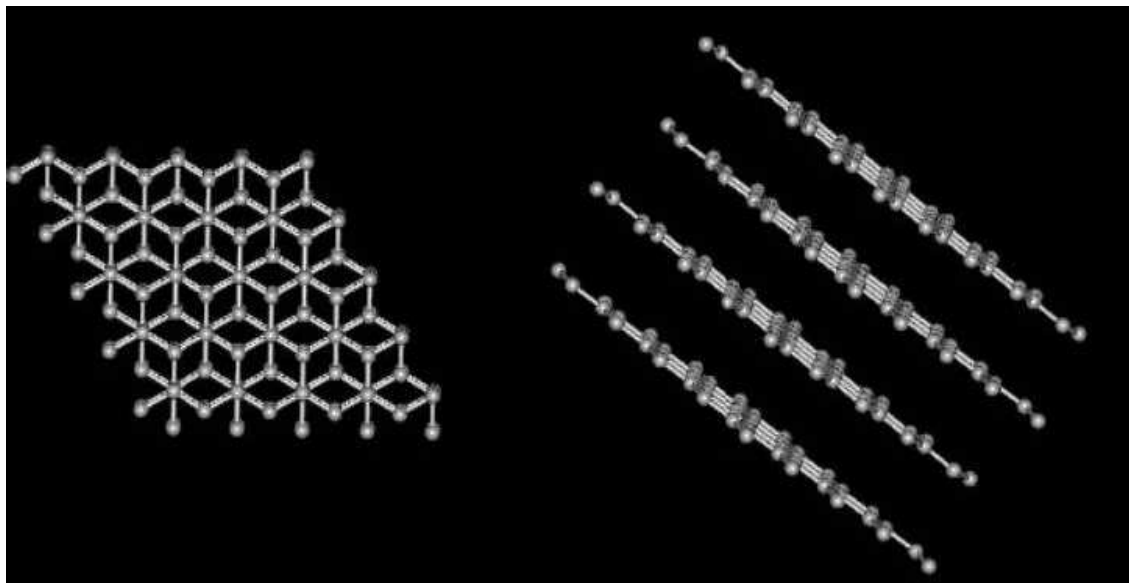


Figura 2.5 – Estrutura cristalina do grafite.

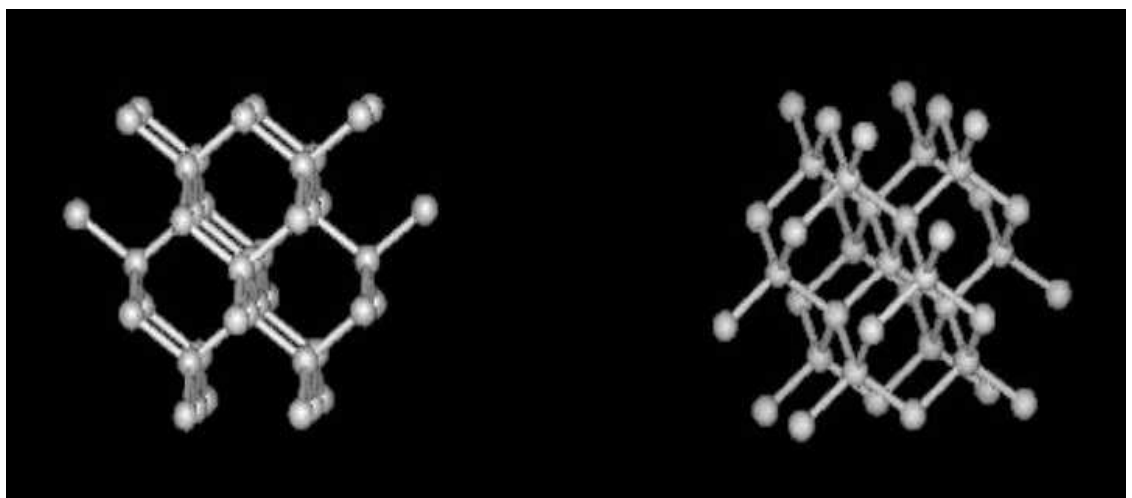


Figura 2.6 - Estrutura cristalina do diamante.

No grafite, os três orbitais híbridos sp^2 de cada átomo de carbono formam e o quarto elétron de valência está localizado no orbital p_x .

Para a construção do grupo tetraédrico do diamante, a partir do grupo do grafite, é necessário transformar as órbitas híbridas sp^2 do grafite em híbridos sp^3 formando ligações com ângulos de $109,5^\circ$ mostrados na figura 2.7.

A reconstrução da configuração das órbitas dos elétrons de $sp^2 \rightarrow sp^3$ é obtida em função da introdução de energia complementar ($\Delta E_{sp^2 \rightarrow sp^3} \approx 16 \text{Kcal.mol}^{-1}$). No átomo excitado formam-se então fortes ligações, as quais explicam a resistência da rede do diamante (7,4 eV por átomo) (Koulson, 1965; Meier, 1972).

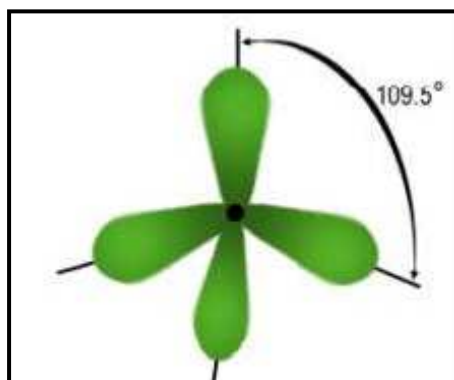


Figura 2.7 – Configuração tetraédrica do diamante mostrando o ângulo entre as ligações (Koulson, 1965; Meier, 1972).

O grafite é um material bom condutor de eletricidade, ocorrendo o inverso para o diamante. O principal motivo está relacionado à hibridização dos carbonos e na conseqüente forma espacial que seus cristais assumem. No caso do grafite, a hibridização sp^2 é plana, formando folhas superpostas como “colméias”, que facilitam a transferência da eletricidade. Já os diamantes têm carbonos com hibridização sp^3 , com os cristais formando arranjos tetraédricos cuja configuração atômica dificulta o trânsito dos elétrons de modo linear, tornando o diamante um mau condutor elétrico (Koulson, 1965; Meier, 1972).

2.2 – A Síntese para Obtenção dos Diamantes

2.2.1 – Histórico

O pesquisador Robert Boyle, no século XVII, realizou as primeiras experiências e estudos científicos sobre a estrutura e composição do diamante, revelando que quando este material é submetido a altas temperaturas ocorre a sua queima. Em 1772, Lavoisier demonstrou que o dióxido de carbono (CO_2) era o

produto da queima do diamante. Após cinco anos, Tennant comprovou os resultados de Lavoisier, queimando dentro de uma cápsula de ouro e provando que o peso do dióxido de carbono formado correspondia ao peso do diamante, se este fosse composto somente de carbono (Mantel, 1968).

Depois da descoberta que a composição química do diamante é a mesma do grafite e de outras formas de carbono, as tentativas realizadas para produzir diamantes obtiveram uma base científica. Uma das experiências mais renomadas em se realizar diamantes sintéticos artificialmente foi do químico Jaims Bennanteen Hannay, cujos ensaios foram baseados no aquecimento de materiais orgânicos.

Segundo Hannay, via aplicação de alta pressão, o carbono dissolvido na fase gasosa com posterior cristalização sob a forma de diamantes. Mas dos oitenta experimentos realizados, somente em doze foram achados alguns cristais pequenos, muito duros, compostos por 98% de carbono e apresentando densidade de $3,5 \text{ g/cm}^3$. Assim, Hannay teve a certeza da obtenção de diamantes e seus resultados foram mostrados na Real Sociedade da Inglaterra em 1880. Os cristais obtidos passaram a compor a coleção mineralógica do Museu Britânico. Mas, em 1943, estes cristais foram submetidos a testes de raios x, confirmando-se que onze dos doze cristais analisados eram diamantes, mas naturais, o que evidenciou a hipótese de falsificação dos resultados.

Os livros e enciclopédias antigas, já creditam a Henry Moisson como o pioneiro na síntese de diamantes em 1894. Ele afirmou que a partir de açúcar carbonizado dissolvido numa fusão de ferro seguida de um brusco resfriamento em água, ocorria a produção de diamantes. Porém, durante quase 30 anos, o cientista Parsons não conseguiu repetir seus resultados, ratificando que os cristais obtidos por Moisson não eram diamantes.

Entretanto, Hannay foi o precursor nos experimentos sistemáticos sob alta pressão para a síntese de diamantes, iniciando as pesquisas científicas na área de produção de diamantes.

Em 1917, Otto Ruff, trabalhando com pressão atmosférica e de 3 GPa, testou todos os métodos para produção de diamantes até então conhecidos e confirmou que os cristais obtidos por Moisson não eram diamantes. Este acontecimento impulsionou para o início dos estudos das condições de síntese dos diamantes no campo físico-químico, ou seja, o estudo de fases do carbono (Ruff, 1917).

O trabalho necessário para a transformação grafite → diamante foi calculado pela primeira vez por Ulrich em 1930. Ele determinou a equação da dependência do trabalho da pressão, mostrando a possibilidade da redução do alto valor de pressão da reação quando utiliza-se altas temperaturas, catalisadores e outros tipos de tratamentos (Ulrich, 1930).

Em 1939 Leipunsky concluiu que as propriedades do grafite quanto do diamante, não eram consideradas nas tentativas realizadas para sintetizar o diamante. Jessup e Rossini, paralelamente postularam a existência de uma faixa de equilíbrio termodinâmico entre as regiões de estabilidade do grafite e do diamante. Com respaldo nestes estudos, foi mostrado que todos os experimentos com o objetivo da obtenção dos diamantes, foram realizados na região onde o grafite é estável termodinamicamente e o diamante metaestável (Jessup e Rossini, 1938).

Após vários experimentos com grafite, Bridgman, demonstrou que em pressão de 4 GPa e em temperatura ambiente, não é possível converter grafite em diamante. Assim, surgiu a necessidade de temperaturas mais altas, mas não existia um equipamento capaz de operar simultaneamente em altas pressões e altas temperaturas. Entretanto, a partir de suas idéias, foi desenvolvida a técnica da utilização das altas pressões (Bradley, 1966).

A questão problemática da síntese perdurou sem solução até 1953, quando um grupo de pesquisadores da ASEA (Suécia) alcançou sucesso na obtenção de diamantes, mas os resultados somente foram publicados algum tempo depois. Por outro lado, cientistas da General Electric (GE) produziram diamantes em 1954 (Bundy *et al.*, 1955). Vale ressaltar que estes dois grupos utilizaram técnicas próprias e respaldadas nos resultados obtidos por Bridgman e por Von Platen (Mantel, 1968). Os diamantes sintéticos foram obtidos no sistema metal-grafite, no qual o metal exercia a função de solvente-catalisador do processo, sob condições de altas pressões e altas temperaturas, correspondentes à região de estabilidade termodinâmica do diamante.

Desde então os esforços de cientistas e tecnólogos direcionaram para: o aperfeiçoamento do processo de produção, desenvolvimento de novos métodos e novas tecnologias para a obtenção dos diamantes sintéticos e estudos sobre o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais. Deste modo, foram desenvolvidos os métodos de produção de diamantes sintéticos por compressão

dinâmica (shock waves, em 1961) e por deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition – CVD, em 1958).

Com o aperfeiçoamento da tecnologia de síntese surgiram as condições para controlar as propriedades e a morfologia dos diamantes sintetizados. Também foi possível obter cristais de grandes tamanhos, por exemplo, já foram produzidos cristais com dimensões superiores a 1 cm (Caveney, 1992; Sumiya *et al.*, 1998). Entretanto, o objetivo atual é a obtenção de diamantes em condições cada vez menos severas de pressão e temperatura, visando redução do custo de produção com ampla aplicação industrial.

Neste contexto, as pesquisas atualmente são direcionadas, primordialmente, para a seqüência do estudo da termodinâmica e da cinética do processo de nucleação e crescimento dos diamantes, com o intuito em um mesmo ciclo de processamento, a produção de cristais com morfologia apropriada e com propriedades semelhantes ou pré-estabelecidas.

2.2.2 – Diagrama de Equilíbrio de Fases do Carbono

Muitos pesquisadores, desde o início do século anterior, vêm elaborando e aprimorando o diagrama de equilíbrio de fases do carbono e tentando compreender melhor como este elemento forma os diferentes materiais (Bundy, 1995).

Em 1901, Rozeboom, na Holanda, construiu o primeiro diagrama de fases para o carbono, no qual foi demonstrado que numa determinada pressão e temperatura a fase estável do carbono seria o diamante, e que à pressão atmosférica e temperatura ambiente, o diamante é metaestável e o grafite estável.

Em 1909, Tammann, na Alemanha, mostrou que o carbono quando está em solução, por exemplo, dissolvido em prata ou silicatos, tanto suas fases diamante como grafite estariam em equilíbrio e, portanto, um rápido resfriamento produziria algum diamante. Em 1939, Leipunskii propôs o primeiro diagrama de fases, mostrado na figura 2.8, no qual ele utilizou dados termodinamicamente calculados.

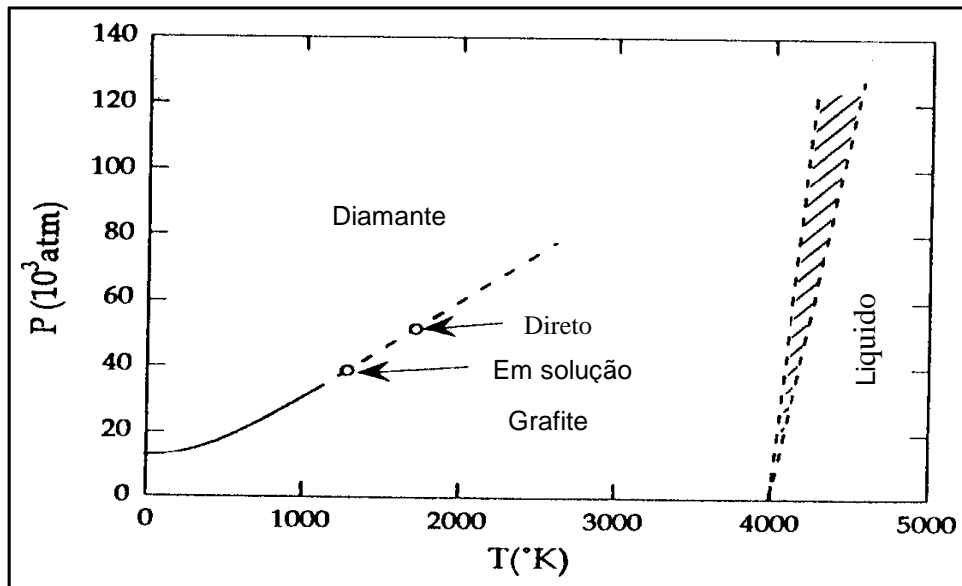


Figura 2.8 - Diagrama de fases do carbono proposto por Leipunski em 1939 (adaptado de Bundy, 1995).

Utilizando dados de cinética da reação, Leipunskii sugeriu que a direção de recristalização do grafite para o diamante deveria requerer condições tão severas quanto 5,5 GPa e 1477 °C, mas que após um rápido resfriamento, por exemplo, uma solução de carbono em metal fundido, o diamante poderia recristalizar-se nas condições de 4 GPa e 977 °C. Assim, pela primeira vez, propôs a síntese de diamantes em presença de metais-solventes.

Em 1938, Rossini e Jessup na agência Norte Americana de Padrões (US Bureau of Standards) relataram as mensurações mais precisas do calor de formação do grafite e diamante e, analisando estes dados com os valores termodinâmicos já conhecidos, calcularam que, teoricamente na temperatura de zero absoluto (0 K), a menor pressão que o diamante seria formado a partir do grafite deveria ser próxima de 1,3 GPa enquanto a 500 K, aproximadamente 2 GPa.

Durante a década de 1940, o pesquisador Percy Bridgman, da Universidade de Harvard, ganhador do Prêmio Nobel de física, iniciou estudos abrindo caminho para geração de pressões entre 0,1 e 10 GPa, com apoio de um consórcio industrial, Bridgman executou experiências sob altas pressões e altas temperaturas (APAT), objetivando converter grafite em diamante utilizando meio compressível sólido. Embora pressões de 4 GPa e temperaturas de até 3000 °C tenham sido alcançadas, nenhum diamante foi produzido (Bradley, 1966).

Em 1961, a primeira transformação direta do grafite para diamante (G→D) usando ondas de choque foi reportado por De Carli e Jamielson (Poliakov *et al.*,

1990). Mais tarde, em 1963, Bundy reportou a primeira transformação direta do $G \rightarrow D$ a alta pressão estática, através de um forte pulso elétrico que aquecia uma amostra de grafite.

A partir de 1953, muitos pesquisadores estudaram o diagrama de fase do carbono e propuseram modificações que implicaram na sua evolução. Em 1969, alcançou-se um dos diagramas de fases mais completos para o carbono, figura 2.9, mostrando além da linha de fusão do grafite e do diamante, bem como as áreas dos vários métodos de síntese (Prawer e Jamieson, 1992).

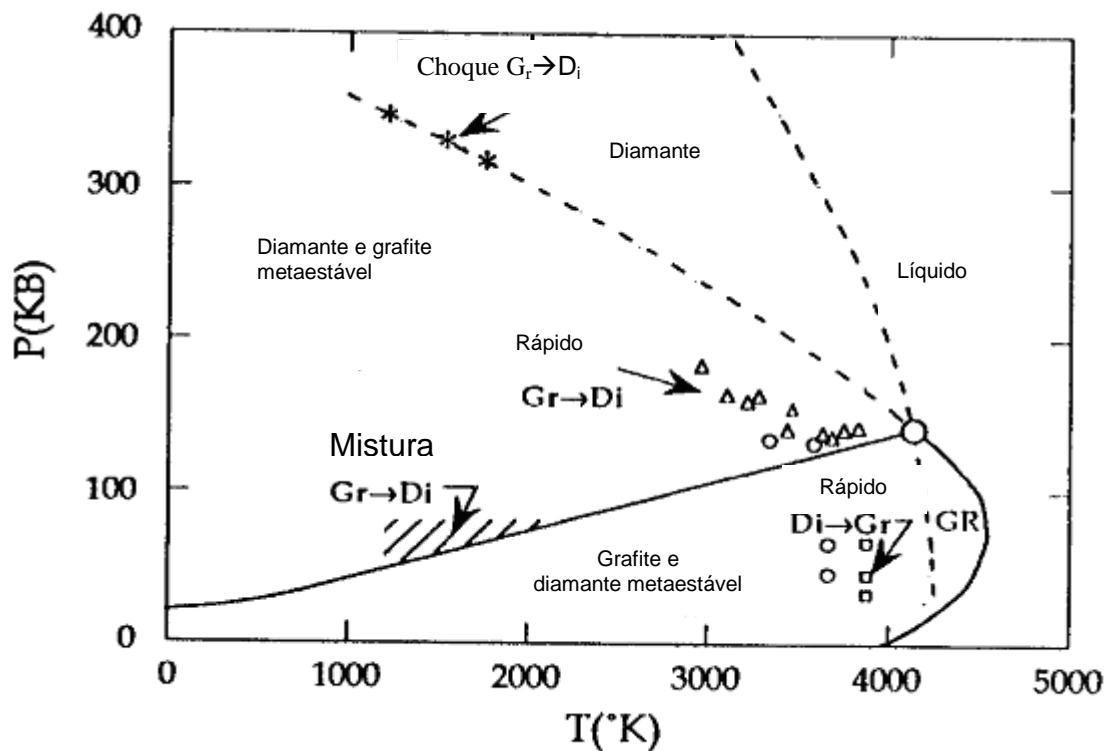


Figura 2.9 – Diagrama de fases do carbono (adaptado de Bundy, 1995).

Em 1994, Bundy propôs o diagrama de fases do carbono mostrado na figura 2.10, sendo bastante semelhante ao diagrama apresentado em 1969. Neste diagrama podem ser distinguidas três regiões termodinamicamente estáveis: grafite, diamante e carbono líquido. Estas regiões são separadas por três linhas limitantes das fases:

- linha de equilíbrio grafite/diamante.
- linha de fusão do grafite.
- linha de fusão do diamante.

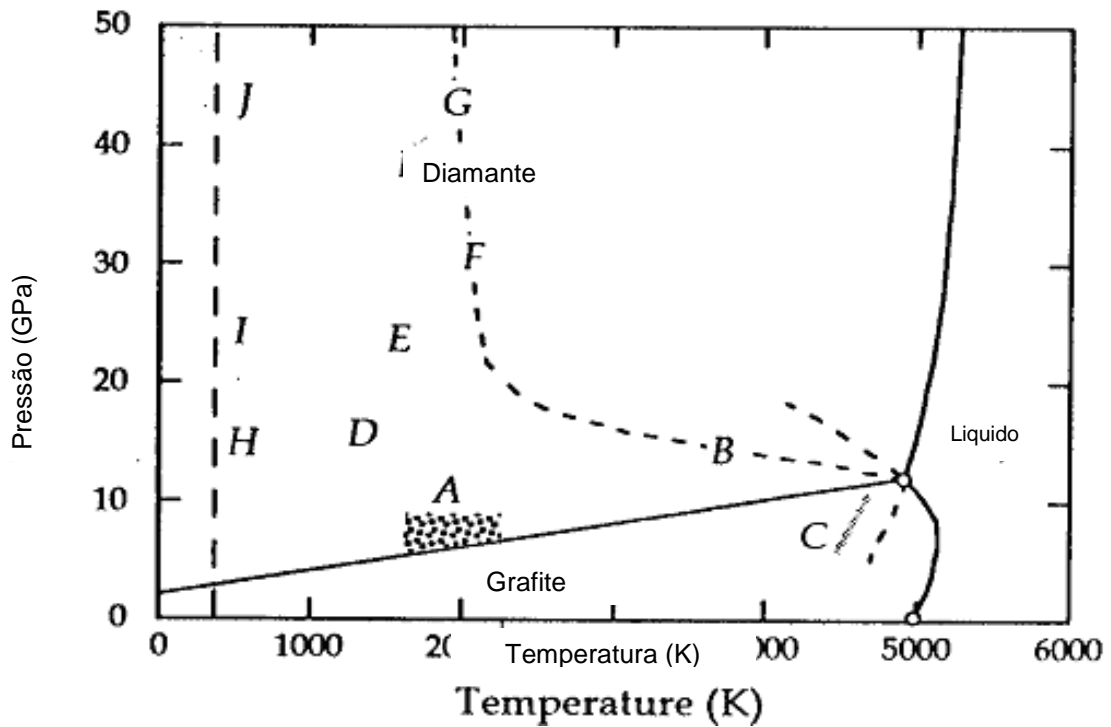


Figura 2.10 – Diagrama de fases do carbono (Bundy, 1995).

Conforme notado na figura 2.10, existem dois pontos triplos: grafite/líquido/vapor em 0,011 GPa e 5000 K e grafite/diamante/líquido a 12 GPa e 5000 K (Bundy, 1995). Relevante observar também que a temperatura de fusão do grafite tem um máximo entre 5 GPa a 6 GPa e que a temperatura de fusão do diamante aumenta com a pressão. Algumas regiões de interesse estão marcadas com letras maiúsculas: região pontilhada A, delimita os valores de P e T, onde ocorre o processo de síntese comercial a alta pressão (AP) do diamante; a linha tracejada B marca o patamar dos valores de P,T da “rápida transição direta” do G→D (tipo cúbico); a linha pontilhada C determina o limiar dos valores de P,T da “rápida transição direta” do D→G.

A partir da análise do diagrama de fases, pode-se determinar quais as melhores condições de P, T para obter os diamantes desejados, ou seja, quais são os limites onde é possível a cristalização do diamante. Portanto, o diagrama de fases pode servir também como guia inicial e prático para o desenvolvimento da tecnologia de síntese.

2.2.2.1 – A Linha de Equilíbrio Termobárico da Transformação Grafite em Diamante

Uma série de trabalhos teóricos e experimentais já analisou as condições do equilíbrio termobárico entre as fases grafite e diamante (Rossini e Jessup, 1938; Leipunsky, 1939; Berman e Simon, 1955; Bundy *et al.*, 1961; Bundy, 1968; Strong e Hanneman, 1967; Strong e Chrenko, 1971; Kenedy e Kenedy, 1976; Vereschagin *et al.*, 1977).

Até 1938, as tentativas para o cálculo da linha de equilíbrio termobárico de fases do carbono que separa as regiões de estabilidade do grafite e diamante resultaram na determinação de dois valores (P, T) desta linha: (13 x 10⁸ Pa, 0 K) e (2 x 10⁹ Pa, 500 K) (Muncke, 1979).

A linha de equilíbrio termobárico da transformação do grafite em diamante foi determinada em 1939, pelo pesquisador Leipunsky (Leipunsky, 1939):

$$P = 0,55 + 2,64 \cdot 10^{-3}T, \text{ onde } P \text{ (GPa) e } T \text{ (K)} \quad \text{Eq. [2.1]}$$

A diferença entre os potenciais termodinâmicos do grafite e do diamante até 1400 °C e em temperatura ambiente, foram os parâmetros utilizados por Leipunsky para a determinação desta equação. Estes cálculos foram aperfeiçoados por Berman e Simon, visando uma maior exatidão das funções termodinâmicas, tanto para o grafite quanto para o diamante, no intervalo de temperaturas entre 0 e 1200 K. Também foi proposta por eles uma extrapolação linear da curva de equilíbrio para o intervalo entre 1200 – 1300 K (Berman e Simon, 1955).

Bundy e colaboradores determinaram experimentalmente pela primeira vez a linha de equilíbrio da transformação grafite em diamante, na região das altas temperaturas (Bundy *et al.*, 1961).

Em 1969, Bundy (Bundy, 1976) estabeleceu que a linha de equilíbrio encontrava-se entre 1,7 GPa para 0 K e 13,0 GPa para 4000 K. Com a evolução da tecnologia e das técnicas de análise, estes valores sofreram muitas correções baseadas na maior precisão da obtenção dos dados experimentais mais precisos (Strong e Hanneman, 1967; Strong e Chrenko, 1971; Kenedy e Kenedy, 1976). Na figura 2.11 estão apresentadas as diversas linhas de equilíbrio determinadas por vários pesquisadores.

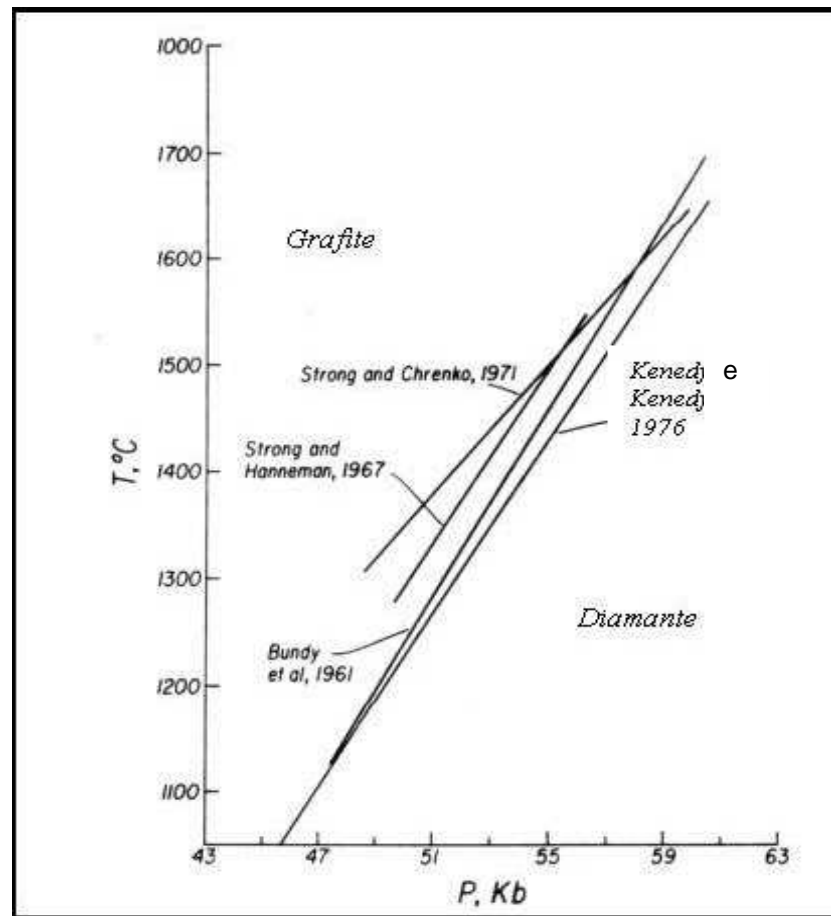


Figura 2.11 - Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante obtidas a partir dos principais dados reportados na literatura (Kenedy e Kenedy, 1976).

Conforme pode ser observado na figura 2.11, especificamente a linha determinada experimentalmente por Kenedy e Kenedy (Kennedy e Kennedy, 1976), no intervalo de temperatura de 1400-1900 K, praticamente coincide com a linha determinada por Bundy.

Particularmente, a linha determinada experimentalmente por Kenedy e Kenedy (Kennedy e Kennedy, 1976), no intervalo de temperatura de 1400-1900 K, praticamente coincide com a linha determinada por Bundy, conforme pode ser observado na figura 2.11.

Pela primeira vez por meio de cálculos os valores das funções termodinâmicas do grafite e diamante para o intervalo de temperaturas entre 300 a 3000 K foram obtidos distintamente da transformação empírica utilizada anteriormente por Andreev e colaboradores (Andreev *et al.*, 1985) e de Mallika e colaboradores (Mallika *et al.*, 1984) nos trabalhos sobre a precisão da linha de equilíbrio. Isto foi viável através da aplicação das dependências teóricas citadas nos

trabalhos de (Jarkov, 1968), Maire (Maire, 1972) e Morgan (Morgan, 1972), como exemplo as descrições das capacidades caloríficas do grafite e do diamante por meio da função de Debye.

A capacidade calorífica específica para o grafite foi calculada através da seguinte relação:

$$C_v^g = 2RD\left(\frac{\theta_g^a}{T}\right) + RD\left(\frac{\theta_g^c}{T}\right) \quad \text{Eq. [2.2]}$$

onde θ_g^a e θ_g^c são, respectivamente, as temperaturas de Debye correspondentes às vibrações no sentido dos eixos a e c (perpendicular ao plano básico da rede do grafite); R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. A função de Debye (Jarkov, 1968) é dada por:

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{3T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} \quad \text{Eq. [2.3]}$$

Para o diamante foi utilizada a seguinte relação:

$$C_v^d = 3RD\left(\frac{\theta_d}{T}\right) \quad \text{Eq. [2.4]}$$

Nos cálculos foram utilizadas as seguintes temperaturas de Debye:

- $\theta_g^a = 2300K$ e $\theta_g^c = 800K$ (Morgan, 1972)
- $\theta_d = 1850K$ (Butchnev *et al.*, 1980)

A posição da linha de equilíbrio explorada tem que ser baseada em aproximações dos parâmetros de pressão, temperatura entre outros e em experimentos (Novikov *et al.*, 1987). Vale ressaltar que todos os cálculos realizados para os gráficos da figura 2.11 foram relativos às propriedades do grafite ideal, não sendo consideradas as variações das propriedades dos diferentes tipos de grafite e nem suas estruturas cristalinas (hexagonal, romboédrica e bernal) que podem e são utilizadas no processo de síntese dos diamantes. Ressalta-se também que a posição e a inclinação da linha de equilíbrio são dependentes do tipo de material carbonáceo utilizado, por exemplo, a temperatura para a transformação do carbono amorfo é maior do que o grafite e este fato pode ser explicado pelo menor grau de ordenação estrutural do carbono amorfo.

Portanto, em função destes fatos afirma-se que não existe uma uniformidade unânime sobre a posição real da linha de equilíbrio, ou melhor, faixa ou zona de

equilíbrio, da transformação grafite em diamante. Assim, o permanente estudo do diagrama de fases do carbono é inerente, pois nele encontram-se as regiões apropriadas para os estágios de nucleação e crescimento dos cristais na síntese de diamante.

2.3 – Os Processos de Síntese do Diamante

A síntese de diamantes pode ser realizada por vários processos (figura 2.12) dentro de um intervalo de pressão que varia na ordem de 102 Pa até 30 GPa (Pierson, 1993).

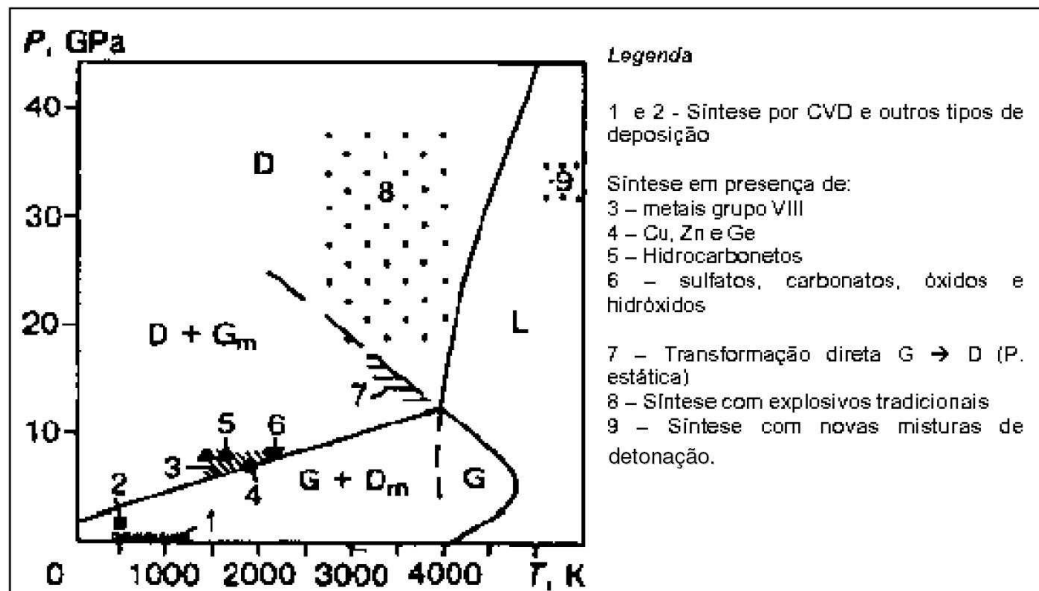


Figura 2.12 – Diagrama de fases do carbono com as regiões características para cada método de síntese (adaptado de Pal'yanov *et al.*, 1997).

Estes processos podem ser basicamente divididos nos termos de regime de pressão (Onodera *et al.*, 1997):

a) síntese de diamantes em baixa pressão, realizada via deposição de hidrocarbonetos gasosos em condições onde o diamante é a fase metaestável (geralmente chamada do método CVD – deposição química a partir da fase vapor);

b) síntese de diamantes em altas pressões, a qual é conduzida dentro do campo de estabilidade termodinâmica do diamante, sendo que os diamantes são formados através da precipitação do carbono a partir de fusões eutéticas no sistema Me-C ou através da transformação direta do grafite em diamante.

A área cuja pressão de trabalho varia entre 3,0 a 4,5 GPa e temperatura entre 1500 a 2000 °C, é caracterizada como intermediária entre a baixa e a alta pressão, (Onodera *et al.*, 1993; Niedblaska, 1987, 1990a, 1990b).

Em termos de classificação, a síntese caracterizada por altas pressões exigidas para a execução do processo de síntese, pode ser ainda dividido em dois grupos: síntese estática e síntese dinâmica.

Na síntese dinâmica a pressão e o calor são obtidos a partir de ondas de choque criadas durante uma explosão, o valor de alta pressão atingido ultrapassa 12 GPa e temperaturas maiores de 2000 °C (Muncke, 1979; Hirai *et al.*, 1995). A síntese de diamantes por ondas de choque tem sido usada pela indústria nos últimos quarenta anos. Este processo tem sido utilizado principalmente para produção de diamantes aplicados na confecção de pastas diamantadas e lixa de polimento (Hirai *et al.*, 1995).

O método tradicional usado para síntese por ondas de choque utiliza como matéria prima uma mistura de pós de grafite e metal, submetendo-os a uma compressão por ondas de choque no intervalo de 50–90 GPa e 750–3500 K.

Este método é empregado a relativamente bastante tempo, entretanto o mecanismo de transição do grafite para o diamante ainda não está bem definido. Portanto, acredita-se que a transição seja martensítica, justificando a rápida transição numa escala de fração de microsegundos (Scandolo *et al.*, 1995).

A síntese estática é realizada com auxílio de dispositivos de alta pressão (DAP) e subdivide-se em síntese direta e síntese catalítica.

Na síntese direta ocorre a transformação direta do grafite em diamante sob pressão em torno de 13 GPa e temperaturas maiores que 3000 °C. Já a síntese catalítica, ocupa a região intermediária entre a baixa e alta pressão (Choudhary e Bellare, 2000). O método catalítico, desenvolvido durante os cinquenta e três anos de produção industrial de diamantes a partir do 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 (Bundy, 1989; Field, 1992).

A descrição detalhada de todos os métodos de síntese de diamante foge ao escopo do presente trabalho. Portanto, somente será apresentado o método de síntese por pressões estáticas na presença de metais solventes-catalisadores, o qual foi empregado para o desenvolvimento desta tese.

2.3.1 – Produção de Diamantes via Baixa Pressão e Alta Temperatura (BPAT)

A síntese de diamante, pelo método CVD, é realizada sob complexas reações químicas e processos físicos. Basicamente uma mistura de gás contendo hidrocarbonetos e hidrogênio é colocada numa câmara em pressões abaixo da atmosférica (reator), passando através de uma região de ativação. A temperatura do substrato pode variar entre 600 e 1000 °C, dependendo principalmente da alta temperatura do gás que atinge sua superfície. Como resultado, obtém-se o crescimento do diamante CVD, grafite e outras formas de carbono não diamante. Entretanto, essas impurezas incorporadas entre os cristais de diamante durante o processo de crescimento e os defeitos geram forças superficiais que provocam tensões que são chamadas de intrínsecas, por serem inerentes ao processo de obtenção do filme de diamante CVD (May, 2000). No estágio de nucleação surgem defeitos durante a coalescência dos grãos, que contribuem significativamente para originar tensões compressivas no filme. Também, a falta de coerência entre os parâmetros de rede da substância que constitui o substrato e os do diamante contribui para a tensão residual (Miyoshi, 2001).

O crescimento de filmes de diamante sobre superfícies de grandes áreas promove tensões no substrato, no filme de diamante e na interface entre eles, comprometendo a qualidade do filme crescido, causando deformações, dificultando a adesão do filme ao substrato e, principalmente, a obtenção de filmes em grandes áreas (Nakamura, 1997). Essas tensões são denominadas de extrínsecas. Devido às altas temperaturas de deposição, de 600 a 1000 °C e à diferença entre os coeficientes de dilatação do substrato e do diamante, grandes tensões residuais surgem durante o resfriamento da amostra.

Uma forma de reduzir a tensão intrínseca, no crescimento de uma amostra, é reduzir a quantidade de grafite e de formas de carbono não diamante que são depositadas junto com o diamante CVD. Para isto, duas maneiras são propostas por Liao (2000):

- Reduzir a porcentagem de metano na mistura gasosa com o hidrogênio, diminuindo ao mesmo tempo a taxa de crescimento.
- O crescimento em etapas de deposição e limpeza da amostra.

2.3.2 – Produção de Diamantes via Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT)

O processo de síntese de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) exige para sua execução equipamentos especiais. Geralmente, para a execução do tratamento de qualquer material em alta pressão é necessário um gerador de força. Para este fim, na tecnologia industrial, são utilizadas prensas hidráulicas especiais.

A força da prensa é aplicada no dispositivo de alta pressão (DAP) e para cada tecnologia de síntese existem DAP específicos. De modo geral, o DAP é capaz de gerar as pressões internas entre 4 e 8 GPa e garantir a manutenção dos parâmetros gerados no meio comprimível.

De acordo com a literatura técnica especializada, o meio comprimível, sob qualquer formato, é denominado “container” ou “cápsula deformável”, dentro da qual é colocada, além de outros componentes, a amostra a ser tratada, ou seja, no caso da síntese esta se constitui pela mistura reativa.

Além da mistura reativa e da cápsula deformável, outros componentes utilizados na síntese de diamantes, tais como, anel de formação da gaxeta e discos de proteção, só podem ser usados somente para um ciclo. Isto significa que, aliada à tecnologia de síntese, existem tecnologias acessórias destinadas à fabricação dos vários componentes.

A figura 2.13 mostra um esquema geral da tecnologia para a obtenção de diamantes sintéticos.

O sucesso do processo de síntese, ou seja, produtividade, qualidade dos diamantes obtidos e custo de produção, depende do tipo de DAP, do volume da câmara de compressão, das particularidades da geração da alta pressão e alta temperatura, bem como da possibilidade de mecanização da sequência de operações necessárias para sua execução (Spain e Paauwe, 1977).

Como já foi mencionado, a síntese estática pode ser direta ou catalítica, sendo a segunda o método utilizado nesta pesquisa.

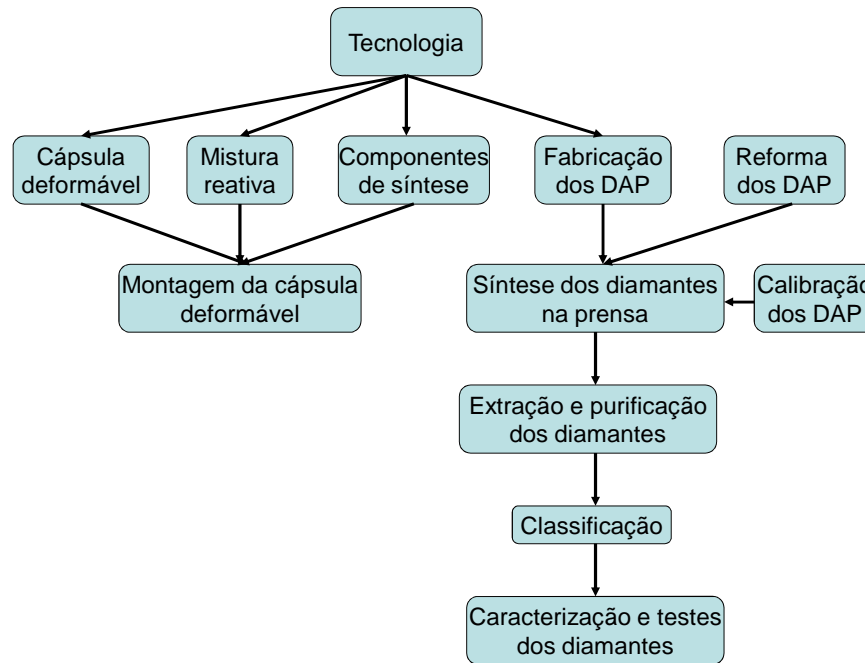


Figura 2.13 – Esquema geral da tecnologia de obtenção de diamantes.

2.3.2.1 - Transição Direta de Fase

Tanto no caso da produção de diamantes por ondas de choque quanto por auxílio do DAP, o grafite é transformado em diamante ($G \rightarrow D$) através da aplicação de alta pressão e alta temperatura. Entretanto, o elevado valor da energia de ativação da transformação direta sólido-sólido, $G \rightarrow D$, implica na necessidade da aplicação de pressões acima de 12 GPa e temperaturas acima de 2000°C para que o processo possa ocorrer em condições de altas pressões estáticas. Neste caso, o grafite, com estrutura hexagonal, é diretamente transformado em diamante com estrutura cúbica (Bundy, 1989).

2.3.2.2 – Transição Catalítica

A utilização de solventes-catalisadores permite que se produza diamante em condições menos severas do que aquelas necessárias para a síntese direta, denominando-se síntese catalítica do diamante (Field, 1979; Field, 1992; Bundy, 1989). O uso dos solventes-catalisadores promove a redução da energia de ativação da reação de transformação do grafite em diamante.

2.3.2.2.1 – O Mecanismo da Transição Catalítica

Embora existam muitas discussões (Wentorf, 1965; Kasatochkin, 1971; Kasatochkin *et al.*, 1974; Fedoseev, 1978; Iwashita e Inagaki, 1993; Choi, 1998, Pavel, 1998, Skury, 2001), o mecanismo de transformação dos materiais gráfiticos em diamante na presença de metais solventes-catalisadores na região de estabilidade termodinâmica do diamante, ainda é questionável.

O mecanismo geralmente aceito para a formação do diamante consiste da dissolução do carbono no metal solvente, promovendo supersaturação do carbono em relação ao diamante, mas insaturação ao grafite com subsequente precipitação do diamante em condições específicas de pressão e temperatura. Supõe-se que a velocidade real deste 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, denominadas por “complexos atômicos” (Skury, 2000). Estes complexos seriam constituídos por “unidades de construção”, apresentando dimensões específicas e formadas por um certo número de átomos de carbono.

Neste modelo proposto, considera-se que o estágio inicial do processo de síntese é constituído pela dissolução do grafite. À medida que o grafite vai se dissolvendo na região próxima à interface sólido/líquido, na solução podem ser encontrados átomos de carbono isolados, grupos de átomos e os complexos atômicos. A presença destes constituintes na solução é determinada por uma série de fatores. Entre eles destacam-se a estrutura inicial do grafite, as propriedades do metal e a variação do potencial de contato entre as duas fases (grafite/metal líquido) (Fedoseev *et al.*, 1984).

O processo de crescimento é naturalmente influenciado pela molhabilidade do grafite pelo metal solvente e também pelos efeitos de capilaridade que surgem em função das condições de altas pressões e altas temperaturas (Fedoseev, 1978). Conforme já mencionado, o processo de síntese é afetado pelo tipo de grafite utilizado como fonte de carbono. Experimentos na formação de cristais, a partir de distintos tipos de grafite, têm revelado que defeitos estruturais, como poros, trincas, produzem defeitos nos diamantes sintetizados.

Os complexos atômicos são capazes de se moverem entre os grãos e dentro das microtrincas e poros que são formados na proporção em que o grafite vai sendo

dissolvido, promovendo assim a destruição do material na região próxima à interface sólido/líquido. De acordo com alguns pesquisadores (Prikna *et al.*, 1970; Shipkov 1979), esta região é constituída por uma mistura de pequenos cristalitos de grafite, carbeto e fase metálica. Para parâmetros específicos de pressão e temperatura, os cristalitos de grafite, presentes na solução, podem transformar-se em núcleos do diamante (Malika *et al.*, 1984; Novikov *et al.*, 1984).

A dissolução do grafite promove a formação de partículas com dimensões específicas para os complexos atômicos, os quais são capazes de se unir ao núcleo crítico do diamante, formando-se assim as “unidades de construção” do cristal em crescimento. Os complexos atômicos movimentam-se de tal forma que o momento da sua união com o cristal em crescimento ocorre em condições mínimas de energia superficial. Portanto, este processo será governado não somente pela diferença dos estados de energia dos complexos, mas também pela barreira energética no caminho da transformação, conforme mostra figura 2.14.

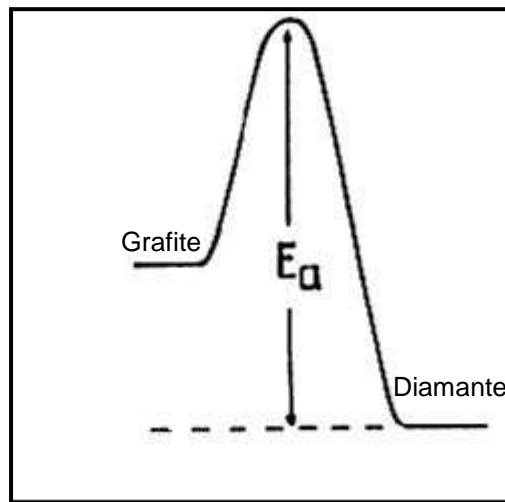


Figura 2.14 – Modelo da barreira energética para a transformação grafite → diamante.

A ocupação preferencial das posições de energia mínima pelo elevado fluxo de complexos, pode não ser possível. Esta provavelmente deve ser a causa do aparecimento dos defeitos superficiais nos cristais (Kanda *et al.*, 1984).

Segundo Fedoseev *et al.*, (1984) o trabalho para transição grafite → diamante, pode ser calculado pela equação:

$$U = \frac{4}{3} \pi R_{\alpha}^3 \frac{\Delta\mu}{V_{\alpha}} + 4\pi (R_{\alpha}^2 \sigma_{\alpha} - R_{\beta}^2 \sigma_{\beta}) \quad \text{Eq. [2.5]}$$

Onde:

R_{α} : raio da partícula do diamante;

R_{β} : raio da partícula do grafite;

$\Delta\mu$: variação do potencial químico do grafite e diamante;

V_{α} : volume atômico do diamante;

σ_{α} : energia superficial do diamante;

σ_{β} : energia superficial do grafite.

Andreev e colaboradores (1985) avaliando o trabalho necessário para superar a barreira energética sob os parâmetros 5-6 GPa e 1250–1400 °C relativos à síntese catalítica encontrou o valor no intervalo 84–126 KJ/mol. Esta quantidade de energia é muito pequena para a ruptura das ligações σ , mediante a energia da ligação σ na rede cristalina do grafite apresentar valores entre 418,7 e 460,6 KJ/mol (Fedoseev *et al.*, 1981).

A diferença entre os potenciais químicos do grafite e do diamante ($\Delta\mu$) é a força motriz que promove a mudança da estrutura cristalina do grafite em diamante e o crescimento dos cristais será determinado pela diferentes solubilidades do grafite e do diamante na fusão metálica. Vale ressaltar que somente através desta diferença é difícil de se explicar o valor real da velocidade do processo de cristalização, ou seja, do crescimento da nova fase (diamante).

Portanto, para a transformação grafite→diamante, é necessária uma quantidade adicional de energia que será supostamente fornecida pela suposição de que no momento da junção do complexo atômico com o núcleo crítico do diamante ocorre liberação de energia. A junção resultaria na diminuição da energia superficial das duas fases no sistema formado, figura 2.15, ou seja, a área de contato torna-se menor do que a área individual das duas partículas (complexo e núcleo) (Skury, 2001).

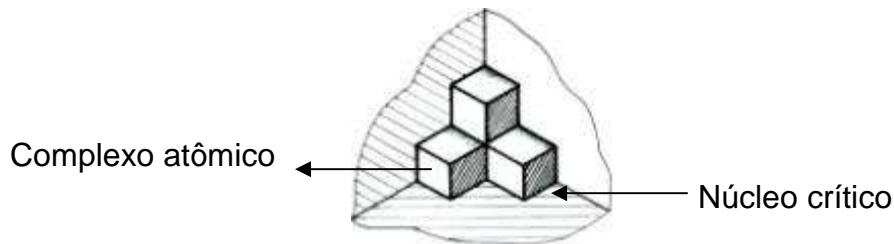


Figura 2.15 - Vista esquemática da junção do complexo atômico e o núcleo crítico.

Assim, a energia liberada pode ser expressa por $\alpha\Delta A$, onde α representa o valor da energia superficial entre as duas fases e ΔA é a área de contato entre o complexo atômico e o núcleo crítico. Segundo Kurdyumov (1994) o valor médio para α é 2 J/mol.

Essa energia é liberada em um curto espaço de tempo, porém suficiente para a transformação da estrutura do complexo atômico na estrutura do diamante. O momento da reconstrução da rede do complexo atômico coincide com o instante da sua junção ao núcleo crítico do diamante.

O posterior crescimento do cristal ocorrerá então por conta da junção uniforme de outros complexos às faces do cristal em crescimento. Isto seria possível tendo-se em vista a influência dos dipolos elétricos existentes, que podem orientar os complexos na solução, ligando-os uns aos outros.

Portanto, deste ponto de vista, pode-se afirmar que não há rompimento das ligações σ , ou seja, os planos basais do complexo, onde os átomos estão rigidamente ligados uns aos outros, aproximam-se do núcleo (ou cristal em crescimento) na direção do eixo cristalográfico c até que a distância entre eles iguala-se ao parâmetro de rede do diamante, promovendo assim a transformação $G \rightarrow D$.

Nesse caso, não existe a necessidade do rompimento das ligações σ , ocorre somente um pequeno deslocamento dos átomos de carbono, para cima e para baixo dos planos basais. Estes deslocamentos são causados pela aplicação da pressão e pela interação com os átomos do metal catalisador.

O crescimento do cristal de diamante a partir de complexos atômicos pode ser experimentalmente justificado tendo-se em vista a construção do tipo mosaico/bloco encontrada em diamantes sintéticos e sob a forma de drusas, bem como em alguns diamantes naturais.

A união do complexo atômico ao núcleo de diamante, de dimensões pré-críticas, conforme mecanismo proposto por Skury (2001) resulta na formação do núcleo crítico. Assim, o crescimento posterior do cristal ocorre mediante à junção uniforme de outros complexos à sua superfície.

Para a determinação aproximada das dimensões do complexo atômico, é suposto que a energia necessária para a formação do cristal de diamante é igual tanto para a transformação direta quanto para a transformação catalítica e estima-se pela equação:

$$P_1 \cdot \Delta V = P \cdot \Delta V + \alpha \cdot \Delta A \quad \text{Eq. [2.6]}$$

Onde:

P_1 : pressão requerida para a transformação direta do grafite em diamante;

ΔV : diminuição de volume sofrida pelo complexo durante a compressão estática;

P : pressão característica para a transformação catalítica;

α : valor da energia superficial entre o complexo atômico e o núcleo crítico;

ΔA : área de contato do complexo atômico e o núcleo crítico.

Para a simplificação dos cálculos, admite-se que o complexo atômico possui forma esférica de raio R . Resolvendo a equação acima para as condições: $P_1 = 13$ GPa; $P = 5$ GPa; $\alpha = 2$ J/mol; $\Delta A = 0,5A$ (A é a área inicial do complexo atômico) e $\Delta V = 0,05V$ (V é o volume inicial do complexo atômico), encontra-se $R = 75$ Å (Skury, 2001). De acordo com dados experimentais (Fedoseev *et al.*, 1984), na solução formada pelo carbono no metal líquido as partículas atingem tamanhos entre 90 e 100 Å. Considerando-se as aproximações feitas e a utilização de um valor médio para α , pode-se dizer que as dimensões encontradas no estudo de Skury (2001) concordam com os dados experimentais existentes.

2.3.2.2.2 – Os Solventes-Catalisadores

O processo de nucleação dos cristais pode ser entendido com base em hipóteses relativas à natureza da transformação de materiais carbonáceos em diamante na presença de substâncias ativas, isto é, dos solventes-catalisadores.

Uma primeira hipótese considera que a substância ativa é apenas um metal solvente, não exercendo, portanto, qualquer influência. Deste modo, a superação da barreira energética da reação de transformação grafite \rightarrow diamante ($G \rightarrow D$) está relacionada a um processo de atomização resultante da dissolução do carbono na fusão metálica, não levando em conta interações atômicas. Em contrapartida, esta hipótese não é forte, uma vez que nem todos os metais são solventes do carbono e atuam como substâncias ativas na transformação do grafite \rightarrow diamante (Novikov e Shulzenko, 1990).

Uma segunda hipótese considera que a substância ativa atua, simultaneamente, como solvente e catalisador. Neste caso, as propriedades catalíticas são observadas sob diferentes pontos de vista. Alguns pesquisadores consideram o efeito catalítico como resultado da diminuição da energia superficial na interface diamante/metálico (Fedoseev *et al.*, 1984; Wang *et al.*, 1996). Outros já consideram que certas substâncias possuem atividade catalítica quando o carbono, na fusão metálica, encontra-se sob a forma de íons positivos (Wentorf, 1965).

Com relação à segunda hipótese citada sobre a síntese catalítica, pode-se dizer que, a ação da substância ativa como catalisador ocorre da seguinte forma: os átomos do catalisador metálico, na fusão metálica, devido à alta pressão, interagem com os átomos de carbono do plano basal do grafite, figura 2.16 (a), produzindo pequenos deslocamentos dos mesmos para cima e para baixo, figura 2.16 (b), constituindo o elemento estrutural do diamante (Wang *et al.*, 1996).

Existe ainda uma terceira hipótese segundo a qual a função dos catalisadores, durante a transformação grafite \rightarrow diamante na fusão do sistema “solvente/catalisador metálico-carbono”, consiste na formação de carbeto metaestáveis, os quais seriam compostos intermediários que ao longo do processo sofrem decomposição, permitindo assim a formação dos diamantes (Kanda, 1994; Zhaoyin *et al.*, 1994).

O crescimento do cristal de diamante a partir de complexos atômicos pode ser experimentalmente justificado tendo-se em vista a construção do tipo mosaico/bloco encontrada em diamantes sintéticos. Portanto, de acordo com o mecanismo proposto, a união do complexo ao núcleo de diamante, de dimensões pré-críticas, resulta na formação de um núcleo crítico. Assim, o crescimento posterior do cristal ocorre devido à junção uniforme de outros complexos à sua superfície (Skury, 2001).

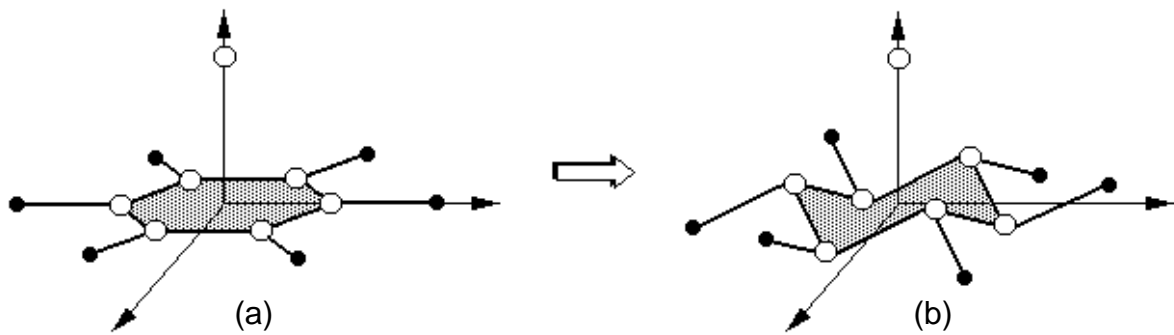


Figura 2.16 - Esquema da transformação do plano basal do grafite (a) no elemento estrutural da célula unitária do diamante (b) (adaptado de Wang *et al.*, 1996).

Por longo tempo os materiais utilizados como catalisadores foram limitados a elementos específicos, principalmente ferro e níquel (Kanda, 1994).

2.3.2.2.3 - Síntese em Presença de Solventes-Catalisadores

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

No método de síntese catalítica, os diamantes são obtidos na região de estabilidade termodinâmica do diamante, limitada pela temperatura eutética ou peritética do sistema “Metal – Carbono” (Me – C) e a temperatura de transição de fase do grafite em diamante, ambas dependentes do grau de perfeição da estrutura do material carbonáceo (Wedlake, 1979; Sung, 2000).

Metais de transição do grupo VIII da tabela periódica, assim como as ligas destes elementos, têm sido utilizados com esse objetivo. 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, 2000).

Em geral, os catalisadores metálicos podem ser classificados em dois grupos (Wedlake, 1979):

- (a) metais formadores de carbetos;
- (b) metais não formadores carbetos.

Os catalisadores do grupo (a) formam carbetos, enquanto que os catalisadores do grupo (b) formam um sistema eutético puro com o carbono (Pavel *et al.*, 1993).

Kanda (1994) apresentou um fator relacionando a formação de carbetos pelos solventes-catalisadores e a temperatura de síntese. Entre os formadores de carbetos, estão o Cr, Mn, Fe e Mg. O Ni e Pt são formadores de um sistema eutético. Os catalisadores formadores de carbetos tornam-se efetivos em temperaturas superiores à de fusão, porém os formadores de sistema eutéticos agem no instante da fusão.

A figura 2.17 mostra as temperaturas características da solução de alguns metais com o grafite e a temperatura mínima de síntese catalítica nos sistemas correspondentes (sistema catalisador-grafite).

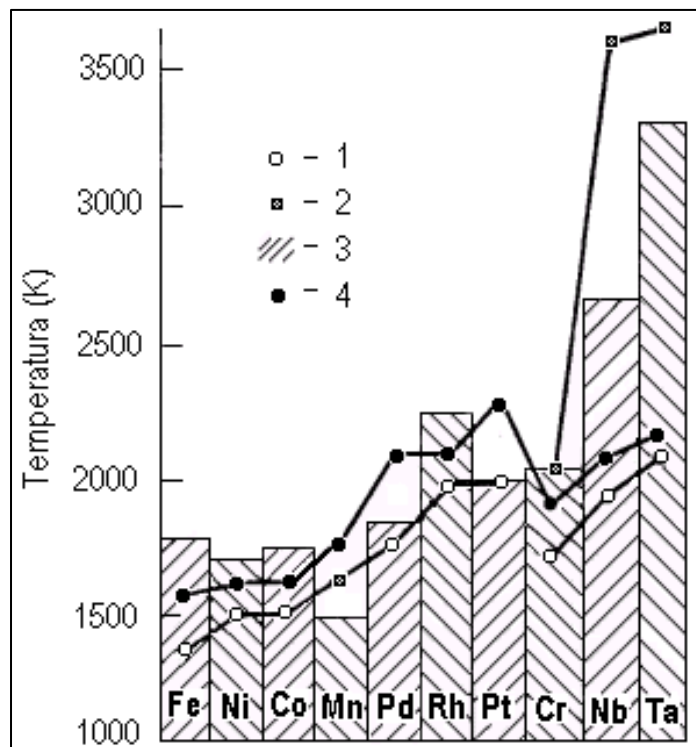


Figura 2.17 - Temperaturas características da solução de alguns metais com o grafite: 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes (adaptado de Skury, 2002).

Observa-se que o Fe, Ni, Co e Mn são metais catalisadores que têm temperaturas mínimas de fusão e que seus sistemas correspondentes (eutética estável) permitem a síntese catalítica sob temperaturas relativamente mais baixas. Dentre estes metais, destaca-se que 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 figura 2.18, a realização do processo de síntese catalítica com os menores parâmetros de pressão e temperatura (P,T).

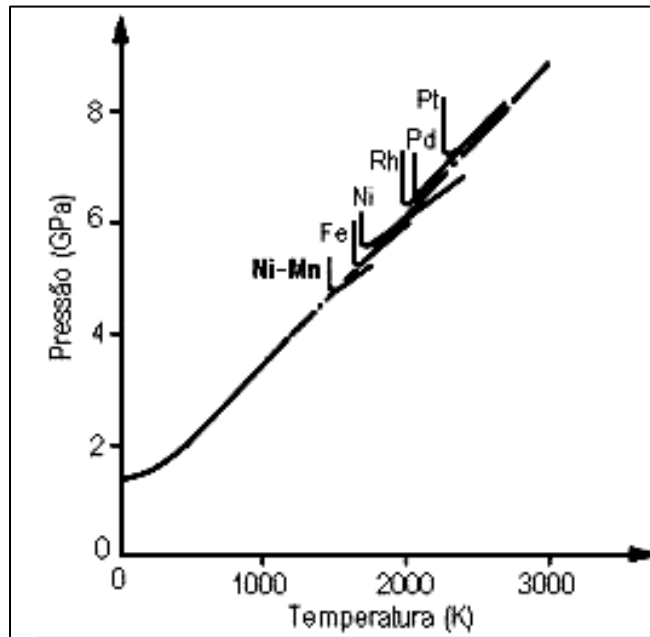


Figura 2.18 - Respectivas regiões do diagrama de fase do carbono em que alguns catalisadores metálicos favorecem a síntese (adaptado de Bovenkerk *et al.*, 1959).

Mesmo na presença de pressões e temperaturas suficientes à síntese de diamantes, somente ocorrerá nucleação seguida de cristalização, se o catalisador fundir (exceto para o Ta, que não precisa fundir para ser efetivo) (Mantel, 1968).

A solubilidade do carbono na fusão metálica é determinada pelo tipo de catalisador/solvente. Segundo Sung (1997), a solubilidade varia inversamente com a energia de transformação grafite → diamante, a qual, por sua vez, sendo minimizada, favorecerá o processo de síntese de diamantes. O tipo de catalisador influencia sensivelmente no processo de síntese de modo que quanto maior a molhabilidade do grafite, a qual é influenciada pela energia superficial, pelo catalisador metálico, maior será o grau de transformação grafite → diamante (Naidich *et al.*, 1981).

Com relação à estrutura do material carbonáceo utilizado como fonte de

carbono para o processo de síntese, já é bem conhecido que este possui diferentes probabilidades para produção de diamantes (Skury, 2001).

Wentorf (1965) concluiu que, para os mesmos parâmetros de síntese, o rendimento do processo utilizando grafite natural foi significativamente superior em relação ao grafite espectral (grafite artificialmente obtido com elevada ordenação hexagonal).

Um outro fator notado por Wentorf foi que a energia de ativação para a transformação de fase para estes dois tipos de grafite era a mesma. Kasatotchin e seus colaboradores (1971) determinaram que existe uma dependência entre o grau de transformação do grafite em diamante e a natureza do material inicial. Eles estabeleceram que a possibilidade para formação dos diamantes depende da capacidade dos materiais carbonáceos serem grafitados e recristalizados.

Prikna e colaboradores (1970) apresentaram dados relativos aos parâmetros estruturais de vários tipos de grafites utilizados na produção de diamantes. Foi observado que um grafite possuindo um maior grau de ordenação estrutural promove a obtenção de cristais maiores e menos defeituosos, devido à baixa formação de centros de nucleação.

Já para o caso de um grafite possuindo menor grau de ordenação estrutural, este promove a obtenção de cristais menores, porém com maiores defeitos apresentando maior quantidade formada de centros de nucleação durante o processo. Isto permite dizer que a formação dos diamantes depende do seu mecanismo de síntese.

A solubilidade do carbono na fusão metálica, sob pressão constante, torna-se função da temperatura do processo. Na figura 2.19, a linha CA representa a solubilidade do 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 e a mesma resulta do aumento, em relação ao diamante, da solubilidade do grafite (Strong e Hanneman, 1967).

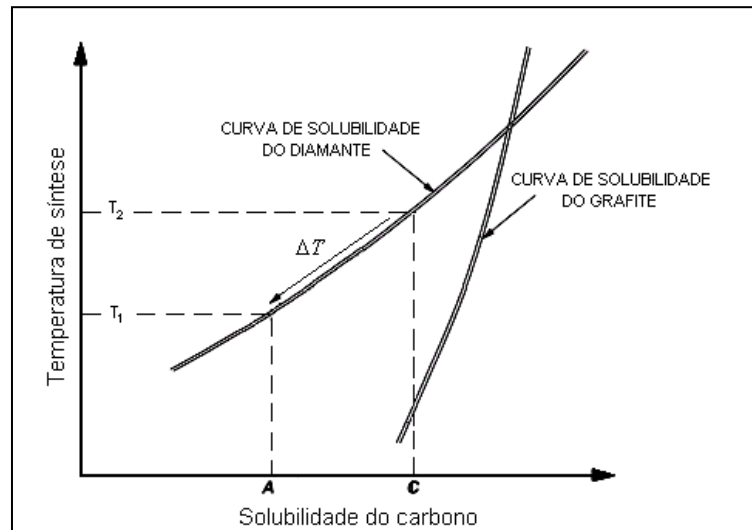


Figura 2.19 - Solubilidade do carbono (grafite e diamante) na fusão metálica em termos da temperatura de síntese, sob pressão constante (Burns *et al.*, 1999).

2.4 – O Diagrama de Equilíbrio dos Sistemas Me-C e Me₁-Me₂-C

A construção de diagramas de estado no sistema Me-C são reportados em muitos trabalhos (Strong e Chrenko, 1971; Shtrenberg *et al.*, 1974; Shtrenberg *et al.*, 1975). O equilíbrio diamante – grafite – carbono líquido no sistema Me – C é um ponto peritético importante para o processo de síntese, pois mostra o limite superior para a região de estabilidade do diamante. O limite inferior da temperatura é delineado pelo ponto eutético ou peritético entre diamante e a fase metálica (no caso do níquel) ou carbeto metálico (para o ferro) (Shterenberg *et al.*, 1975; Caveney, 1992).

Os sistemas binários Me-C, entretanto, na prática industrial, raramente são aplicados. Este fato está conjugado com os parâmetros de pressão e temperatura utilizados no emprego do sistema Me₁-Me₂-C que viabiliza a síntese de diamantes com parâmetros de pressão e temperatura menos severos, além de fornecerem um aumento d vida útil dos dispositivos de alta pressão (DAP), bem como a diversificação e qualidade dos diamantes obtidos.

Os metais de transição são comumente utilizados no processo de crescimento dos cristais de diamantes, por exemplo, Fe, Co, Ni e Mn. Seis sistemas ternários são conhecidos com estes metais: Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Ni-Mn-C, Mn-Co-C, Co-Ni-C e Fe-Mn-C.

Os sistemas ternários Me_1 - Me_2 -C, possuem ponto eutético triplo. Para Me_1 é utilizado um metal formador de carbetos, normalmente Fe ou Mn, e para Me_2 um metal que não forme carbetos estáveis no intervalo das pressões de trabalho, Ni ou Co, por exemplo. Entretanto, existem poucos dados reportados sobre a influência da pressão sobre os diagramas ternários (Strong e Chrenko, 1971; Muncke, 1979; Pavel *et al.*, 1993).

Os baixos parâmetros de síntese (pressão e temperatura) e a elevada solubilidade do carbono na fusão metálica são as condições referenciais para o sistema de crescimento dos cristais. Assim, para uma dada pressão, a temperatura na qual ocorre a fase líquida deve ser inferior do que a temperatura correspondente à linha de equilíbrio grafite-diamante (Turkevich *et al.*, 1995).

A seguir será mostrada uma breve análise dos sistemas binário Zn-C e ternário Ni-Mn-C, considerando que para o desenvolvimento desta tese foi utilizada a liga Ni-Mn e o solvente-catalisador Zn.

2.4.1 – O Sistema Zn-C

O diagrama de fases para o sistema Zn-C proposto por Turkevich (2002), figura 2.20, elucida a formação de fases líquidas entre o grafite e o zinco, porém não identifica as fases formadas entre estes componentes.

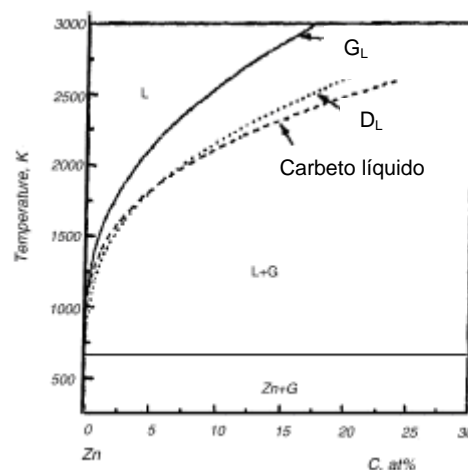


Figura 2.20 – Diagrama de fases Zn-C calculado por Turkevich (2002).

O diagrama calculado por Hämäläinen (2004), mostra uma pequena solubilidade de carbono com o zinco líquido em ebulição, entretanto não foi possível

a determinação do carbono dissolvido no zinco com precisão. Estes últimos ressaltaram que Frad (1963) produziu o carbeto de zinco (ZnC_2) por reações químicas, porém sendo metaestável.

Em pesquisas sobre a interação entre o carbono e zinco sob altas temperaturas Lyakishev (1996) mostrou que a solubilidade do zinco a 8 GPa varia de 2 a 5% em massa e Shulzhenko constatou que o carbeto de zinco (ZnC_2) forma-se a pressões em torno de 8 GPa e temperaturas entre 2100 a 2300 K e este se dispõe em cristais deformados (Shulzhenko *et al.*, 1999).

2.4.2 – O Sistema Ni-Mn-C

Os equilíbrios de fase para o sistema Ni-Mn-C foram estudados experimentalmente por vários pesquisadores (Prikha *et al.*, 1975; Butylenko e Ignatieva, 1977; Turkevich *et al.*, 1995), que verificaram quando a pressão aumenta, somente as temperaturas de fusão das ligas pesquisadas é que são alteradas e que ocorre um aumento da solubilidade do carbono na fusão. Na figura 2.21 está apresentado o diagrama com corte politérmico para o sistema Ni-Mn-C para pressão de 4,7 GPa.

Concernente com os cálculos, em pressões acima de 4 GPa, o equilíbrio eutético ($L \Leftrightarrow Mn_7C_3 + C$) ocorre a 1760 K e em altas pressões o tipo de fusão do carbeto Mn_7C_3 muda de incongruente ($L + C \Leftrightarrow Mn_7C_3$) para congruente. A elevada pressão causa um aumento na solubilidade do níquel no Mn_7C_3 , resultando na elevação do campo de cristalização do Mn_7C_3 . A temperatura de equilíbrio peritético eleva-se para 1620 K sob pressão acima de 6 GPa. O equilíbrio diamante líquido existe entre 1420-1510K (Turkevich *et al.*, 1995).

A síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C já foi reportada numa quantidade apreciável de artigos publicados. No diagrama P x T, figura 2.22, estão plotados diversos pontos experimentais para síntese e os respectivos parâmetros citados na literatura estão listados na tabela 2.2.

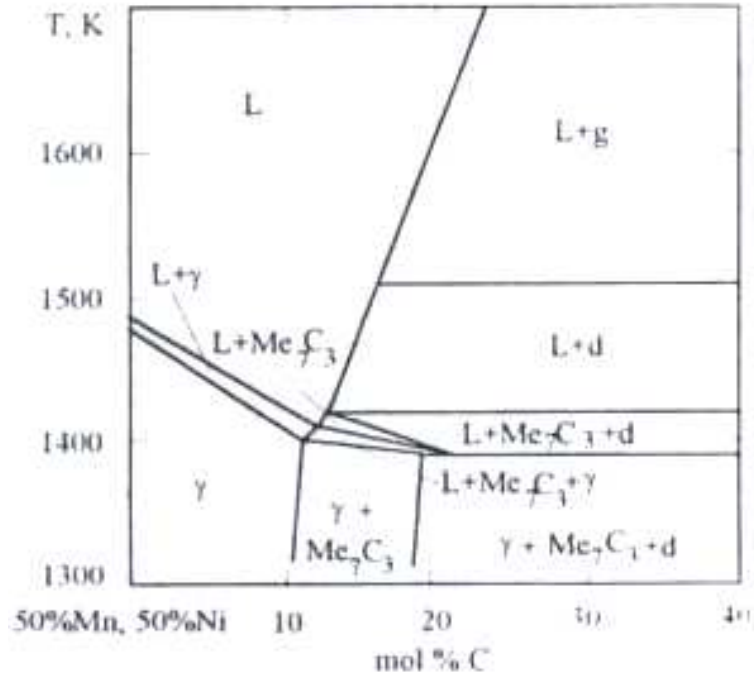


Figura 2.21 – Seção politérmica: 50%mol Mn, 50%mol Ni para diagrama de fusão Ni-Mn-C em 4,7 GPa (Turkevich *et al.*, 1995).

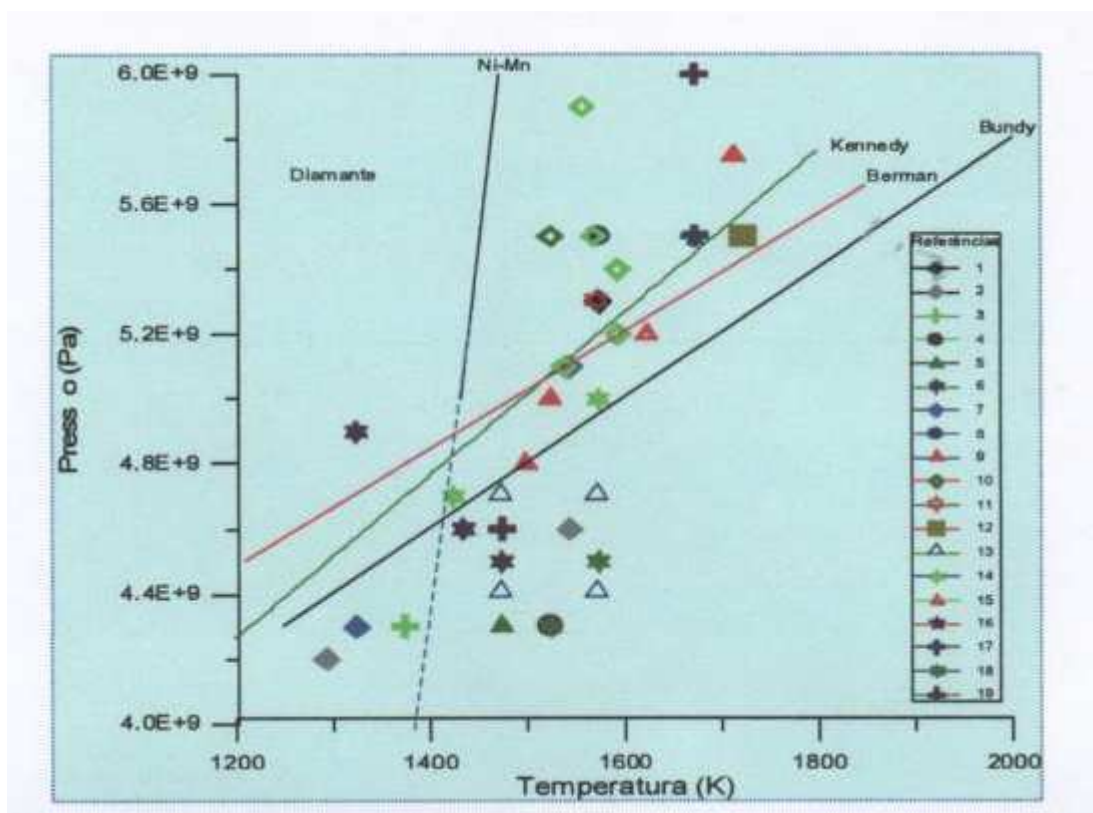


Figura 2.22 – Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais para síntese de diamantes (Skury, 2001).

Tabela 2.2 – Parâmetros de síntese para o sistema Ni-Mn-C reportados na literatura.

Legenda	Referência	Legenda	Referência
1	(Norton, 1978)	11	(Fedoseev, 1978)
2	(Litvin, 1968)	12	(Yazu, 1985)
3	(Bogatyreva, 1978)	13	(Skury, 2000a)
4	(Kotcherginsky, 1983)	14	(Skury, 2000b)
5	(Fedoseev, 1979)	15	(Siqing, 1996)
6	(Prikna, 1975)	16	(Shuda, 1986)
7	(Bezrukov, 1976)	17	(Samoilovich, 1983)
8	(Ivakhmenko, 1989)	18	(Skury, 2001)
9	(Cannon, 1971)	19	(Kindlein, 1999)
10	(Korolev, 1976)		

No diagrama foram traçadas as linhas de equilíbrio de Berman e Simon, Kennedy e Kennedy e, a mais recente, de Bundy. Dentre estas três, a de Kennedy e Kennedy é a mais citada (1994).

Na figura 2.22, vinte e um dos pontos estão abaixo da linha de Kennedy e Kennedy e nove estão acima. Realizando-se uma comparação com a linha de Bundy, a distribuição é uniforme. Pela teoria a localização de todos os pontos deveria ser acima da linha de equilíbrio. Entretanto, uma grande parte dos experimentos foi realizada com sucesso em condições onde o grafite é a fase estável, ou seja, abaixo da linha de equilíbrio.

Observa-se também que abaixo da linha de fusão da liga Ni-Mn encontram-se alguns destes pontos. Esta divergência pode provavelmente estar relacionada com os gradientes de temperatura e de pressão e com o controle errado destes parâmetros ou com a imprecisão durante as etapas de calibração dos dispositivos de alta pressão ou ainda com as condições não estáveis na câmara de compressão (Bezrukov, 1976).

A influência do grafite utilizado como fonte de carbono para formação dos diamantes no processo de síntese seria outra explicação plausível para esta situação. Na maior parte dos trabalhos analisados não é citada a produtividade do processo, sendo somente observada a presença dos diamantes a partir da síntese com os parâmetros já citados.

Observa-se ainda a diferença na posição da linha de equilíbrio determinada por diversos pesquisadores, a qual permite que se conclua que não existe nenhuma evidência para a localização exata da linha de equilíbrio. Isto pode ser explicado em função de que os cálculos teóricos para a determinação da linha de equilíbrio grafite/diamante foram fundamentados nas propriedades do grafite ideal, enquanto que na realidade os processos de síntese são executados a partir de grafites de propriedades variáveis.

Portanto, a posição da linha de equilíbrio grafite/diamante pode-se supor que apresenta caráter flutuante e, por razões práticas, não pode ser considerada constante. Assim, conforme já foi mencionado, seria mais lógico falar-se de “faixa” de equilíbrio.

Nota-se também que a supersaturação do carbono em relação ao diamante e, conseqüentemente a velocidade do processo, é determinada tanto pelos parâmetros da pressão e temperatura quanto pelas correlações entre elas e que existe uma significativa influência das ligas/solventes sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamantes.

2.5 – Nucleação e Crescimento do Diamante sob APAT

O grande interesse e a dedicação ao estudo na área de nucleação e crescimento foi impulsionada após o primeiro sucesso alcançado na síntese de diamantes com condições termobáricas estritamente limitadas e somente assim, são obtidos cristais de diamante com morfologia compatível para aplicação industrial. Assim, a síntese de diamantes, realizadas em alta pressão e alta temperatura, requer um ajuste cuidadoso dos parâmetros de síntese, mantendo-os sempre próximos à linha de equilíbrio (Shulshenko *et al.*, 1992).

Diversas propriedades dos diamantes, tais como condutividade térmica e resistência mecânica, são dependentes da perfeição da estrutura do monocristal, a qual é governada pelas condições de cristalização, bem como pela cinética de crescimento do processo (Novikov *et al.*, 1991).

2.5.1 – Nucleação

O processo de nucleação é a formação de núcleos de uma fase durante uma transformação polimórfica, sendo o primeiro estágio antes do crescimento do cristal e pode ser homogênea ou heterogênea.

2.5.1.1 – Nucleação Homogênea e Heterogênea

A nucleação homogênea, segundo a teoria clássica de nucleação, ocorre quando a energia livre disponível para a formação do núcleo é a mesma em todo volume da fase reagente e a probabilidade de formação de núcleos é a mesma em todo volume da reação. A taxa de formação de núcleos pode ser calculada a partir da energia livre de formação dos núcleos e os mesmos são formados exclusivamente do carbono a partir da solução supersaturada de Me-C (Fedosayev *et al.*, 1984).

Sendo os materiais sólidos quase sempre estruturalmente não homogêneos, a energia livre de formação de um núcleo é distinta nos diferentes pontos do volume de reação. Os núcleos aparecem preferencialmente nos pontos onde a energia livre de formação. Tais processos de nucleação são considerados heterogêneos e resulta do crescimento do cristal em um corpo estranho ou semente, o qual pode ser um diamante colocado na zona de reação (Caveney, 1992).

Defeitos estruturais presentes no grafite, tais como superfícies de partículas estranhas, discordâncias ou lacunas, constituem sítios de alta energia, os quais são capazes de induzir uma nucleação preferencial (Fedoseev *et al.*, 1984).

Alguns autores afirmam que, devido à baixa velocidade do processo de nucleação, os cristais não podem nuclear conforme previsto pela nucleação homogênea. Além disso, sabe-se que o diamante possui alto valor de energia superficial (de 3 a 10 Jm⁻²). Durante a cristalização em APAT no sistema Me-C, em condições próximas da linha de equilíbrio grafite-diamante o trabalho necessário para a formação de um núcleo de raio crítico é extremamente elevado e a probabilidade para a nucleação homogênea é muito pequena (Burns *et al.*, 1999).

A diferença entre os potenciais químicos entre o grafite e diamante é o fator termodinâmico que funciona como estímulo para a transformação G→D e o valor desta diferença dependem dos parâmetros termodinâmicos (P, T) do processo.

O limiar energético relacionado com a transição grafite à diamante, ou seja, da formação dos “núcleos críticos” (processo de nucleação), reduz significativamente quando o processo de cristalização do carbono ocorre em solução de metais fundidos (Strong e Hanneman, 1967). Mas, nem todos os metais, capazes de dissolver o carbono, podem auxiliar o processo de transformação G→D (Wentorf, 1974, Bundy, 1976).

Sendo as taxas de nucleação dependentes tanto da pressão quanto da temperatura, reduzindo-se o grau de supersaturação em um dado valor de pressão, o número de centros de cristalização sofrerá também um decréscimo (Shulzhenko *et al.*, 1992).

Quando o solvente-catalisador metálico se funde, ocorre o molhamento da superfície do 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).

A solubilidade do carbono na fusão metálica depende da temperatura do processo e o grau de supersaturação do mesmo, representando a força motriz para a nucleação dos cristais de diamante (Strong e Hanneman, 1967).

Em uma solução supersaturada, sob pressão constante, com o aumento de temperatura (redução do grau de supersaturação), isto é, com o deslocamento dos parâmetros Pressão – Temperatura (P-T) a partir da linha de fusão do catalisador metálico em direção à linha de equilíbrio grafite-diamante, a força motriz do processo de nucleação diminui, provocando o aumento do tamanho máximo do núcleo de diamante.

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

2.5.1.2 – Formação dos Núcleos de Diamante

A equação abaixo expressa a variação da energia livre ΔG no líquido para formação de um núcleo esférico de raio r através do mecanismo de nucleação homogênea (Poliakov *et al.*, 1990).

$$\Delta G \cong -\Delta\mu \cdot \rho + \sigma_{l-s} r^2 \quad \text{Eq. [2.7]}$$

Onde:

ΔG : variação de energia livre;

$\Delta\mu$: variação do potencial químico;

ρ : massa específica;

r : raio;

σ_{l-s} : energia superficial entre o cristal e o líquido metálico.

A variação do potencial químico pode ser determinado como:

$$\Delta\mu = -\int_{P_1}^{P_2} (V_\alpha - V_\beta) dP \quad \text{Eq. [2.8]}$$

Onde:

$\Delta\mu$: variação nos potenciais químicos entre diamante e grafite;

V_α : volume molar do diamante;

V_β : volume molar do grafite;

P_1 : pressão correspondente à paridade de potenciais químicos do diamante e grafite à uma dada temperatura e estimada pela equação de equilíbrio de fase diamante – grafite ($P_1 = A + BT$, com $T \geq 1200$ K).

P_2 : pressão aplicada no sistema.

Fazendo $\frac{\delta\Delta G}{\delta r_c} = 0$, o raio crítico pode ser calculado pela equação:

$$r_c \cong \frac{\sigma_{l-s}}{\rho\Delta\mu} \quad \text{Eq. [2.9]}$$

Para uma pressão de 6 GPa, obtém-se: $\sigma_l^D = 2,7 \text{ J/m}^2$ e $\Delta\mu = 1,9 \text{ KJ/mol}$.

Substituindo estes valores na fórmula do raio crítico, tem-se: $r_c = 10 \text{ nm}$.

Portanto, com um valor elevado para o r_c , a probabilidade de formação de núcleos de diamante a partir do mecanismo de nucleação homogênea é praticamente nula. Para elevar esta probabilidade, faz-se necessário elevar a pressão do processo, porém não sendo recomendado.

O trabalho para formação de um núcleo esférico na nucleação homogênea e heterogênea é dado pelas equações (Fedosayev *et al.*, 1984):

$$U_{\text{hom}} = \frac{16\pi\sigma^3 h^6}{3(\Delta\mu)^2} \quad \text{e} \quad U_{\text{het}} = -\frac{\pi\sigma^2 h^4}{\Delta\mu} \quad \text{Eq. [2.10]}$$

Onde:

σ : energia de superfície da interface diamante metal;

h^3 : volume de um átomo na rede do diamante;

$\Delta\mu$: variação nos potenciais químicos entre diamante e grafite.

Na tabela 2.3 são mostrados alguns valores para energia de superfície σ_α (diamante) e σ_β (grafite) na interface com vários metais (Fedoseev *et al.*, 1984).

Tabela 2.3 – Valores da energia de superfície σ_α (diamante) e σ_β (grafite).

Metal	σ_α (J.m ²)	σ_β (J.m ²)
Cobre	4,70	3,40
Alumínio	4,50	3,18
Prata	4,21	3,06
Índio	4,13	2,80
Germânio	4,08	2,95
Zinco	4,05	2,86
Estanho	3,90	2,70
Níquel	2,70	1,47
Cobalto	2,60	1,71
Paládio	2,60	1,40
Ferro	2,40	1,20

Segundo Derjagin (1973) a taxa para nucleação homogênea é mostrada pela equação:

$$I_{\text{hom}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\rho_1^2}{\rho_2} \left(\frac{\sigma}{m^2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{U_{\text{hom}}}{kT}\right) \quad \text{Eq. [2.11]}$$

Onde:

ρ_1 : densidade do carbono em solução no metal;

ρ_2 : densidade do diamante;

m : massa do átomo de carbono.

Estimou-se para $\rho_1 = 300 \text{ kg m}^{-3}$ e $T = 1250 \text{ K}$ (correspondente à 400 MPa), valor da taxa de nucleação homogênea: $I_{\text{hom}} \cong \exp(10^2) \exp(-1,2 \cdot 10^3) \leq 1$. Esta taxa é insignificante pequena, o que corrobora com a probabilidade de nucleação aproximadamente nula (Derjagin, 1973).

Uma estimativa da taxa de nucleação heterogênea foi realizada por Xirs e Pound (1976) pela equação:

$$I_{\text{het}} = \frac{\rho_1 n_0 \sigma}{2 \rho_2^2 h^2 (\Delta\mu)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{U_{\text{het}}}{kT}\right) \quad \text{Eq. [2.12]}$$

Sendo n_0 a densidade da camada de superfície do grafite e substituindo os mesmos valores para ρ_1 e T usados para o cálculo da taxa de nucleação homogênea, Xirs e Pound encontraram valores aceitáveis para a taxa de nucleação heterogênea: $I_{\text{het}} \cong \exp(70) \exp(-40) = \exp(30) \geq 1$.

2.5.2 – Crescimento

O crescimento do diamante é o segundo estágio que envolve a transferência de átomos através de uma interface da fase reagente para a fase produto (Jena e Chaturved, 1992).

Os parâmetros básicos que determinam o crescimento dos cristais são a pressão e a temperatura, bem como a quantidade de centros de cristalização que se formam no estágio de nucleação, a qual depende do tipo de material carbonáceo utilizado como fonte de carbono. A composição da mistura reativa exerce significativa influência na velocidade do crescimento dos cristais. O método de cristalização espontânea do diamante, nas condições da sua estabilidade termodinâmica no sistema Me-C, é o mais difundido para a produção de pós e monocristais com tamanho de até 2 mm (Derjagin e Fedoseev, 1978).

Foi estabelecido que a formação inicial dos cristais de diamantes ocorre na parte central da camada metálica ao redor do grafite onde é atingida a temperatura de fusão do metal e a supersaturação necessária do carbono dissolvido no metal.

Com o aumento da duração do processo os cristais aparecem em todas as interfaces “grafite – metal” cuja freqüência depende das condições reais do processo de síntese (Derjagin e Fedoseev, 1978).

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

Também Kanda e colaboradores (1989) observaram que os diamantes podem crescer na interface “catalisador metálico-grafite”. A figura 2.23 apresenta um esquema que caracteriza o crescimento de um cristal de diamante: o fluxo de átomos de carbono, por difusão, provém da grafite em direção à superfície do núcleo através de um filme de catalisador metálico na interface grafite-diamante.

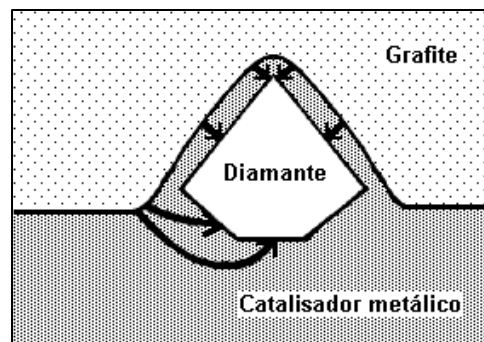


Figura 2.23 - Representação esquemática do fluxo de átomos de carbono (do grafite) em direção à superfície do diamante (adaptado Kanda *et al.*, 1989).

Portanto, durante o crescimento, o cristal de diamante está separado do grafite por uma fina camada de metal fundido, através da qual ocorre a transferência do carbono. Ao abandonar a superfície do grafite, os átomos de grafite ou grupos de átomos (cristalitos) difundem através da camada de metal e compõem a rede cristalina do diamante. Examinando o crescimento do diamante no sistema grafite-metal-diamante, três processos podem ser distinguidos:

- (1) Solução do carbono no metal líquido, isto é, transição do carbono através da interface grafite-metal;
- (2) Difusão do carbono no metal líquido em direção ao cristal em crescimento;
- (3) A “união” dos átomos e complexos de carbono à face do diamante.

Entretanto, este é um esquema genérico e depende das propriedades estruturais do material carbonáceo, da orientação cristalográfica do cristal e das condições de saturação do carbono no metal líquido (Fedoseev *et al.*, 1984).

Para a formação de cristais grandes (maiores que 2 mm) é necessário limitar o número de centros de cristalização, sendo a síntese efetuada numa temperatura mínima, próxima da linha de equilíbrio. Já para a obtenção de cristais menores (pó), o processo de síntese é realizado em altas pressões e temperaturas. Sendo a velocidade de transformação grafite \rightarrow diamante igual a zero na linha de equilíbrio, seria esperado o aparecimento de um valor máximo para a velocidade de formação dos centros de cristalização a partir de uma certa distância (em relação à temperatura) da curva de equilíbrio (Fedoseev, 1978).

A distribuição de carbono (grafite), dentro de um filme da liga Ni-Mn (catalisador metálico), foi investigada por Andreev e colaboradores (1985), os quais mostraram que os cristais de diamante são separados do grafite por um filme de cerca de 30-60 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 um fluxo de carbono, mediante difusão através deste filme, a partir do grafite em direção à superfície do diamante.

A razão determinante para o prosseguimento do crescimento do diamante é a taxa de difusão do fluxo de carbono através do solvente (Strong e Hannemam, 1967; Strong e Chrenko, 1971). Em condições de pressão e temperatura na região de estabilidade termodinâmica do diamante, o grafite é mais solúvel na fusão metálica do que o diamante e de acordo com esta diferença de solubilidade entre as duas formas de carbono, o fluxo de carbono pode ser dirigido do grafite para o diamante em temperatura constante (Kanda e Fukunaga, 1985).

Considerando-se que o processo de difusão seja unidimensional, o fluxo de carbono por unidade de área e em função do tempo pode ser dado pela seguinte equação (Callister, 2000):

$$J = DA \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad \text{Eq. [2.13]}$$

Onde:

D : coeficiente de difusão;

A: área superficial do cristal;

dc: diferença de concentração;

dx: distância.

2.6 – 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 relatados em diversos artigos científicos (Cannon, 1971; Bundy, 1976; Shipkov, 1979; Caveney, 1992; Choudhary e Bellare, 2000).

Os cristais de diamante obtidos pelo método catalítico exibem diversos tipos de defeitos, tais como, imperfeições estruturais, discordâncias, tensões internas, inclusões (Yin *et al.*, 2001).

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, contrário ao que ocorre com as faces que crescem a uma taxa mais alta, que desaparecerão do cristal (Moore, 1985).

A análise da figura 2.24 mostra na linha AC, que o aumento da temperatura, sob pressão constante, 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 a conseqüente extinção do cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais octaédricos, cubo-octaédricos e cúbicos (Muncke, 1979).

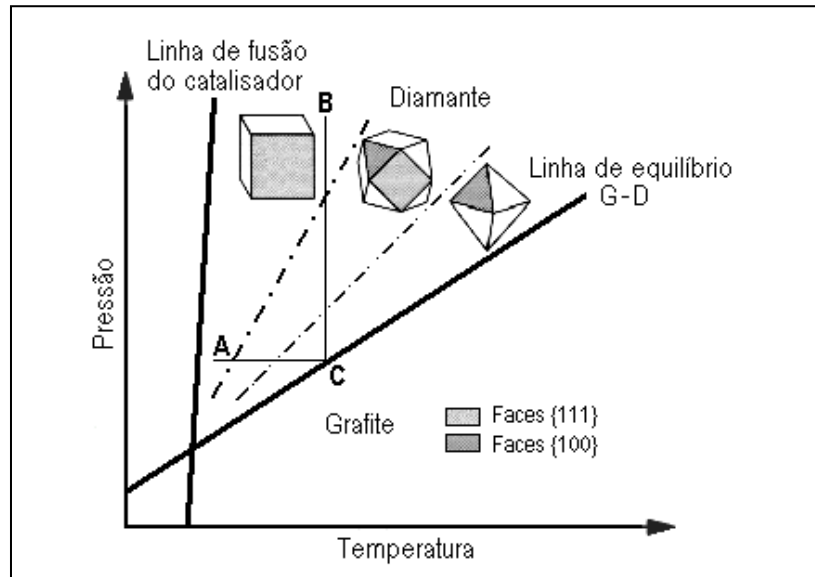


Figura 2.24 - Diagrama P-T distinguindo as diferentes regiões morfológicas do diamante (adaptado de Muncke, 1979).

Para a análise 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 (Novikov e Kisly, 1979).

Um outro fator que merece ser mencionado diz respeito ao valor da energia de ativação do processo. Por exemplo, para o sistema Ni-Mn-C, Shipkov (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, mas para o mesmo valor de pressão, a energia de ativação reduziu para 75,5 kJ/mol.

A adição de diferentes tipos de substâncias no sistema reacional também alteram a energia de ativação da transformação do grafite em diamante (Fedoseev *et al.*, 1984). A pesquisa conduzida por Novikov e Kisly (1979) mostrou que, quanto mais elevado o teor de carbono presente na fusão metálica, menor será o tamanho final dos cristais e maior será o grau de transformação do grafite em diamante. Este

pesquisador propôs 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” (também denominadas de “dopantes” ou “co-catalisadores”). Em seus estudos Novikov e Kisly (1979) utilizou zinco como “diluyente” com o objetivo de reduzir o número de núcleos e, desta forma, aumentar o tamanho final dos cristais.

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

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

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

Além das propriedades dos cristais, a produtividade por ciclo de síntese é também um fator que deve ser levado em consideração em termos de avaliação da efetividade do processo (Skury, 2001). Um aumento na produtividade, sem prejuízo das propriedades dos cristais, significa diminuição de custos. Portanto, o

desenvolvimento de tecnologias destinadas para a produção de diamantes com baixo custo e propriedades apropriadas para o destino aos quais estes cristais estão sendo produzidos é relevante.

2.7 – Friabilidade

Para frequentemente caracterizar propriedades e desempenho de ferramentas observam-se as propriedades como módulo de elasticidade, dureza, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste. Entretanto, elas não capturam completamente a interação entre o impacto e o desgaste, parâmetro que pode controlar o comportamento das partículas de diamante durante o polimento abrasivo.

A Friabilidade é a capacidade do grão fraturar-se durante a operação quando este perde o poder de corte, surgindo novas arestas de corte, obtendo assim menor geração de calor. Portanto os grãos que apresentam essa característica são indicados em operações que requerem a integridade física da peça-obra (Bianchi, 2004).

Durante a operação de corte ou desbaste, são os grãos abrasivos que realizam a remoção de material da peça de trabalho. Os grãos se desgastam durante a operação, perdendo a capacidade de corte. Isto exige que o mesmo se quebre ou se solte, expondo novas arestas cortantes, ou seja, é necessário que os grãos sejam friáveis.

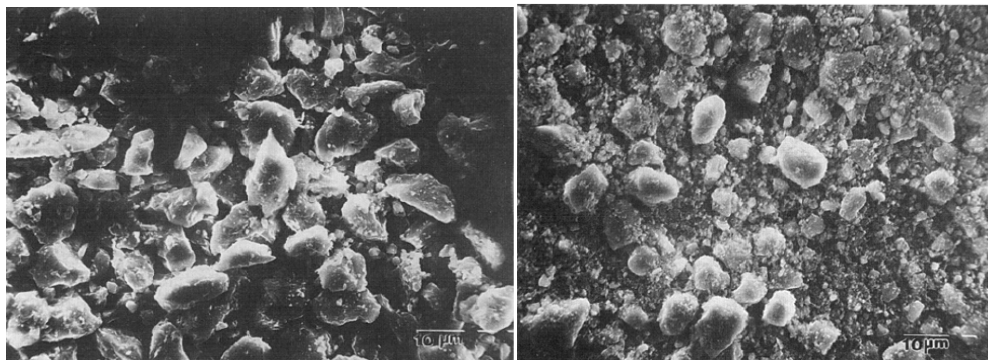
A resistência das partículas de diamante ao reduzir seu tamanho pode ser determinada pela friabilidade, como um índice de propriedade independente das partículas e, desta forma, quase similar à carga que os diamantes são submetidos durante as operações abrasivas.

O procedimento de teste relativo à determinação da friabilidade, 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 tamanho de partícula é pequeno (~ 10 μm), isto se torna impraticável.

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

O procedimento para o teste friabilidade consiste em duas etapas. Inicialmente, o pó de diamantes é submetido a cominuição por períodos fixos de tempo. Por peneiramento determina-se a distribuição do tamanho de partícula e a metade da quantidade das que permaneceram inteiras é considerada como característica para a curva de distribuição. Quanto maior o tempo de cominuição menor será fração de diamantes que permanecem inteiros.

Micrografias são apresentadas na figura 2.25 onde observa-se o efeito do tempo de cominuição sobre o tamanho das partículas após o teste de friabilidade.



(a) após 5 min

(b) após 9 min

Figura 2.25 – Efeito do tempo de teste sobre o tamanho das partículas com aumento de x1000 (adaptado de Zhou, 1996).

O índice inicial de friabilidade é caracterizado pelo tempo quando o tamanho característico diminui para a metade do original. Esferas do mesmo tamanho, mas densidade e módulos diferentes são usadas para mensurar a resposta da amostra de pós sob diferentes carregamentos e, assim avaliar o comportamento de esmagamento.

Um método consistente para a medição de friabilidade foi estabelecido com estudos realizados por Belling e Dyer (1964). Nos experimentos, a amostra de pós foi colocada em uma cápsula de aço com uma esfera de aço em relação a um médio impacto. O conjunto foi armado sobre um batedor, e o pó foi submetido a cominuição por um determinado período de tempo. Obtém-se uma relação entre o tamanho de partícula característico e o tempo de cominuição. Entretanto, foi notado que durante o teste a taxa característica de redução do tamanho não é constante, indicando que a friabilidade das partículas varia com a redução do tamanho das mesmas. Assim, 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) após os testes de friabilidade com amostras de diamantes entre 12 a 17 μm , propuseram uma curva logarítmica com dois parâmetros ajustáveis como mostra a figura 2.26.

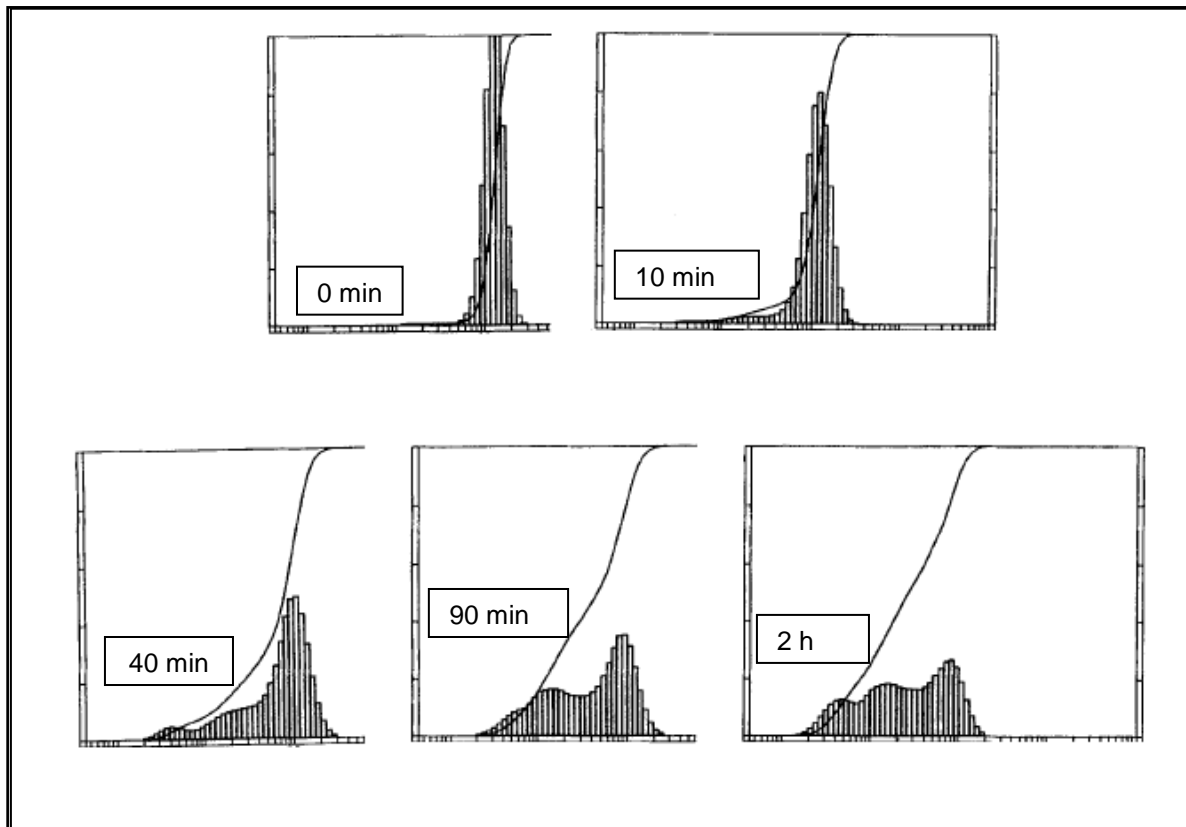


Figura 2.26 - Séries de perfis de distribuição para diamantes entre 12 a 17 μm com variação de tempo nos testes de friabilidade. (Belling e Dyer, 1964).

A partir da curva, o tempo quando o tamanho característico alcança 50 % do original é calculado como o índice de friabilidade. Bindal *et al.*, (1987) usou este cálculo no estudo de friabilidade em diamantes sintéticos. 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.

Após esta breve revisão, pode-se observar que geralmente há duas maneiras para representar a friabilidade de um abrasivo (Belling, 1992):

- O tempo para a redução do tamanho médio de partícula a partir do tamanho original para a metade deste;
- A porcentagem residual em uma malha de peneira especificada.

Ambas as medidas são válidas como uma representação genérica da diminuição do tamanho das partículas sob impacto de carregamento. Entretanto, ambos os métodos são difíceis de relacionar com as propriedades mecânicas subjacentes das partículas abrasivas.

Assim, o índice de friabilidade revela somente a redução do tamanho de partícula com o tempo, sendo indispensável um estudo adicional para relacionar mais diretamente o comportamento de esmagamento dos diamantes com a carga para a qual eles estão sendo subordinados.

Para diamantes de tamanho grande (abrasivos de tamanho de malha), geralmente, a correlação pode ser estabelecida como um ensaio de esmagamento de um único grão, onde os grãos individuais são submetidos a uma carga de esmagamento e um evento de fratura é registrado, sendo possível o cálculo da probabilidade de fratura. A carga e a fratura, pelos resultados, provavelmente são regidos por uma distribuição de Weibull, sendo possível o cálculo de uma carga média a partir do perfil da distribuição como a carga de fratura média. A partir da suposição de que as partículas são esféricas, forças de esmagamento são determinadas (Zhou, 1996).

Portanto, a propriedade mecânica, especificamente resistência ao impacto do grão, pode ser correlacionada com a apresentação de um índice de friabilidade através de testes de esmagamento de um único grão. Também, estes ensaios enfatizam que observações sob condições de carregamento múltiplo é inerente para caracterizar inteiramente o comportamento.

Quando o tamanho de partícula estiver na escala de microns, testes de esmagamento de um único grão tornam-se inviáveis. Uma das justificativas é que o próprio teste é muito difícil de ser realizado e também para obter estatísticas sólidas, é necessário um grande número de ensaios, tornando um processo impertinente e longo.

O mecanismo que promove a ação de impactar pode ser visto como muitas partículas pequenas submetidas a uma carga dinâmica. Carregamentos repetitivos deveriam revelar efeitos semelhantes em termos de fração de partículas fraturadas. Entretanto, é indispensável uma investigação para melhor definir e controlar a carga de esmagamento média para o pó sujeito ao ensaio.

2.7.1 – Determinação do Índice de Friabilidade

Uma apresentação relativa da redução de tamanho da amostra em pó com o tempo é revelada no índice de friabilidade (IF), não considerando as forças induzidas no processo de teste ou as forças necessárias para promover a compressão das partículas. Força esmagamento, denominada às vezes de resistência à fratura, é usada como uma medida de força de fratura média do grão abrasivo. Entretanto, para abrasivos de diamante com tamanho micrométrico, é difícil realizar o requerido teste de compressão de um único grão (Zhou, 1996).

O índice de friabilidade é apresentado de diversas maneiras (Liu *et al.*, 2003). Foi demonstrado que a taxa na qual o volume de partículas mais grossas que algum determinado tamanho é reduzido através da cominuição é linearmente proporcional ao volume atual neste tamanho referido (Cadwell e Duwell, 1960). A relação pode ser escrita como:

$$dV/dt = -KV \quad \text{Eq. [2.14]}$$

Onde:

V: volume de amostra atual mais grossa que o determinado tamanho;

K: constante proporcional.

Quando variáveis do sistema forem constantes, K revela uma propriedade da amostra e pode ser usada como um índice de friabilidade. 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.

No entanto, Zhou (1996) observou que a Eq. [2.14] mostra que a friabilidade é uma constante sobre a escala de tempo do ensaio, mas este comportamento nem sempre é notado. Geralmente, eleva-se a carga esmagadora com o inverso do tamanho da partícula. Para esmagar partículas menores é necessário uma carga mais alta, provavelmente porque o número de defeitos (fontes de quebra) reduz com o tamanho de partícula.

Belling e colaboradores (1964) propuseram uma equação mais geral para relacionar o peso residual em porcentagem numa determinada peneira, relativo à variação de friabilidade da amostra durante o teste e o tempo de ensaio ou o número de ciclos de cominuição. Esta equação é:

$$R = 100 \exp(-kt^n) \quad \text{Eq. [2.15]}$$

Onde:

R: peso residual em porcentagem;

K e n: constantes independentes obtidas pela curva (n varia entre 0,6 e 1,3).

O valor de R é mensurado através de peneiramento da amostra com uma peneira estabelecida (geralmente duas malhas abaixo do tamanho da amostra inicial) depois de cada teste. A propriedade friabilidade é então definida como o tempo necessário para reduzir R a 50 por cento do original.

Comparando as equações [2.14] e [2.15], depois da integração, a eq. [2.14] se torna:

$$V/V_0 = \exp(-Kt) \quad \text{Eq. [2.16]}$$

Portanto, a Eq. [2.15] reduz a Eq. [2.16] para $n = 1$. Uma vez que a friabilidade varia com o tempo de cominuição (ou com o tamanho de partícula), o uso do tempo para reduzir R a 50 por cento do peso original (Eq. [2.15]) é uma metodologia preferida para a determinação da friabilidade. Quando R = 50%, o período de cominuição apropriado pode ser calculado como:

$$t = \{(\ln 2)/k\}^{1/n} \quad \text{Eq. [2.17]}$$

O movimento das esferas no interior da jarra e os parâmetros do teste são fatores que devem ser considerados. Para avaliar melhor a influência destas variáveis, Spinnewyn e seus colaboradores (2002) aperfeiçoaram um modelo matemático que simula o movimento das esferas relativo à energia transferida das mesmas para as partículas de diamante. Os pesquisadores 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.

Assim, as condições de teste de friabilidade são influenciadas por muitos parâmetros. Mas, segundo Belling (1992), um controle cuidadoso do ambiente de moagem e a execução dos testes com número de ciclos fixos promovem um alto grau de reprodutividade das medidas e resultados com relativa precisão.

Portanto, são muitos os parâmetros que influenciam sobre as condições de teste.

2.7.2 – Relação entre a Friabilidade e a Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina e a natureza e concentração dos defeitos oriundos do processo de nucleação e crescimento dos cristais controlam o mecanismo de fratura das partículas de diamante (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.

Portanto, ocorre uma relação direta entre o processo da nucleação, velocidade de crescimento e características dos cristais, tais como tamanho, forma e resistência mecânica (Benea e Griffin, 2003):

- 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;
- 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.

Assim, o teor de defeitos do cristal é significativamente afetado pelo processo de síntese. Para fins esclarecedores, a tabela 2.4 apresenta algumas particularidades dos processos de síntese mais aplicados na indústria.

Tabela 2.4 - Particularidades do processo de síntese aplicados 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	Baixa-moderada	Moderada - alta
Arranjo da célula de reação	Discos ou mistura homogênea	Mistura homogênea
Teor de defeitos	Baixo-médio	Médio-alto

Bokiy e Kirova (1975) determinaram em suas pesquisas que a dopagem da mistura reativa com nitretos promove a redução da velocidade de crescimento dos cristais e, conseqüentemente, provocam variações nas propriedades físicas e mecânicas dos cristais. Alguns nitretos, tais como, SiN, NbN e Cr₂N, diminuem drasticamente a velocidade do crescimento dos cristais resultando na redução dos grãos.

Segundo pesquisas de Medeiros (2005), verificou-se o aumento da produtividade pela impregnação 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% e com 8%, observou-se o aumento da produtividade em relação às amostras não dopadas, porém não superior às adicionadas com 5%. Entretanto, 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, observou-se uma elevação de 29% na friabilidade dos mesmos; 57% para a mistura com 5% e o incremento foi de 39% com 8% de zinco, nesta mesma granulometria (Medeiros, 2005).

Nos seus resultados, Medeiros (2005) também constatou que a adição de 0,5% de carbono amorfo promoveu um aumento médio de 36% na produtividade. Mas, teores acima de 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 notou-se um aumento de 15% na friabilidade e apenas 9% para 180/125 µm.

As condições de nucleação e o crescimento dos cristais controlam a morfologia, granulometria e tipo de defeitos, os quais por sua vez são fatores influenciadores sobre as propriedades mecânicas dos cristais.

2.7.3 – 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 *et al.*, 1996). Embora alguns atributos importantes, tais como o

tamanho, resistência à fratura e a estabilidade térmica do grão, têm sido reconhecidos como regras básicas na seleção do grão para uma determinada aplicação. Assim, 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 *et al.*, 1996).

Com a finalidade de auxiliar os fabricantes de ferramentas diamantadas, a empresa Element Six Industrial Diamond Division classificou os grãos conforme a figura 2.27, onde são encontradas indicações comparativas entre os 12 tipos de diamantes da série PremaDia (Diamantes de Primeira Linha).

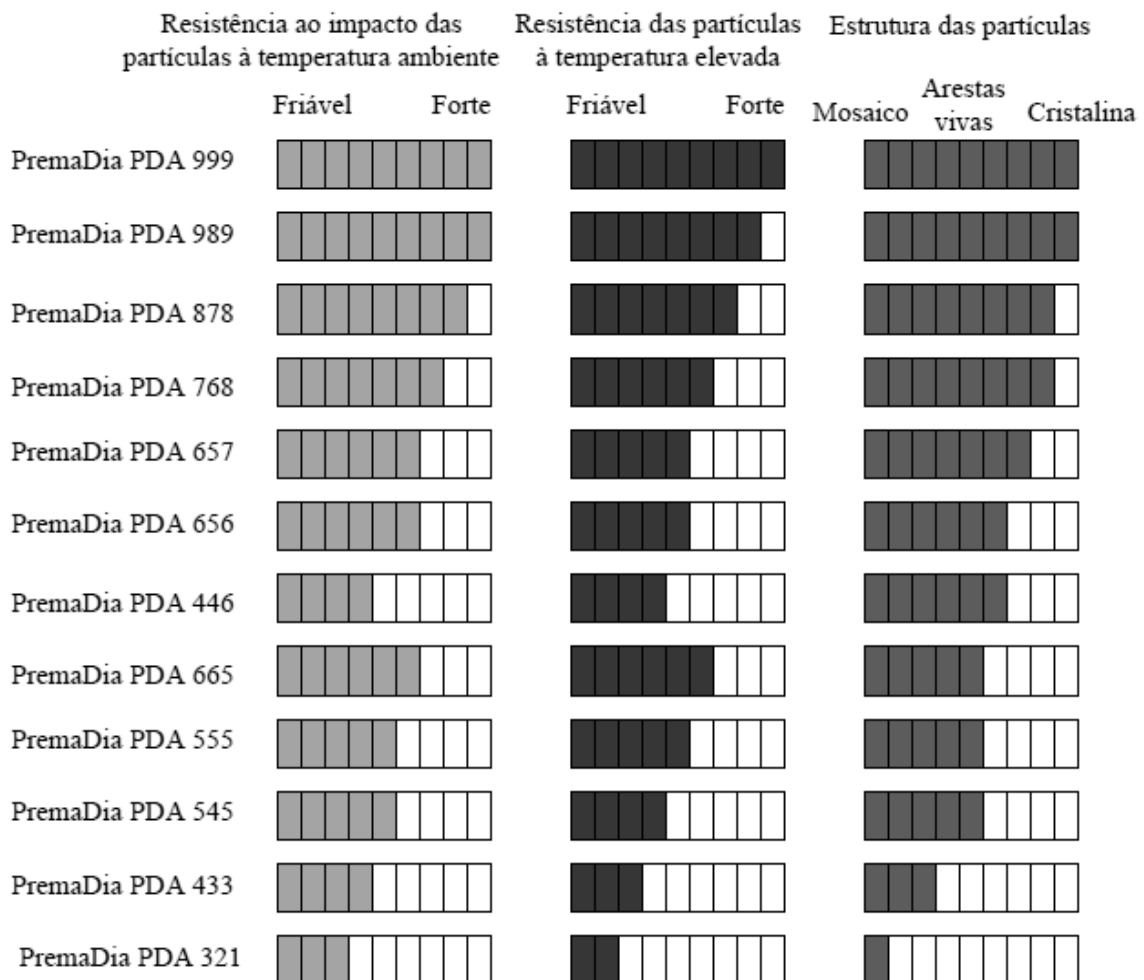


Figura 2.27 – Série PremaDia de abrasivos de diamante de primeira linha para indústria mecânica (adaptado do catálogo Element Six).

Para cada tipo, 3 diferentes propriedades são apresentadas, cada uma delas proporcionalmente quantificada dentro de uma série de 9 quadrículas, 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 2.27, 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) que possibilitem a existência permanente de arestas cortantes sobre a superfície da ferramenta e que não apresente desgaste demasiadamente acelerado.

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.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

No presente trabalho, os experimentos foram executados nas seguintes etapas:

- Preparação e caracterização da matéria prima, ou seja, da mistura reativa;
- Calibração do DAP (pressão e temperatura);
- Execução do processo da síntese de diamante;
- Determinação da avaliação do grau de transformação do grafite em diamante;
- Cálculo dos parâmetros estruturais do grafite tratado;
- Influência do teor de zinco sobre produtividade, velocidade de crescimento e friabilidade dos cristais;
- Caracterização dos cristais obtidos.

A seguir é apresentada a descrição de cada etapa dos experimentos.

3.1 – Matéria Prima

De acordo com dados reportados na literatura e já mencionados na revisão bibliográfica, o sucesso do processo de síntese está diretamente relacionado com o tipo de material utilizado como fonte de carbono.

A mistura reativa utilizada nesta tese foi composta por grafite espectral de origem russa (Ucrânia) e liga Ni_{40%}Mn_{60%} fabricada nas instalações do IPT-USP. A substância dopante empregada foi zinco, sob a forma de pó com tamanho de partícula 100 µm, pureza analítica (PA), marca VETEC, em diversos teores em peso (%).

Conforme já citado, a liga Ni-Mn é que permite a execução do processo de síntese com parâmetros menos severos em relação a outros catalisadores, sendo por isso escolhida para este estudo, e a adição de pequenos teores de zinco

umentam a quantidade de centros de nucleação e alteram a friabilidade dos cristais.

3.2 – Preparação da Mistura Reativa e Montagem da Célula de Reação

Foram preparadas dois diferentes tipos de misturas homogêneas denominadas da seguinte maneira:

- Tipo A: mistura grafite + liga Ni-Mn (mistura básica);
- Tipo B - I: mistura grafite + liga Ni-Mn + Zn.

As amostras da mistura tipo B - I, por possuírem diferentes teores do dopante zinco foram codificadas de acordo com o percentual em peso adicionado à mistura básica. A codificação está apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Codificação utilizada para adição de diversos teores de zinco.

Codificação	B	C	D	E	F	G	H	I
Teor (%)	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6

O percentual de variação foi escolhido a partir de dados reportados na literatura (Medeiros, 2005; Skury, 2007; Sá, 2009). Mediante os resultados de Sá (2009) nos quais 0% e 5% de zinco promoveram maior produtividade e o oposto ocorreu entre 2 e 4%, foi proposto neste trabalho uma pesquisa entre 0 e 2%, variando o teor de zinco de 0,5 até 2%, conforme tabela 3.1. No seu trabalho, Medeiros (2005) observou que adições de zinco a partir de 5% provocaram a queda da produtividade, assim apenas foi explorado até 6%. Vale ressaltar que foram realizados cinco ciclos de síntese para cada tipo de mistura, assim, nesta etapa 40 amostras foram preparadas para a execução de cada ciclo do processo da síntese de diamante.

No intuito de investigar a influência do dopante zinco, foram realizados também cinco ciclos para cada intervalo de 2 até 10 minutos do processo de síntese com amostras sem zinco com variação de 1 minuto e de forma similar para o teor de zinco que promoveu maior produtividade (1- 6 minutos).

Portanto, nesta pesquisa totalizaram 115 amostras para os experimentos, conforme mostra a tabela 3.2, cuja quantidade considera-se estatisticamente satisfatório para inferência posterior dos resultados.

Tabela 3.2 – Quantidade de amostras para cada intervalo de tempo.

Teor de zinco (%)	Tempo (minutos)	Quantidade de amostras
0	2	5
0	3	5
0	4	5
0	5	5
0	6	5
0	7	5
0	8	5
0	9	5
0	10	5
0,5	10	5
1	10	5
1,5	10	5
2	10	5
3	10	5
4	10	5
5	10	5
6	10	5
Maior produtividade	1- 6	30
Total	1-10	115

Os componentes da mistura foram misturados em um misturador elétrico, modelo cônico PYRAMID, por 30 minutos e posteriormente compactados na prensa de força de 20 toneladas e transferidos para o interior da cápsula deformável (altura de aproximadamente 30,20 mm) com auxílio de uma matriz especial de 30 mm de diâmetro, mostradas na figura 3.1.

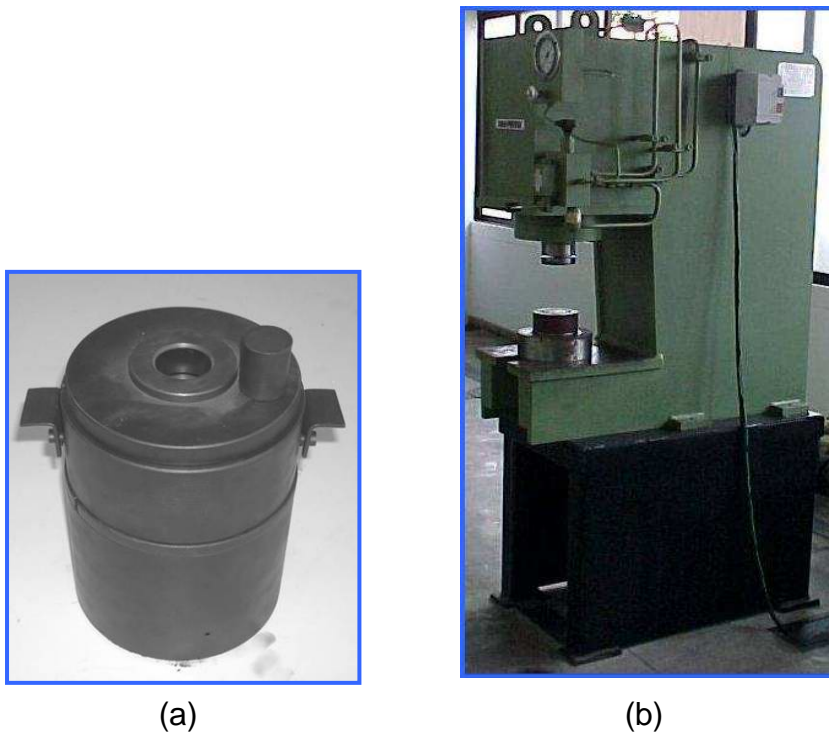


Figura 3.1 – Matriz (a) e prensa utilizada para compactação (b).

Após a instalação da mistura, a cápsula foi fechada com os discos de proteção de calcita e condutor de grafite conforme mostrado na figura 3.2.

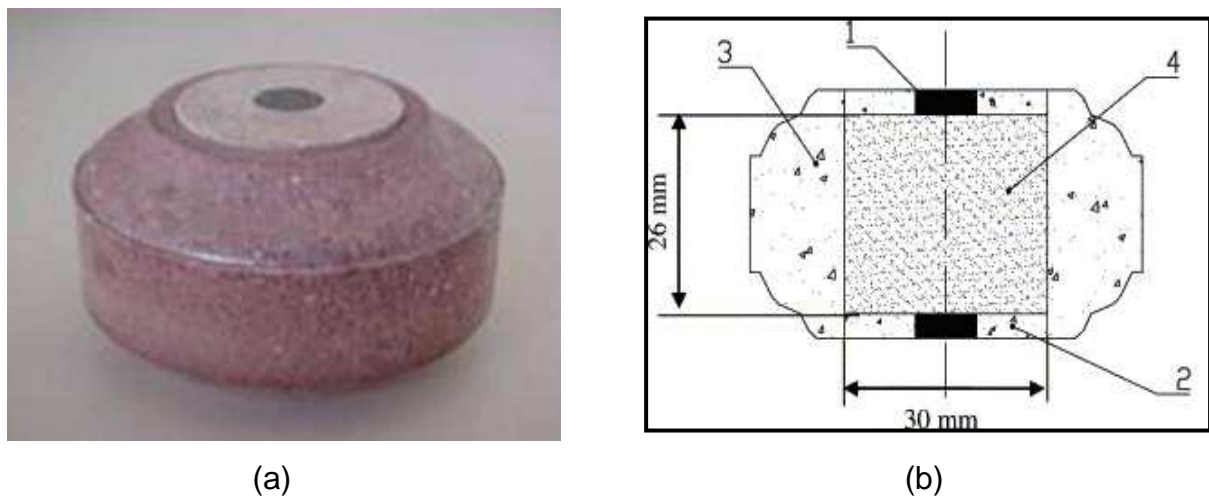


Figura 3.2 – (a) Cápsula montada e (b) em forma esquemática: 1 – condutores de grafite; 2 – discos de proteção; 3 – cápsula deformável; 4 – mistura reativa.

Após a montagem, a cápsula montada junto com anel de PVC foi instalada no interior do dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna com concavidade central, figura 3.3.



Figura 3.3 - Dispositivo de alta pressão (DAP) do tipo bigorna com concavidade central com a cápsula montada e instalada.

Para a geração da alta pressão, as bigornas se aproximam uma em relação à outra, na direção vertical, sob a ação da força da prensa, deformando plasticamente a cápsula nas concavidades. Parte do material da cápsula é extrudado para fora, formando assim a gaxeta, a qual após atingir uma espessura específica, veda a câmara de compressão. A figura abaixo mostra o DAP utilizado neste trabalho, mas de forma esquemática.

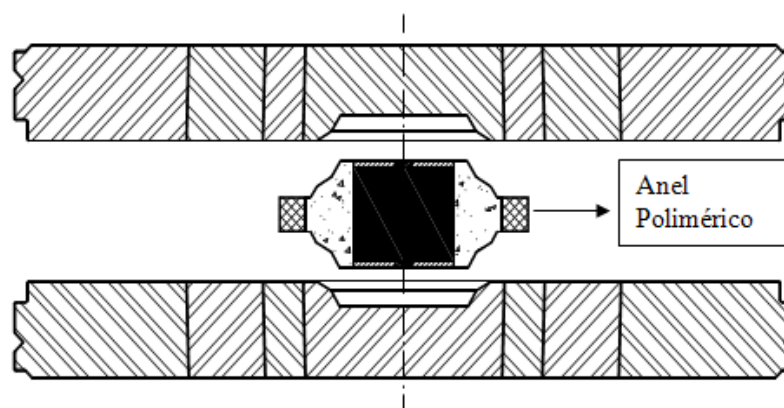


Figura 3.4 – Esquema do DAP do tipo bigorna com concavidade.

Foi utilizada para a síntese a prensa russa especial de 2500 toneladas de força, figura 3.5, modelo D0044.



Figura 3.5 – Prensa de 2500 toneladas com o DAP acoplado.

3.3 – Calibração do Dispositivo de Alta Pressão do Tipo Bigorna com Concavidade

3.3.1 – Calibração da Pressão

A mensuração da pressão dentro da câmara de compressão é uma tarefa bem complicada, não sendo possível realizá-la de forma direta. Para este fim são utilizados métodos indiretos fundamentados em sensores que apresentam transições de fase detectadas pela variação na resistência elétrica dos mesmos para determinados valores de pressão, tornando possível então a avaliação da pressão dentro da câmara de compressão. A tabela 3.3 mostra alguns valores de transição de fase característicos para alguns metais e compostos que podem ser utilizados como sensores na calibração (Kindlein, 1999).

Tabela 3.3 – Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente.

Calibrante	Pressão (GPa)
Bi I – II	2,55 ± 0,01
Bi II – II	2,67
Tálio	3,6 ± 0,03
Itérbio	4,0
Seleneto de Chumbo	4,3 ± 0,2
Telureto de Chumbo	5,1 ± 0,2
Bário	5,5 ± 0,1
Bi V - VII	7,7 ± 0,3

Para a calibração, com base em trabalhos anteriores (Skury, 2001; Medeiros, 2005; Sá, 2009), foram utilizados o Bismuto (Bi I-II) que apresenta transição de fase em 2,55 ($\pm 0,01$) e o Seleneto de Chumbo (PbSe) em 4,3 GPa ($\pm 0,2$). O esquema de montagem do sensor para a calibração da pressão está apresentado na figura 3.6.

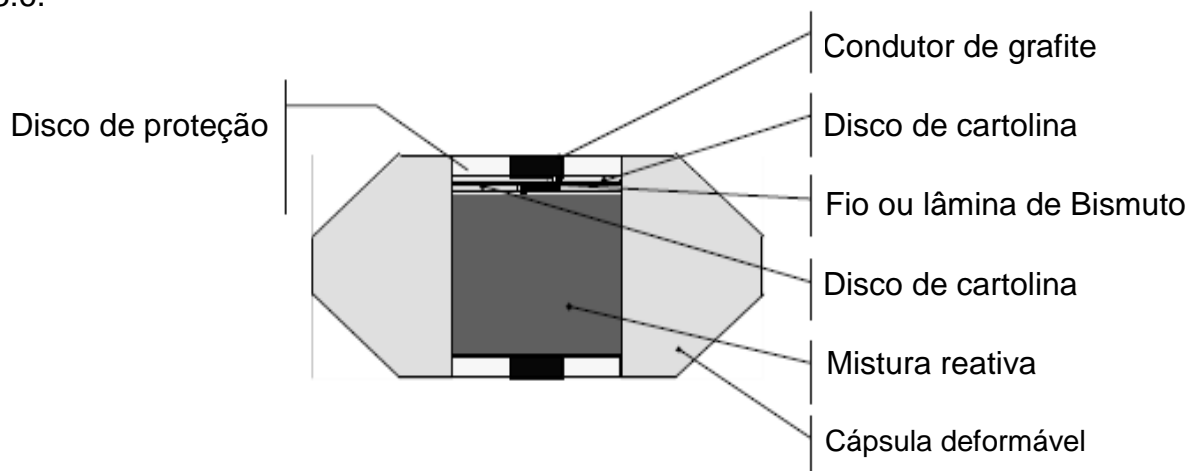


Figura 3.6 - Esquema de montagem do sensor para calibração da pressão.

Conforme já mencionado, o princípio desta calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. Sendo monitorada a queda de resistência elétrica, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração pela função $P_2 = f(P_1)$, na qual P_1 é a pressão no cilindro principal da prensa e P_2 no interior da câmara de compressão (Vianna, 2001).

3.3.2 – Calibração da Temperatura

Da mesma forma que a pressão, não é possível a mensuração da temperatura por métodos diretos. Na prática, a calibração da temperatura é realizada através da utilização de um conjunto de termopares tipo K (Ni +10% Cr) / (Ni +2% Al +2% Mn +1% Si) inserido diametralmente no interior do conjunto cápsula-mistura reativa.

A forma esquemática da montagem do termopar na cápsula deformável é mostrada na figura 3.7.

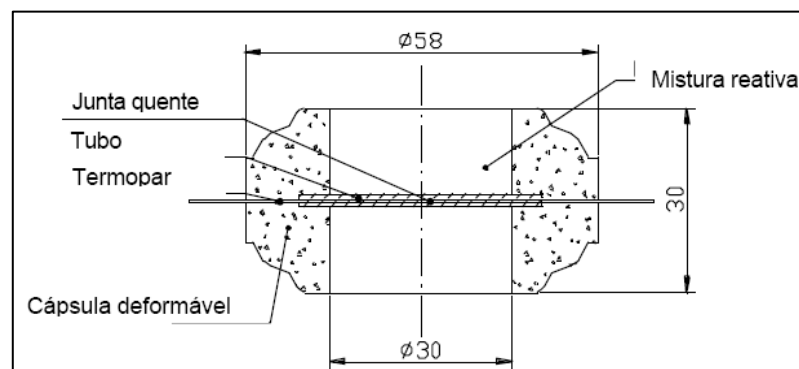


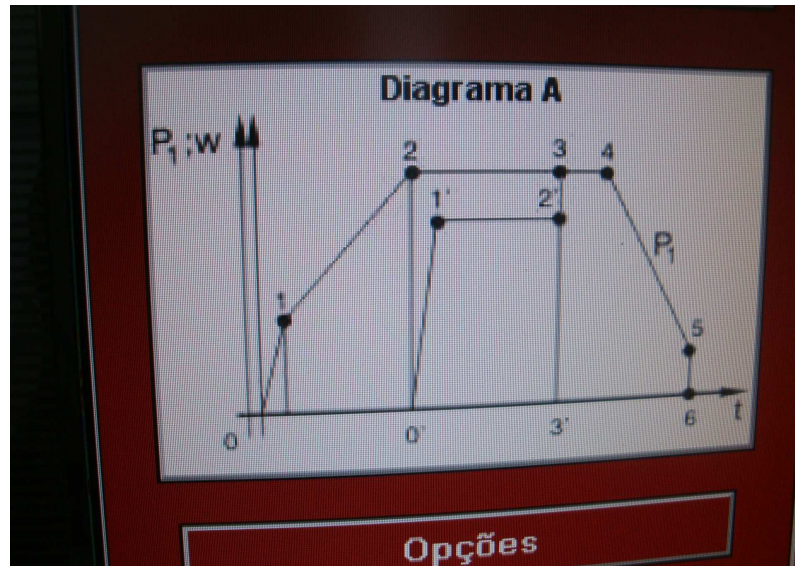
Figura 3.7 - Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.

Durante a calibração são registrados os valores da voltagem (V) e corrente elétrica (I), a partir destes valores é estabelecida então a correlação dos mesmos 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 $T(^{\circ}\text{C}) = f(I)$ que foi utilizada em todos os experimentos.

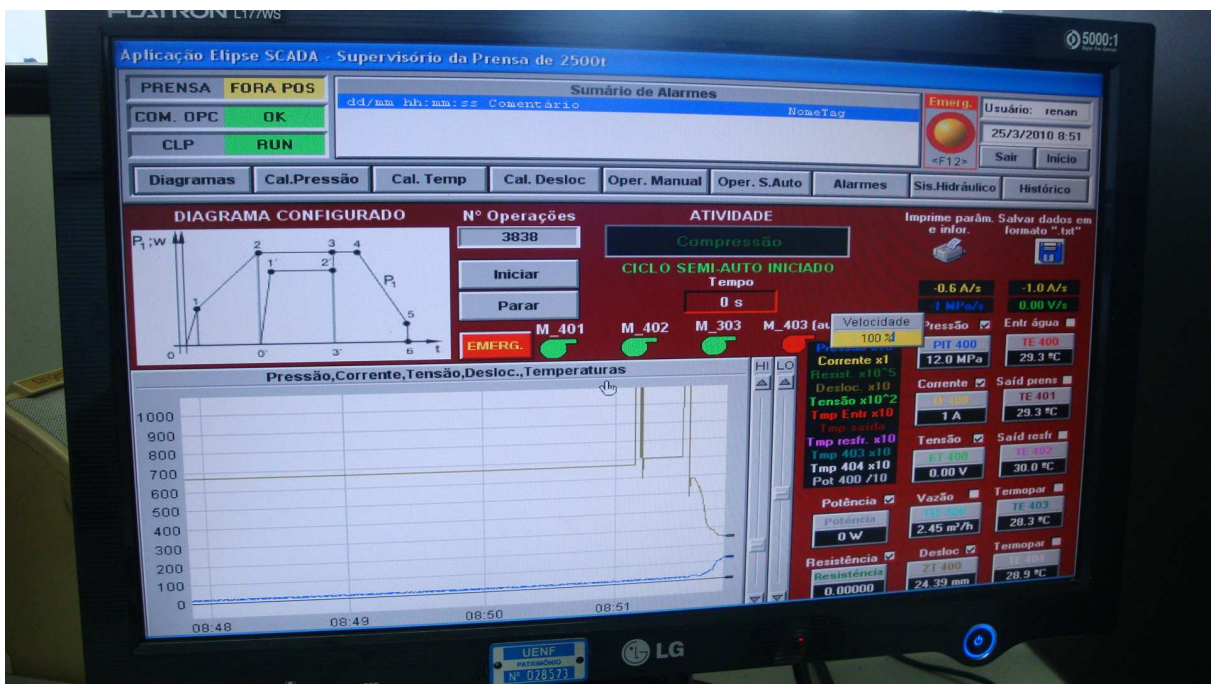
3.4 – Parâmetros de Síntese

Todos os experimentos, independente do teor de zinco adicionado, foram executados sob pressão de 4,6 GPa, temperatura 1300°C (corrente elétrica de 920 A), com duração de 10 minutos, contados a partir do alcance da temperatura de síntese. Estes parâmetros foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF (Skury, 2001; Medeiros, 2005; Sá, 2009).

Os parâmetros foram inseridos no comando computadorizado da prensa, usando o diagrama A, figura 3.8, e os mesmos foram registrados pelo software de supervisão e armazenados automaticamente para análises posteriores.



(a)



(b)

Figura 3.8 – (a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tela de operação utilizando o diagrama A.

3.5 – Extração e Purificação dos Diamantes a Partir dos Aglomerados

Após o processo de síntese, o produto obtido é um corpo sólido formado principalmente por grafite não transformado, diamantes, metais, carbetos de composição variável e outros compostos formados pela interação com o material da cápsula deformável durante o processo de síntese. Portanto, para a obtenção dos diamantes é necessária a aplicação de um tratamento adicional, ou seja, a extração e purificação, a qual permite a separação de todos os componentes, permitindo assim a obtenção dos diamantes livres de impurezas superficiais. Uma região de um aglomerado, por exemplo, é ilustrada como na figura 3.9.

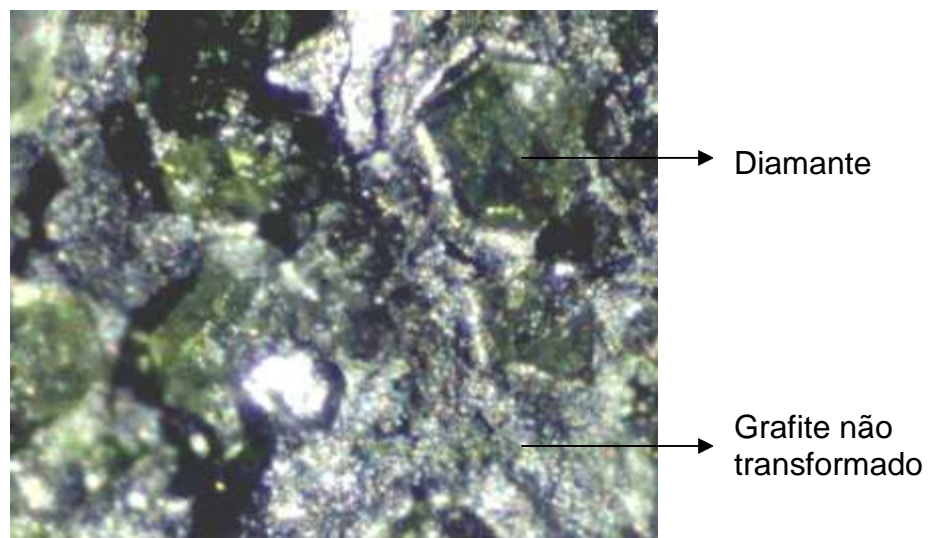


Figura 3.9 – Micrografia da região central do aglomerado obtido após execução do processo de síntese (Skury, 2000).

A maior dificuldade encontrada para a extração e purificação dos diamantes a partir do aglomerado, com altura de aproximadamente 20 mm, figura 3.10, consiste na retirada do grafite não-transformado. Esta dificuldade é causada pela composição do aglomerado, onde podem ser encontradas partículas de grafite aglomeradas com cristais de diamantes, podendo também ser observados cristais intercalados por camadas de grafite e cuja estrutura sofreu consideráveis transformações, por exemplo, redução do volume de poros.

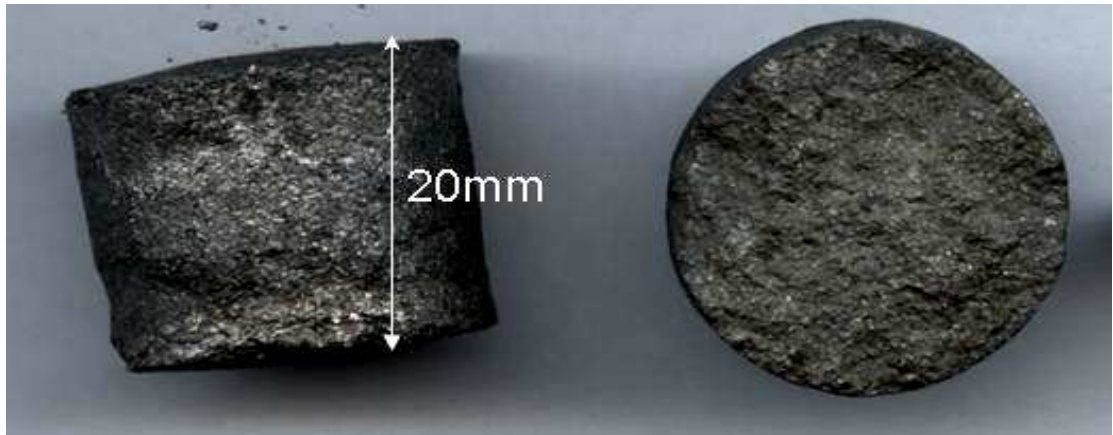


Figura 3.10 – Exemplo de um aglomerado com altura, em geral, de 20 mm.

A etapa de extração e purificação dos diamantes foi feita através da utilização de métodos baseados em ataques ácidos. A figura 3.11 apresenta o esquema com as etapas básicas do processo de purificação dos diamantes empregadas na presente tese.

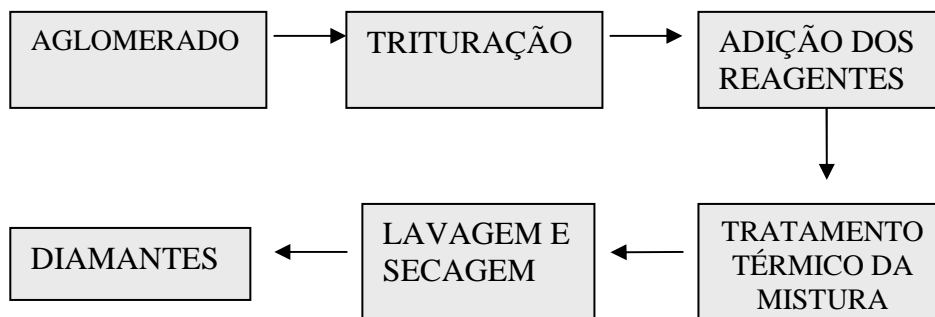


Figura 3.11 – Esquema geral do processo de purificação (Skury, 2001).

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 HNO_3 em água. Adicionar o aglomerado triturado e tratar em manta aquecedora por 30–60 min.
3. Após tratamento, adicionar em Becker de 2L, $3/4$ de seu volume de água. Repetir a operação de lavagem por 3 vezes.
4. Ao resíduo adicionar dicromato de potássio, 100–200 cm^3 de água e ácido sulfúrico. Adicionar o ácido cautelosamente a fim de evitar efervescência forte na

parede do Becker. Adicionar água fria com auxílio de 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 à amostra uma solução de KOH aquecendo até fervura em manta aquecedora por cerca de 20 min. Resfriar.
8. Lavar com água morna em abundância o resíduo obtido no item 7.
9. Lavar os diamantes com solução fraca de ácido clorídrico e água.
10. Decantar e lavar os diamantes em água.
11. Secar em temperatura de 100–150 °C.

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

3.6 – Caracterização

3.6.1 – Morfologia

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

3.6.1.1 – Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

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 das 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.

3.6.1.2 - Análise de Microscopia Ótica

A microscopia ótica será empregada para observação das alterações microestruturais das amostras com e sem dopantes e os cristais serão colocados em uma placa de petri e observados sob diversos aumentos no microscópio NEOPHOT-32.

Para melhores resultados, durante a análise da superfície das amostras, serão utilizadas técnicas de observação: iluminação com lâmpadas incandescente e xenônio num sistema computadorizado a partir de uma vídeo-câmara que capturarão as imagens.

3.6.2 – Análises da Difração do Raio X

Os difratogramas de raios x (DRX) das amostras foram obtidos em um equipamento DIFFRACTOMETER XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU, nas seguintes condições de operação: radiação K_{α} do Cu (40 kV/30 mA); velocidade do goniômetro de $0,01^{\circ}$ (2θ) por passo; tempo de contagem de 3,0 segundo por passo e dados coletados de 10 a 95° (2θ). As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados DD View PDF-2 (ICDD, 2006) 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, a velocidade de crescimento dos cristais e os parâmetros estruturais presente nos aglomerados.

3.6.2.1 – Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante

Para determinação do grau de transformação do grafite em diamante foi utilizada a seguinte equação (Fedoseev *et al.*, 1984):

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.1]}$$

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.

3.6.2.2 – Determinação dos Parâmetros Estruturais

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 (Skuy *et al.*, 2003). É dada a partir da seguinte relação:

$$\text{PHP} = \frac{I_{112}}{I_{110}} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.2]}$$

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].

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos c (L_c) e a (L_a – plano basal) é calculado a partir dos picos (002) e (100), respectivamente, usando a equação de Scherrer (González *et al.*, 2002):

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \theta} \quad e \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. [3.3]}$$

Onde:

$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ (comprimento de onda da radiação característica do cobre);

β : é a largura do pico a meia altura.

A dimensão efetiva dos cristalitos (L) pode ser calculada a partir da relação proposta por Emmerich (Emmerich, 1995):

$$L = \left[\left(\frac{\pi}{4} \right) \cdot (L_a)^2 \cdot L_c \right]^{1/3} \quad \text{Eq. [3.4]}$$

A distância interplanar (d_{002}), será calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras, através da equação de Bragg, sendo θ o ângulo no qual um feixe de raios X incide sobre os planos (Callister, 2000):

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Eq. [3.5]}$$

A tensão estrutural ao longo do eixo c (ε_c), a qual, segundo Iwashita (Iwashita e Inagaki, 1993), é um dos fatores que provocam a alteração da distância interplanar, será avaliada a partir da seguinte relação:

$$\frac{1}{L_c} = L \cdot \frac{\varepsilon_c}{2 \cdot d_{002}} \quad \text{Eq. [3.6]}$$

Esta equação é baseada na suposição de que o alargamento dos picos consiste na combinação de dois componentes: alargamento devido ao tamanho dos cristalitos e devido às tensões provenientes pela flutuação no valor da distância interplanar (Bowman, 1956). De acordo com estudos de Ergun (Ergun, 1976) as tensões estruturais surgem a partir de falhas e defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos.

O número médio de camadas por empilhamento \bar{n}_s é obtido pela relação entre o parâmetro (L_c) e a distância interplanar, d_{002} através da aproximação de Scherrer (Sharma *et al.*, 2000).

$$\bar{n}_s = \frac{L_c}{d_{002}} \quad \text{Eq. [3.7]}$$

A densidade relativa pode ser estimada pela seguinte expressão (Jin *et al.*, 2003):

$$\rho = \frac{7,267}{d_{002}} \quad \text{Eq. [3.8]}$$

A variação do volume relativo, também denominado fator de compressibilidade, é calculado segundo equação proposta por Wang *et al.* (2003):

$$-\frac{\Delta V}{V_o} = \frac{\rho - \rho_i}{\rho} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.9]}$$

Onde:

ρ : densidade relativa do grafite sem tratamento;

ρ_i : densidade relativa do grafite com tratamento.

3.6.3 - 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 Bezrukov (1976), é calculada segundo equação abaixo, conferindo uma relação direta com a eficiência do processo de síntese:

$$\alpha = \frac{n \cdot \rho_D}{m \cdot \rho_G} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.10]}$$

Onde:

n : quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

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

ρ_D : densidade teórica do diamante;

ρ_G : densidade teórica do grafite.

Substituindo os valores conhecidos das densidades do grafite e diamante 2,25 e 3,51 g/cm³ respectivamente, tem-se:

$$\alpha = 0,641 \cdot \frac{n}{m} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.11]}$$

Segundo Kidalov *et al.* (2007) também pode avaliar a produtividade pela percentual do grafite transformado (GT) na síntese de diamante:

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

Onde:

m_D : quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

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

3.6.4 – Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais

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

$$v = \frac{\alpha}{t} \quad \text{Eq. [3.13]}$$

Onde v é a velocidade de crescimento, α é a produtividade do processo e t , o tempo de síntese.

3.6.5 – Distribuição da Granulometria

Os cristais obtidos em cada aglomerado foram separados por granulometria utilizando peneiras padronizadas da marca BRONZINOX, com auxílio de um vibrador da marca PRODUTEST. Cada ciclo de separação teve duração de 30 minutos. A seqüência de peneiras disponíveis no LAMAV/CCT/UENF que foram utilizadas foi a seguinte (em μm): 500, 425, 355, 300, 250, 212, 150, 106, 53 e fundo. A tabela 3.4 mostra a seqüência de peneiras utilizadas, caracterizando 10 grupos granulométricos.

Tabela 3.4 – Grupos granulométricos caracterizados pela seqüência das peneiras.

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

3.6.6 – Friabilidade

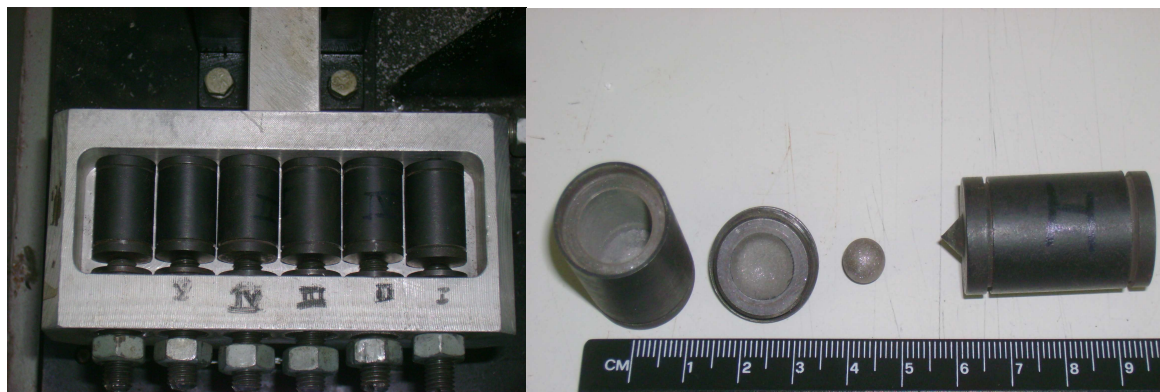
Com o objetivo de se estimar a qualidade dos diamantes e avaliar a resistência mecânica, foram realizados os testes de friabilidade.

O equipamento FRIETESTER 1, fornecido pela empresa Composite Complex sediada em Kiev, figura 3.12, foi utilizado para a determinação da friabilidade dos cristais.



(a) Vista geral

(b) Vista do interior



(c) Suporte das jarras

(d) Jarra e esfera de moagem

Figura 3.12 - Equipamento utilizado nos testes de friabilidade.

Para a realização dos ensaios são pesados dois quilates (0,4 g) de diamantes e colocados no recipiente apropriado, figura 3.12 (b), que por sua vez é instalado no Frietester. Para evitar erros de obtenção de dados, os testes foram realizados apenas com as três faixas granulométricas nas quais ocorreram maior produtividade dos diamantes por síntese.

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.

Após a realização de cada ensaio deve ser determinado o índice de friabilidade.

Todos os testes foram efetuados sob as mesmas condições de trabalhos anteriores já realizados no Setor de Materiais Superduros do LAMAV, ou seja, 100 ciclos e 40 Hz (2400 rotações por minuto) (Ramalho, 2007; Sá, 2009).

O índice de friabilidade também com base nos trabalhos já citados, foi determinado pela equação (Caveney, 1975):

$$IF = \frac{t}{\ln\left(\frac{100}{R}\right)} \quad \text{Eq. [3.14]}$$

Onde:

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

t : tempo do teste.

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

$$\text{Percentual de Quebra (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{Eq. [3.15]}$$

Onde:

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

m_2 : massa original da amostra do teste.

Após os testes partículas foram novamente separadas por granulometria, depois dos testes. 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

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos e a discussão das análises realizadas visando a determinação da influência do zinco sobre o processo de obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C em condições de altas pressões e altas temperaturas.

4.1 – Caracterização da Matéria-Prima

Conforme descrito na metodologia, a mistura reativa de base é composta por grafite e liga Ni-Mn, a qual posteriormente foi dopada com diferentes teores de zinco. A caracterização estrutural e morfológica do grafite e da liga estão apresentadas a seguir. As figuras 4.1 e 4.2 mostram os difratogramas do grafite e da liga Ni-Mn. Nas figuras 4.3 e 4.4 as micrografias exibindo a morfologia do grafite e da liga.

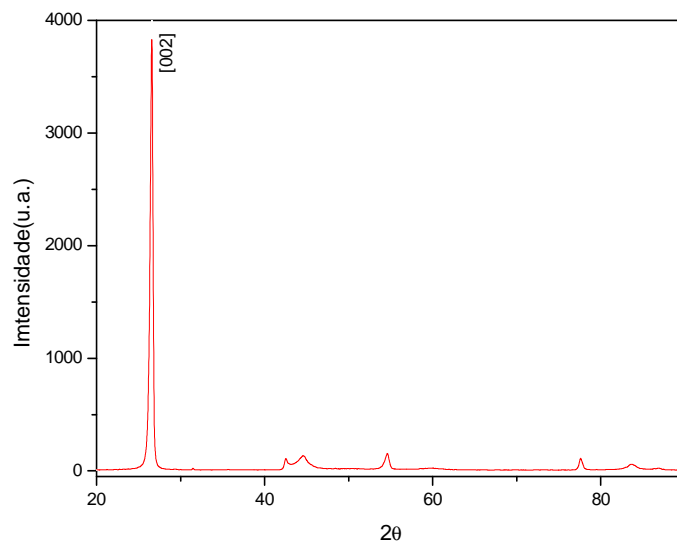


Figura 4.1 – Difratograma de raios x do grafite.

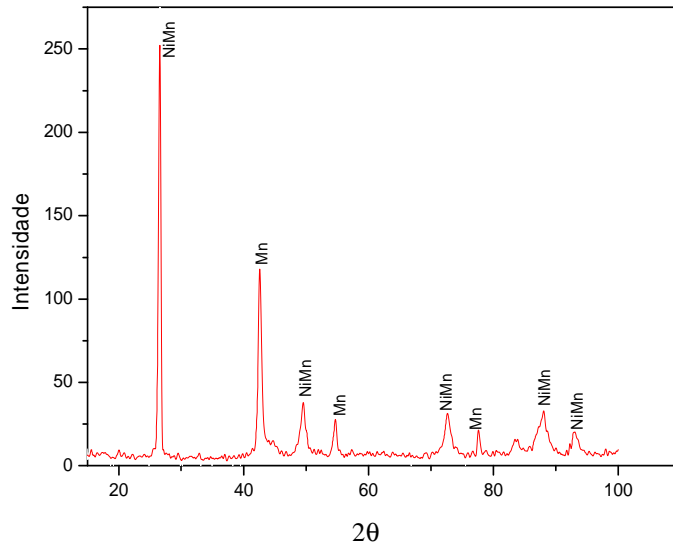
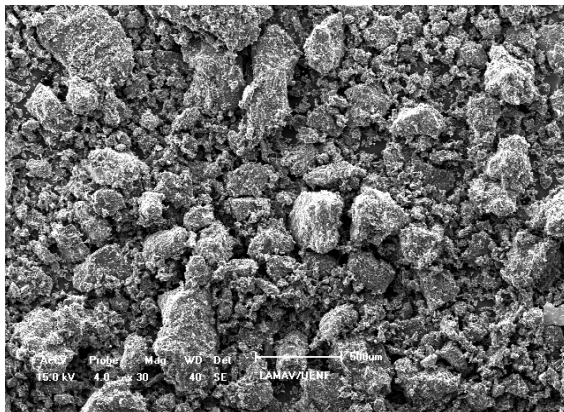
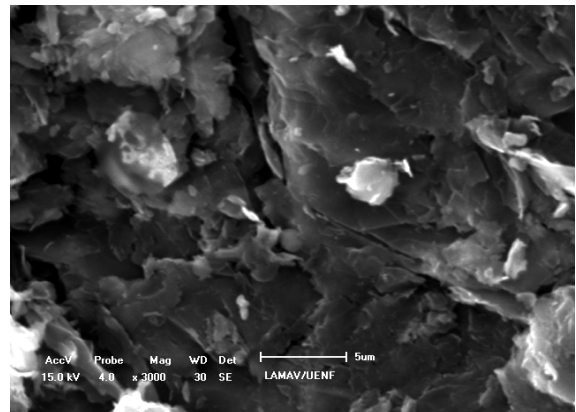


Figura 4.2 - Difractograma de raios x da liga Ni-Mn.

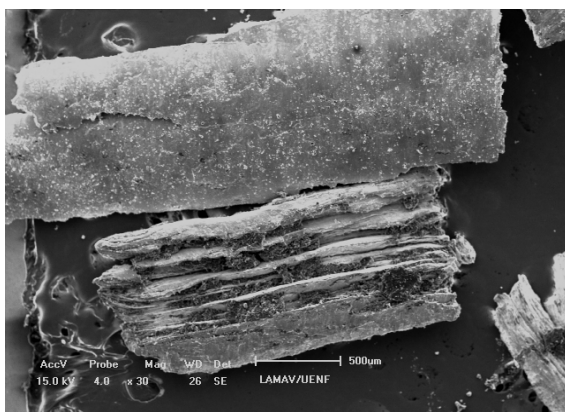


(a)

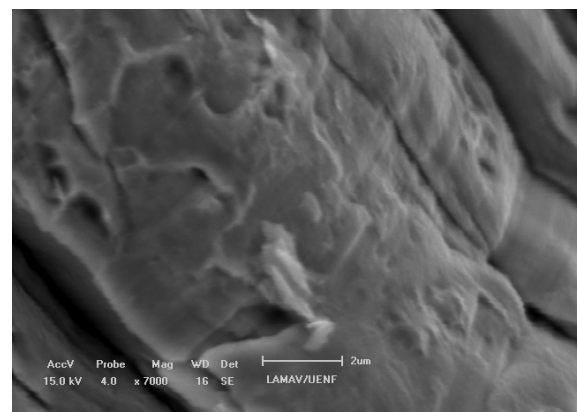


(b)

Figura 4.3 – Morfologia característica do grafite. (a) aspecto geral das partículas; (b) detalhe da morfologia.



(a)



(b)

Figura 4.4 – Morfologia característica da liga Ni-Mn. (a) aspecto geral; (b) detalhe da microestrutura.

Conforme observado na figura 4.3, o grafite utilizado nesta tese constitui-se

de partículas com tamanho variando entre 50 e 600 μm . A morfologia das partículas, mostrada na figura 4.3(b), consiste de pequenas escamas e placas. Já a liga Ni-Mn é constituída por cavacos de forma retangular com tamanho das partículas variando de 0,35 a 2,5 mm^2 .

4.2 – Calibração da Pressão e da Temperatura

Na figura 4.5 está apresentado o gráfico obtido para a calibração da pressão e na figura 4.6 a curva de calibração da temperatura.

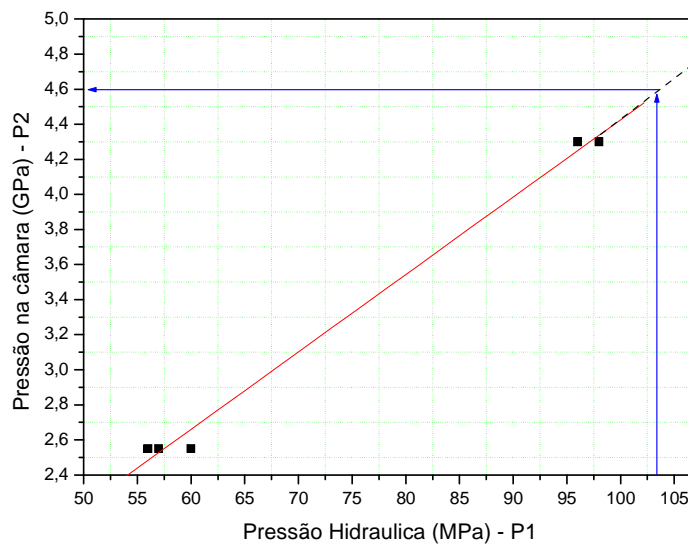


Figura 4.5 – Curva de calibração da pressão.

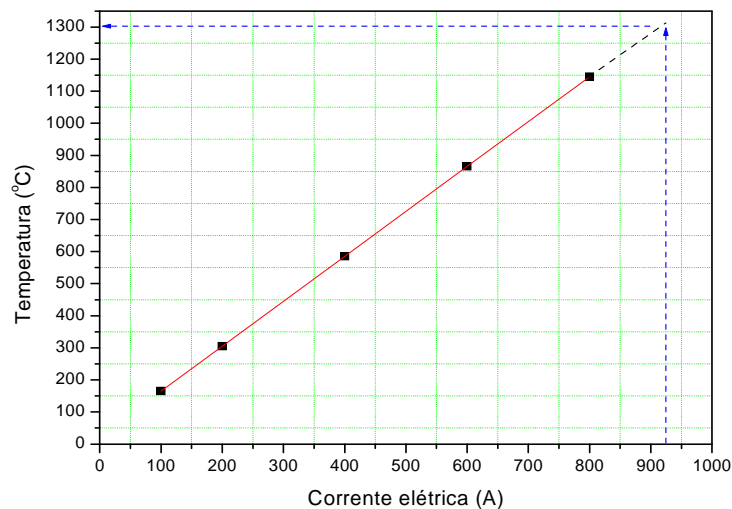


Figura 4.6 – Curva de calibração da temperatura.

Os parâmetros de pressão e temperatura utilizados neste trabalho foram os mesmos utilizados por Medeiros (2005) e Sá (2009), ou seja, pressão no cilindro

principal de 103 MPa (P_1) e corrente elétrica de 920 A. Assim, de acordo com as curvas de calibração os parâmetros de síntese correspondem, respectivamente, à 4,6 GPa e 1300 °C.

4.3 – Comportamento dos Parâmetros Indiretos do Processo de Síntese

Como descrito na metodologia, cada ciclo de síntese foi automaticamente monitorado via registro dos parâmetros indiretos do processo, ou seja, potência, resistência, corrente elétrica, tensão e pressão hidráulica. Um diagrama típico destes parâmetros está apresentado na figura 4.7.

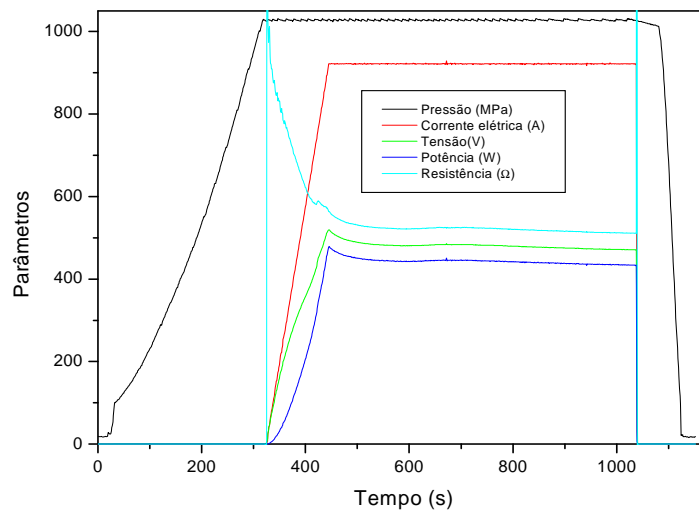


Figura 4.7 – Variação dos parâmetros em função do tempo de síntese.

Os parâmetros elétricos exibiram alterações sensíveis à presença do zinco na mistura reativa. Conforme pode ser visto na figura 4.8, após acionamento do circuito elétrico a resistência sofre uma queda abrupta durante cerca de 50 s e, em seguida sofre um ligeiro aumento. Este comportamento é visualizado no detalhe do gráfico mostrado na figura 4.9. Vale lembrar que neste intervalo ainda não foi atingida a corrente de síntese. Cabe mencionar também que para se manter a corrente controlada forçosamente haverá variação na diferença de potencial elétrico (voltagem) e na potência elétrica, conforme mostrado na figura 4.10. Isto é justificado pelo fato de que a resistência da célula de reação varia continuamente durante todo o processo devido às sucessivas transformações que vão ocorrendo no interior da câmara de compressão, principalmente devido à fusão dos metais e posterior nucleação e crescimento dos cristais, caracterizando a mudança de fase que altera a resistência elétrica.

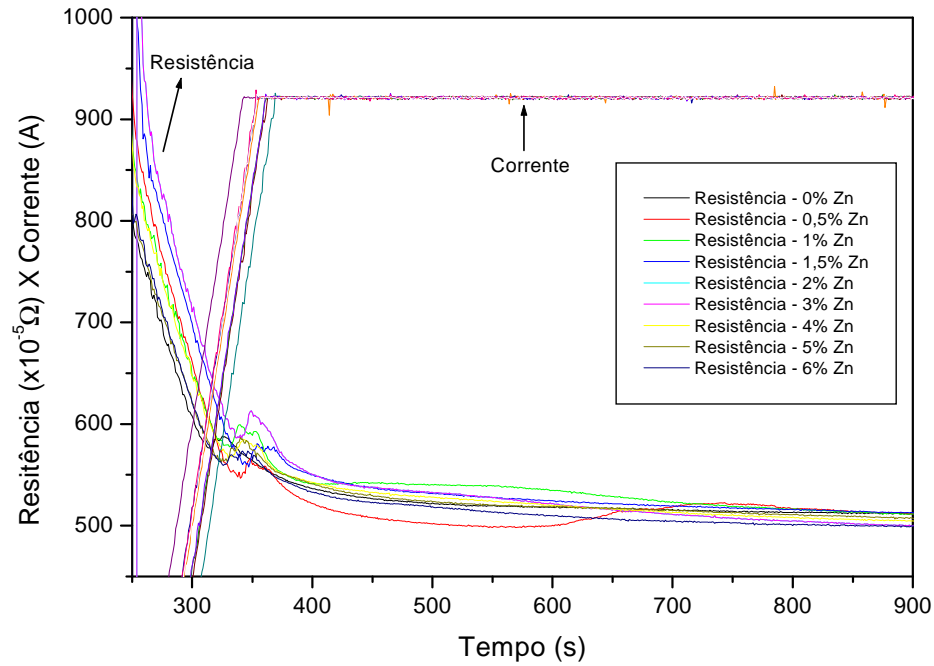


Figura 4.8 – Comportamento da resistência elétrica durante execução do processo de síntese sob a corrente elétrica controlada.

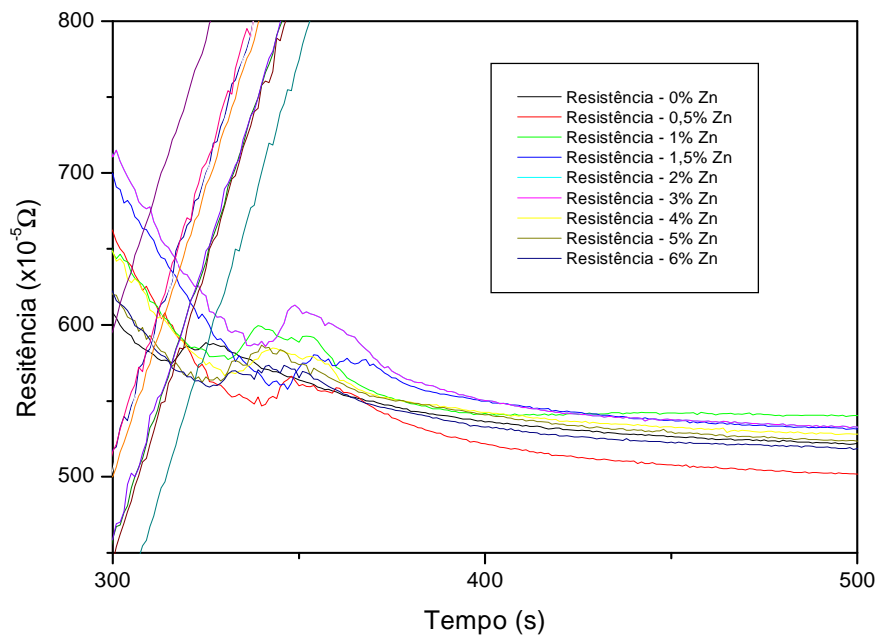


Figura 4.9 – Detalhe do comportamento da resistência elétrica relativo à figura 4.8.

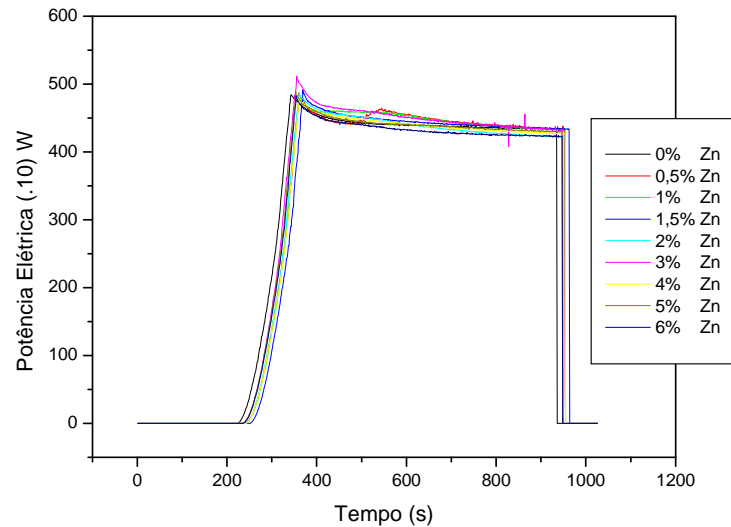


Figura 4.10 – Comportamento da potência elétrica durante execução do processo de síntese.

A análise da figura 4.10 mostra que no início do processo, ou seja, até cerca de 350 s todas as amostras apresentam o mesmo comportamento. Nota-se um aumento da potência significativa somente para adição de 0,5% Zn no intervalo de aproximadamente 500 a 550s, alcançando valor máximo em aproximadamente 550s e, partir daí verifica-se uma contínua queda que perdura até o final do processo. Para os outros teores observa-se em geral, após alcance do ponto máximo, comportamento descendente das curvas até atingirem um valor mínimo.

O alcance da potência elétrica máxima utilizada, figura 4.10, 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. Segundo Kidalov *et al.* (2008) o perfil das curvas de potência e resistência elétrica depende da composição do aglomerado. Assim, o comportamento observado nas figuras 4.8 e 4.10 sugere 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, e novamente volta a subir com maior inclinação para teor 0,5% Zn, conforme já mencionado. Isto pode ser um indicativo do valor para alcance de maior produtividade, bem como a presença do estágio inicial de crescimento dos cristais e/ou velocidade de crescimento alta.

Em relação às amostras sem zinco, observou-se um aumento médio de 5,46% na potência em função da adição de 0,5% Zn. Aparentemente, o mecanismo

responsável por essa variação é distinto daquele observado nas amostras com zinco.

A curva da amostra com 0% Zn difere das demais devido ao fato de que a resistência elétrica, em torno de 310s do início do processo de aquecimento, começa a se elevar em tempo menor do que as demais, figura 4.8. Do início do processo de aquecimento até em torno de 400s ocorre queda da resistência elétrica das amostras com zinco, enquanto para 0% Zn finaliza após 320s. Pode-se então inicialmente argumentar que o zinco modifica as condições do processo de molhabilidade do grafite e, conseqüentemente, muda a energia superficial das partículas no meio reacional que, por sua vez irá influir sobre o processo de nucleação dos cristais.

Ao ser atingida a corrente de síntese ocorre o aumento do valor da resistência elétrica para todas as amostras. Sendo o diamante um material mal condutor elétrico, este comportamento pode ser atribuído ao crescimento dos cristais. Posteriormente, o comportamento das curvas é decrescente, exceto para as amostras com 0,5% de zinco, nota-se dois significativos aumentos de valores da resistência, por cerca de 340s e 620s.

4.4 – Avaliação do Processo de Síntese em Função da Adição de Zinco com Dez Minutos de Duração

4.4.1 – Avaliação da Produtividade

A produtividade (α) do processo de síntese foi calculada a partir da equação de Berzrukov (1979), como mencionado na metodologia, 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 tabela 4.1 estão apresentados os resultados relativos à produtividade do processo para os diferentes teores de zinco. Conforme pode ser observado, os valores de menor produtividade foram promovidos para adições de 1,5 a 4% Zn e 6% Zn, sendo este último teor responsável pela menor produtividade encontrada. O comportamento da mudança da produtividade pode ser bem visualizado na figura 4.11.

Tabela 4.1 – Rendimento e produtividade do processo em função do teor de Zn.

Teor de Zn (%)	Rendimento (g)	Produtividade (α)	% Grafite Transformado
0	7,25	23,44	37,2
0,5	7,56	24,05	38,96
1,0	6,70	22,23	34,71
1,5	6,02	20,53	31,35
2,0	5,87	21,27	30,71
3,0	5,88	19,62	31,08
4,0	5,74	20,45	30,66
5,0	7,42	23,50	38,67
6,0	4,69	16,60	25,58

Entre 1,5 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%. Entretanto, com 0,5% Zn o processo alcança maior valor de produtividade.

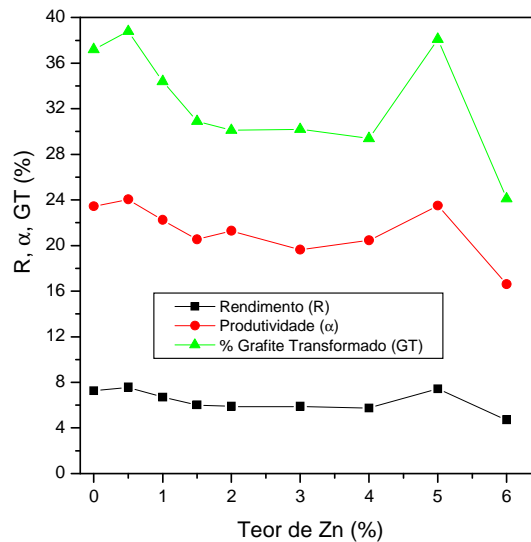


Figura 4.11 - Variação da produtividade do processo.

No intuito de associar a produtividade com adição de Zn e parâmetros elétricos, foi feita uma regressão linear pelo ajuste dos pontos do trecho da curva

corresponde ao início da subida da resistência, ou seja entre 315 e 320s, observada no gráfico da figura 4.8. O objetivo é associar o grau de transformação do grafite em diamante com a inclinação da resistência elétrica no teor citado. A tabela 4.2 apresenta as equações com respectivos coeficientes de correlações, sendo R a variável dependente do valor da resistência elétrica ($\cdot 10^{-5}\Omega$) e T a variável tempo independente (s). O modelo da regressão linear é $R = aT + b$.

Tabela 4.2 – Equações das regressões lineares com seus coeficientes de correlação.

% Zinco	Equação	Coeficiente de correlação (%)
0	$R = 0,86T + 306,44$	85,31
0,5	$R = 3,45T - 463,02$	99,89
1	$R = 3,08T - 460,18$	89,43
1,5	$R = 2,43T - 271,00$	85,47
2	$R = 2,48T - 415,69$	88,18
3	$R = 1,44T - 59,20$	91,59
4	$R = 1,82T - 41,08$	89,03
5	$R = 3,33T - 864,58$	95,33
6	$R = 2,13T - 140,98$	87,71

Observa-se que o melhor ajuste, ou seja, o maior coeficiente de correlação foi da equação referente a 0,5%, evidenciando o resultado empírico mais estatisticamente satisfatório e também com maior coeficiente angular. O mesmo indica que um ínfimo acréscimo de tempo corresponde a um aumento de aproximadamente 3,45 vezes na resistência. Para facilitar a visualização destes resultados, na figura 4.12 está apresentado o gráfico resultante dos dados da tabela 4.2. Nota-se que o comportamento da resistência da amostra sem adição de zinco é totalmente distinto daquele observado para as amostras com zinco. Esta observação, aliada ao fato de que todos os experimentos foram realizados sempre nas mesmas condições experimentais, induz à constatação de que o teor de zinco é o responsável pelas alterações observadas no comportamento dos parâmetros elétricos, os quais por sua vez serão responsáveis pelas alterações dos parâmetros de síntese. Portanto, é de se esperar que o tanto o rendimento quanto as características dos cristais produzidos também sejam afetados. Este fato será

discutido em maiores detalhes nos itens a seguir onde serão analisadas a morfologia e distribuição da granulometria dos cristais obtidos.

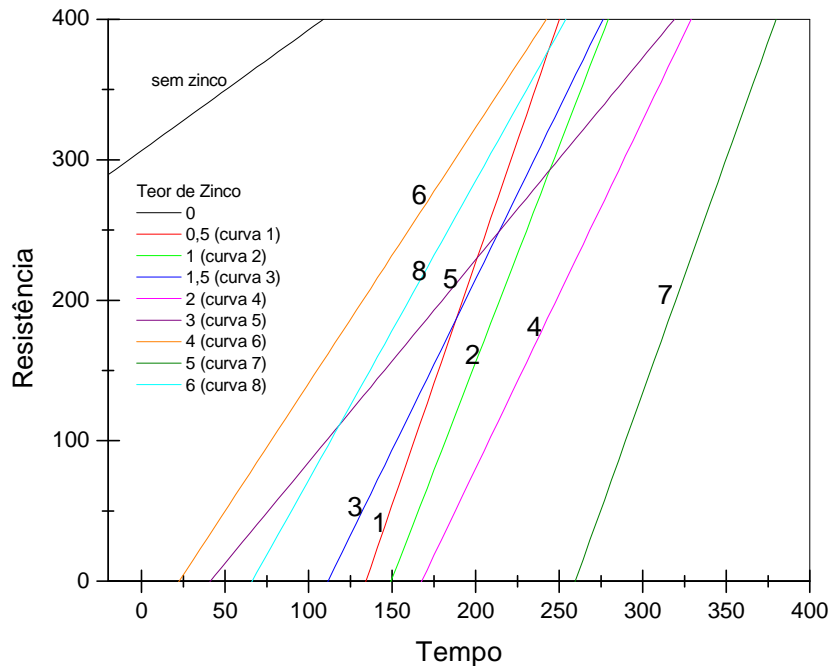


Figura 4.12 – Curvas de regressão da resistência elétrica em função do teor de zinco.

4.4.2 – Distribuição da Granulometria

Após o processo de síntese e análises prévias de cada aglomerado (difração de raios x e microscopia eletrônica) segue-se a etapa de execução dos procedimentos de extração e limpeza dos diamantes (metodologia de purificação). Os diamantes contidos em cada aglomerado foram pesados e, em seguida, submetidos à separação granulométrica e análise da morfologia. O comportamento da distribuição granulométrica em função do teor de zinco pode ser visto na figura 4.13. Como são muitas curvas, nas figuras 4.14 e 4.15 são apresentadas as distribuições para, respectivamente, os maiores e menores rendimentos.

A observação das figuras 4.13 a 4.15 deixa evidente que, independente da presença de zinco na zona de nucleação e crescimento dos cristais, a formação de cristais de granulometria inferior a 250 μm é uma característica marcante do processo de síntese. Porém, esta afirmativa só deve ser tomada como verdadeira para os parâmetros de pressão, temperatura e tempo aplicados neste estudo, uma vez que é bem conhecido na literatura que tamanho e morfologia dos cristais é extremamente dependente dos parâmetros de síntese.

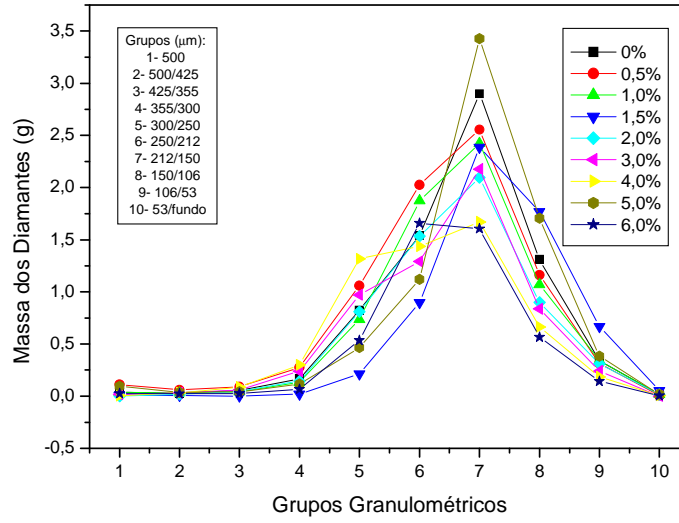


Figura 4.13 – Distribuição granulométrica em função do teor de zinco.

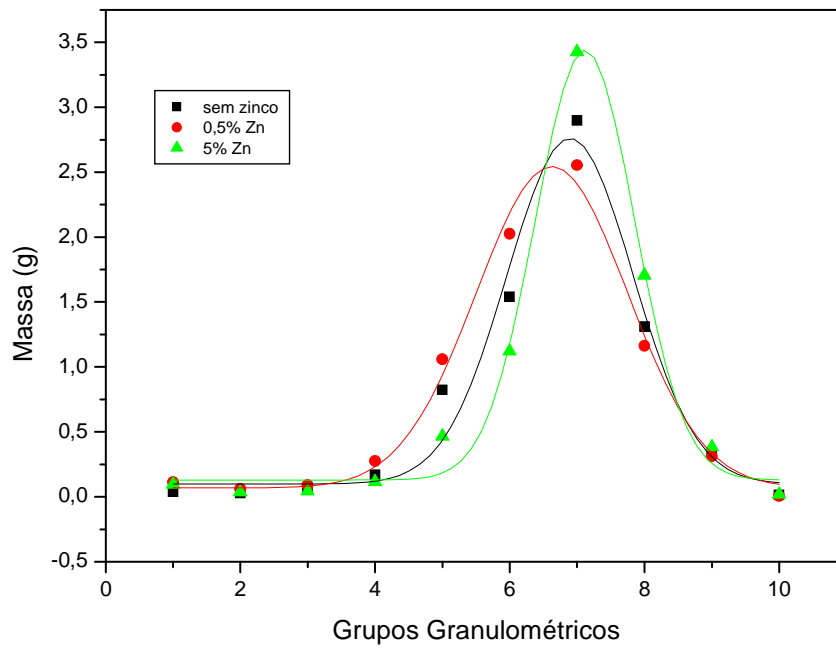


Figura 4.14 – Distribuição granulométrica para teores com maiores rendimentos.

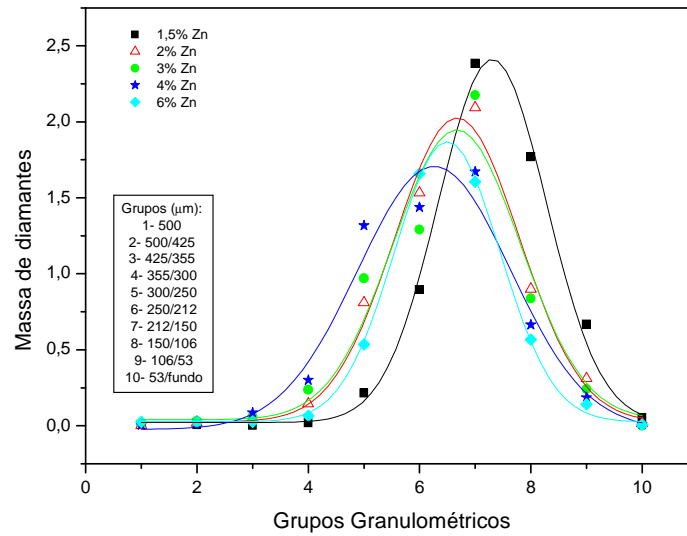


Figura 4.15 – Distribuição granulométrica para teores com menores rendimentos.

Uma outra característica marcante é a clara tendência do deslocamento do pico de produtividade em direção às maiores frações em função do teor de zinco para as todas as amostras, sendo este efeito mais significativo para as amostras de menor rendimento, figura 4.15. Para evidenciar esse aspecto foi construído o gráfico apresentado na figura 4.16.

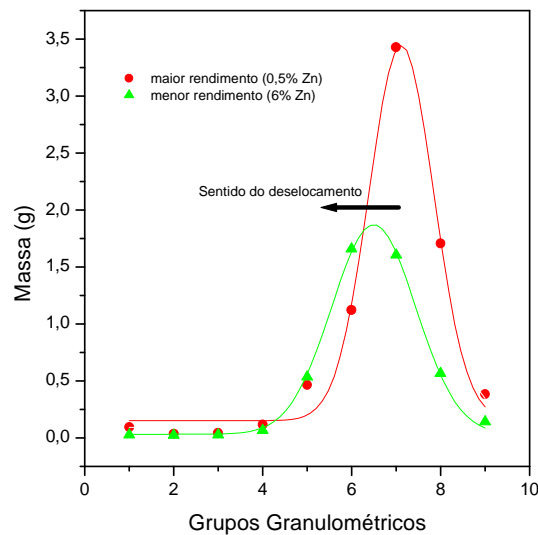
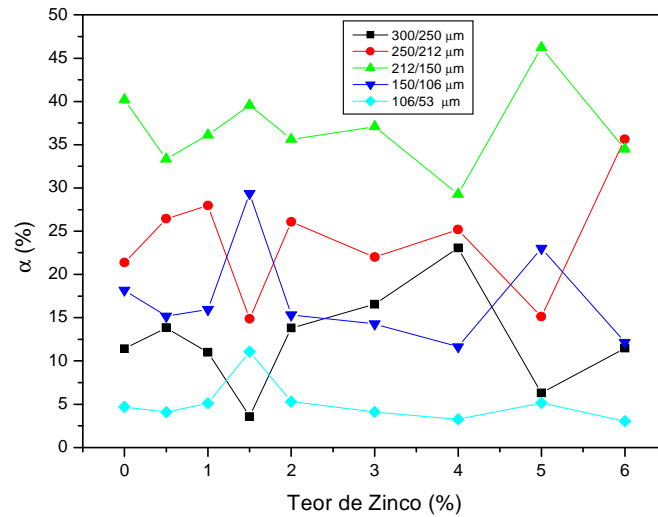


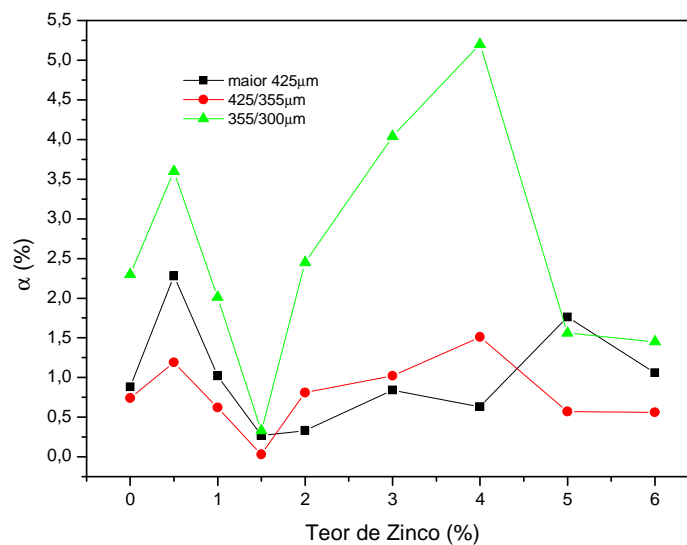
Figura 4.16 – Distribuição da granulometria para as amostras de maior e menor rendimento.

Para avaliar melhor este efeito foi calculada a quantidade relativa de cristais ($\alpha\%$) em cada granulometria. Para este cálculo foi tomada razão entre a massa em

cada granulometria e a massa total de diamantes obtidos. O comportamento encontrado para as granulometrias de 300/250, 250/212, 212/150, 150/106 e 106/53 μm está apresentado na figura 4.17(a) e para as granulometrias de 500/425, 425/355, 355/300 na figura 4.17(b).



(a)



(b)

Figura 4.17 – Quantidade relativa cristais por granulometria. (a) maiores; (b) menores.

Observando-se a figura 4.17(a) nota-se que o comportamento das granulometrias 212/150, 150/106 e 106/53 μm é praticamente o inverso do apresentado para as granulometrias 300/250 e 250/212 μm . Já para as granulometrias maiores que 300 μm esse comportamento não é observado, exceto a

partir da adição de 5% de Zn. O comportamento da distribuição da granulometria mostrado na figura 4.17(b) deixa evidente o deslocamento do pico em direção às maiores granulometrias. Uma outra informação que pode ser extraída da figura 4.17 é que o crescimento dos cristais apresenta comportamento diferenciado para as faixas de 0,5 a 1,5%, 1,5 a 4% e de 4 a 6%. Aparentemente a presença do zinco na zona de reação facilita o aumento dos cristais. Como a fração relativa às granulometrias menores do que 106 μm diminuem com o aumento do teor de zinco, pode-se inferir que, com o decorrer do processo, o aumento de zinco na zona de reação pode estar favorecendo a dissolução dos cristais menores. Este comportamento pode ser atribuído a redução da solubilidade do carbono na fusão metálica como resposta às variações na composição e propriedades da zona de reação. Este mesmo comportamento foi observado por Shipilo (2006) quando analisou a formação de diamantes no sistema Ni-Mn-C com adições de ferro cinza. Entretanto, este fato, neste ponto da presente análise é somente ainda uma especulação. Porém, esta mera suposição pode passar à categoria de hipótese a ser testada. Uma análise mais criteriosa sobre este aspecto está apresentada no item 4.5 referente ao mecanismo de síntese em presença do zinco.

4.4.3 – Morfologia dos Cristais

A morfologia dos cristais foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente é apresentado o aspecto geral dos cristais, para cada teor de zinco, apresentado na figura 4.18.

De acordo com os dados reportados na literatura (Skury 2001, Medeiros 2005, Bobrovnitchii 2007), os diamantes sintetizados no sistema Ni-Mn-C, utilizando o DAP com bigorna concavidade central, são caracterizados por apresentar morfologia predominantemente de cristais octaédricos, tetraédricos e resinoídes (cristais não facetados), conforme pode também ser visto na figura 4.18(a), este fato pode ser confirmado. Já com a adição de zinco na mistura reativa esse comportamento é alterado. Conforme destacado pelos círculos nas figuras, a partir de 0,5% começam a surgir cristais com morfologia cúbica e cubo-octaédrica. Em relação aos cristais obtidos sem zinco, o aumento do teor de zinco promove, em diferentes graus, a diminuição da concentração dos cristais resinoídes.

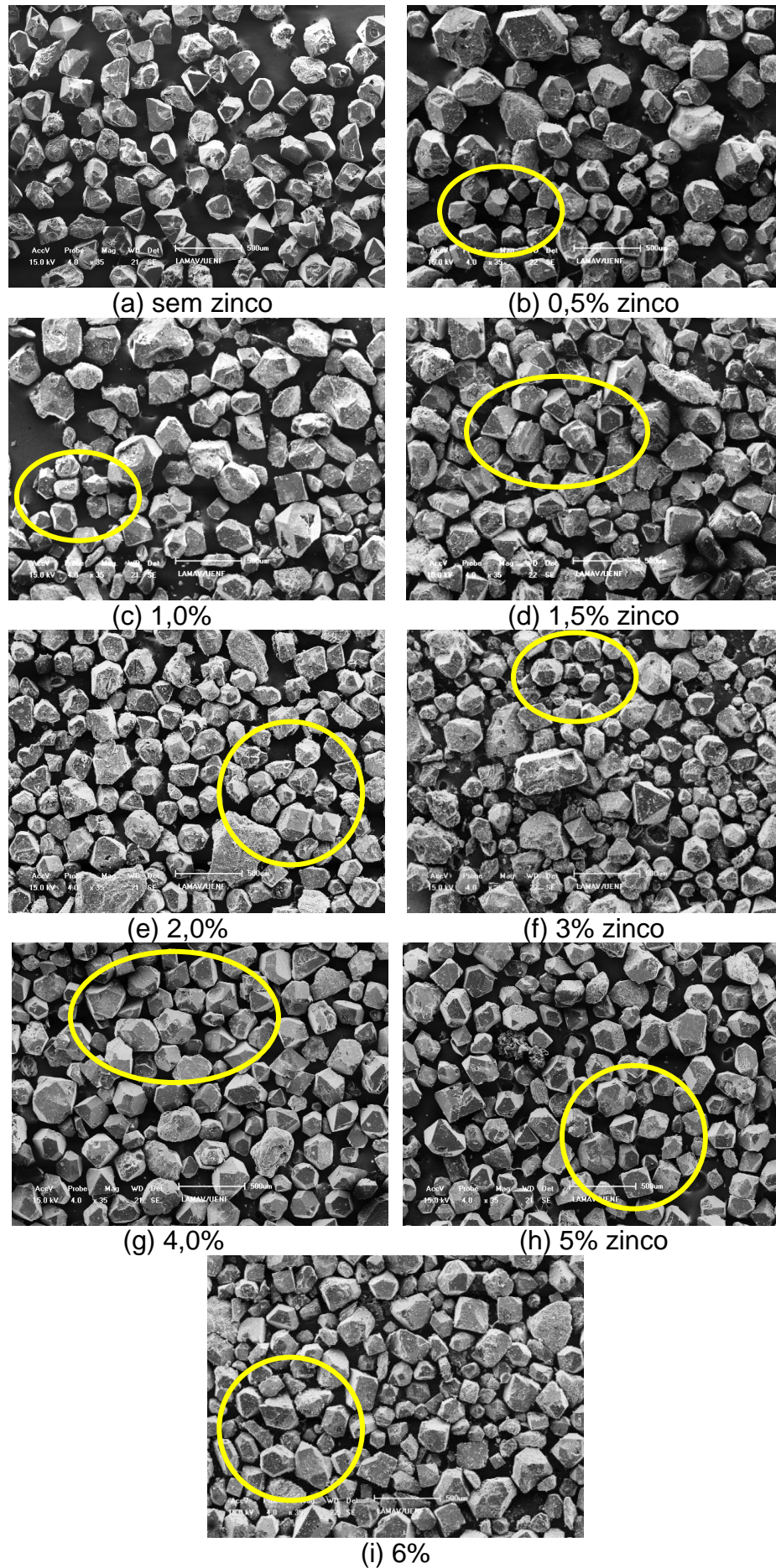
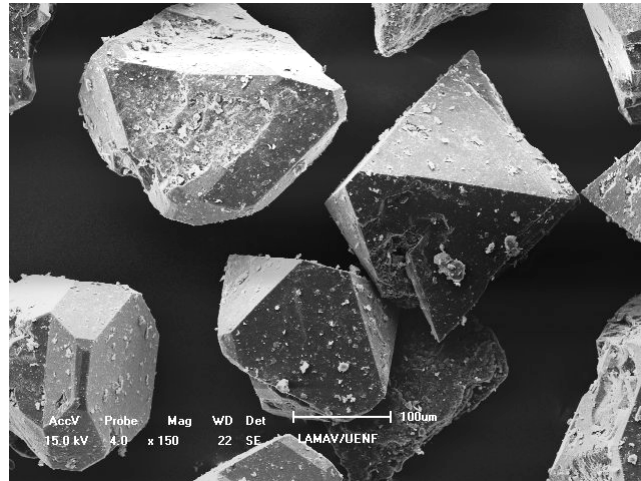
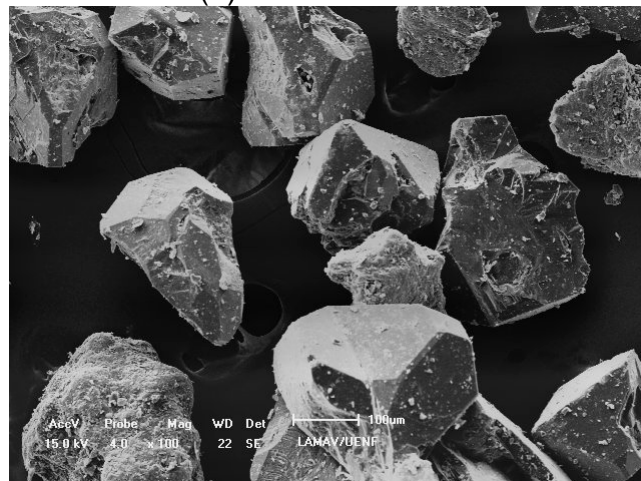


Figura 4.18 – Aspecto geral da morfologia dos cristais em função do teor de zinco.

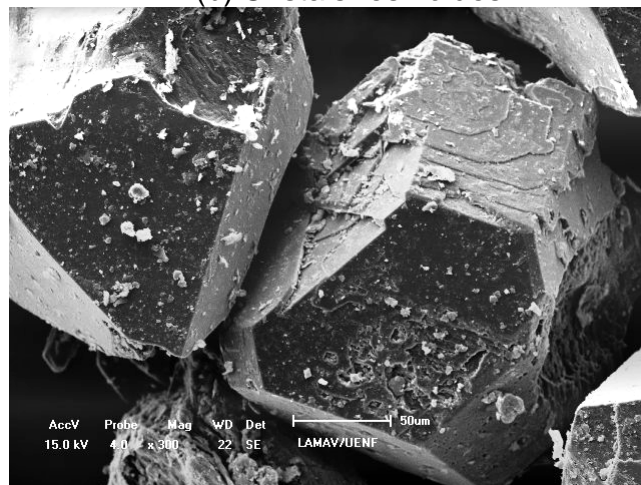
Na figura 4.19 estão apresentados, em maior aumento, imagens representativas dos cristais para obtidos sem a adição de zinco. Não foram encontrados cristais isentos de defeitos superficiais. Os cristais são caracterizados, em sua grande maioria, por apresentarem superfície bastante irregular, figura 4.19(a). Foram identificados muitos cristais resinóides, figura 4.19(b).



(a) Cristais facetados.



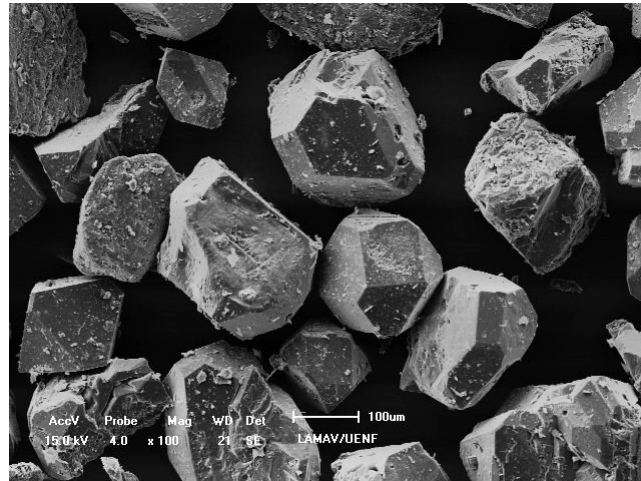
(b) Cristais resinóides.



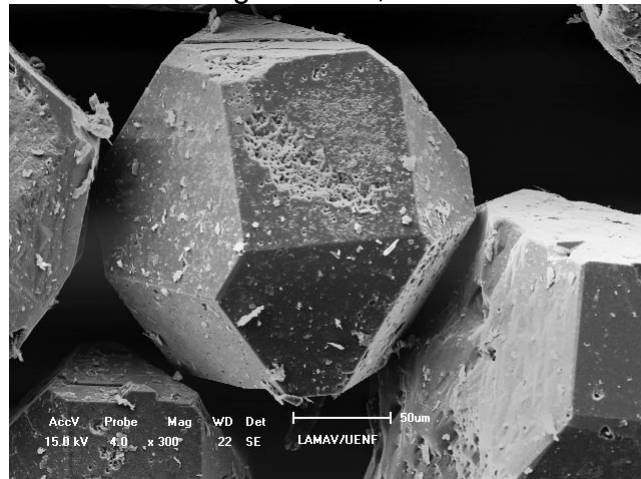
(c) Detalhe da superfície dos cristais.

Figura 4.19 – Morfologia dos cristais obtidos sem adição de zinco.

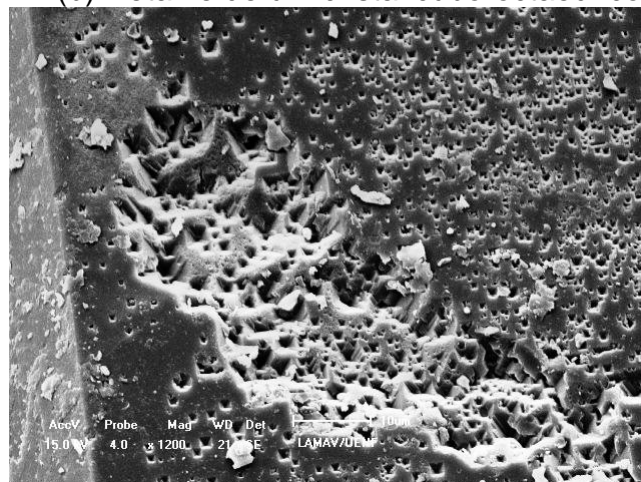
Com adição de 0,5% de zinco observa-se uma melhora na morfologia dos cristais, figura 4.20. A quantidade de cristais resinóides diminuiu significativamente. Cristais com superfícies irregulares é marcante. Entretanto, a comparação entre as figuras 4.19(c) e 4.20(c) mostra que os defeitos superficiais, associados ao processo de crescimento dos cristais, ou seja, marcas de crescimento são bastante distintas.



(a) Cristais com morfologia cubica, cubo-octaédrica e resinóides.



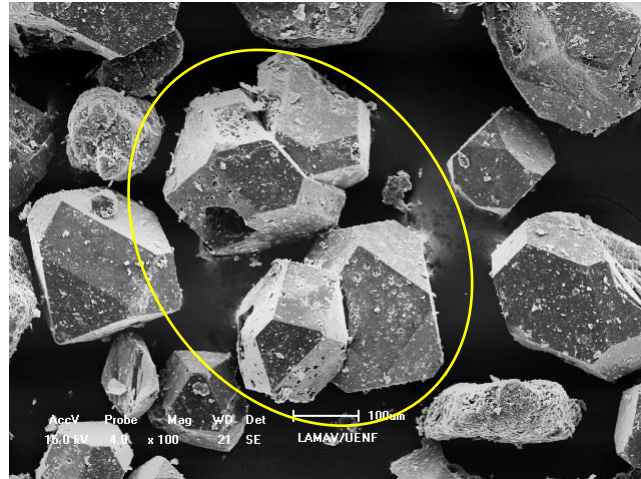
(b) Detalhe de um cristal cubo-octaédrico.



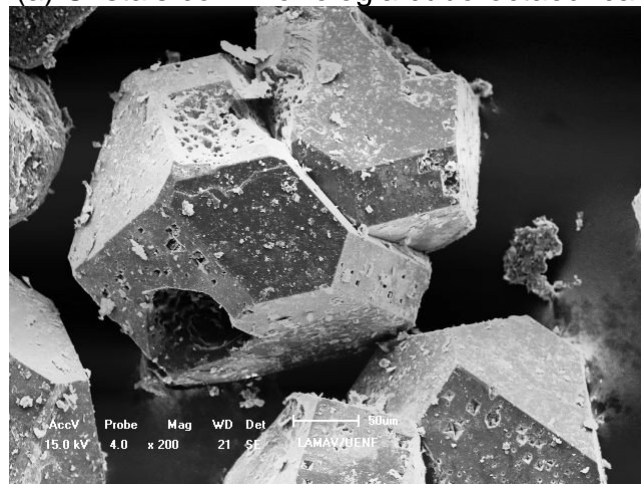
(c) Detalhe da superfície do cristal da figura 4.20(b).

Figura 4.20 – Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 0,5% de zinco.

Com adição de 1% de zinco foi observado o aparecimento de cristais geminados, destacados na figura 4.21(a). Todos os cristais exibem marcas de crescimento e, embora facetados em sua maioria, exibem muitos defeitos. A morfologia predominante foi a cubo-octaédrica.



(a) Cristais com morfologia cubo-octaédrica.



(b) Detalhe de um cristal cubo-octaédrico.



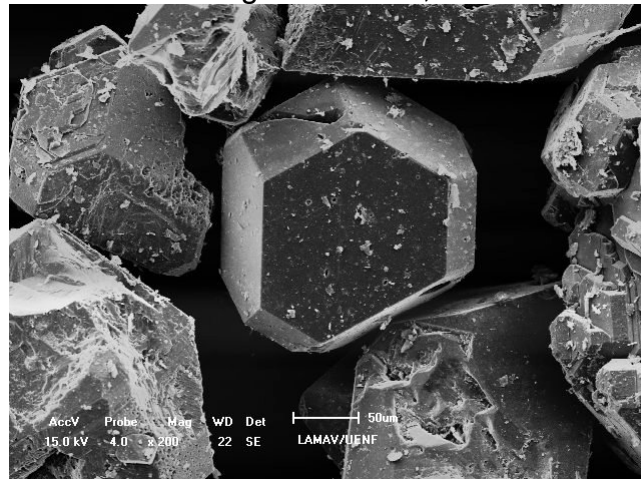
(c) Detalhe da superfície do cristal da figura 21(b).

Figura 4.21 – Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de zinco.

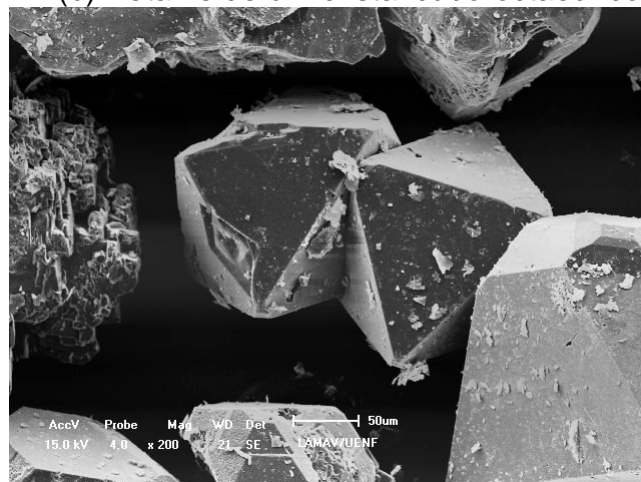
A adição de 1,5% promoveu a formação de cristais octaédricos e cubo-octaédricos, figura 4.22(a). A presença de cristais resinóides é bastante expressiva. Em comparação com os cristais apresentados nas figuras 4.19 a 4.20, cerca de 30% dos cristais obtidos apresentaram faces planas, mas não isenta de defeitos conforme pode ser observado nas figuras 4.22(b) e 4.22(c).



(a) Cristais com morfologia resinóide, cúbica e cubo-octaédrica.



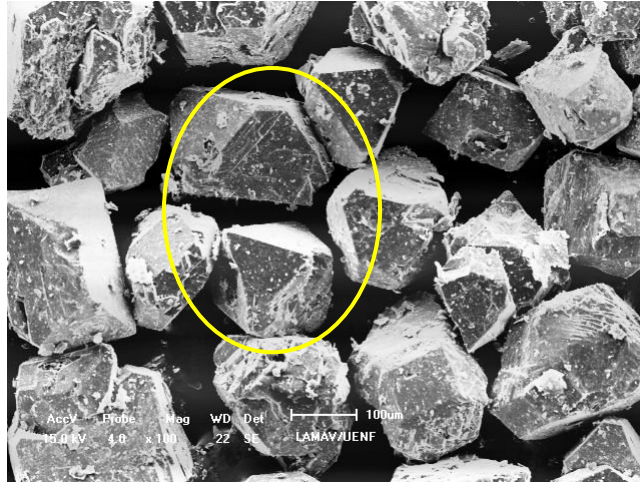
(b) Detalhe de um cristal cubo-octaédrico.



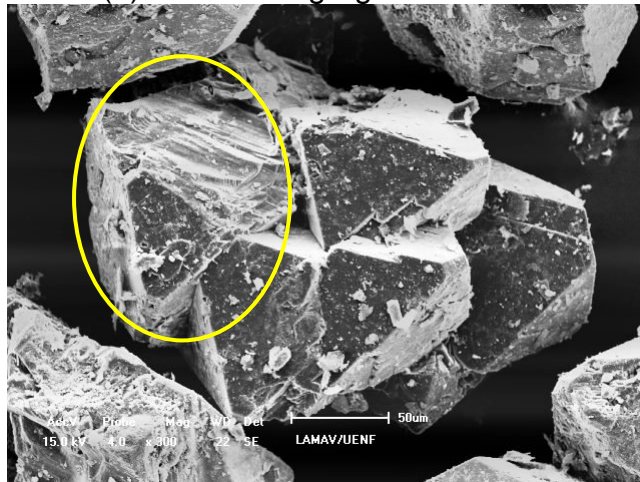
(c) Detalhe de cristais geminados.

Figura 4.22 – Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1,5% de zinco.

Para os cristais obtidos a partir da adição de 2% de zinco são caracterizados por morfologia diferenciada daquela observada para os menores teores de zinco, figura 4.23. Foram encontradas drusas, figura 4.23(b) e agregados cristalinos, figura 4.23(c). Uma característica marcante dos cristais é a presença de faces com crescimento interrompido, como destacado na figura 4.23(a) e 4.23(b).



(a) Cristais e agregados cristalinos.



(b) Detalhe de uma drusa.



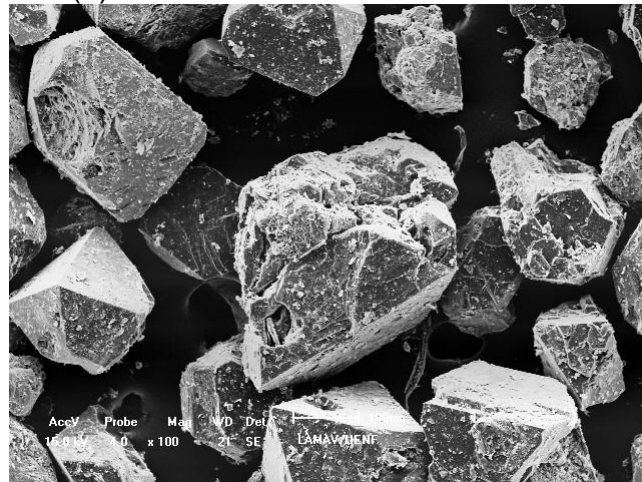
(c) Agregado cristalino.

Figura 4.23 – Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de zinco.

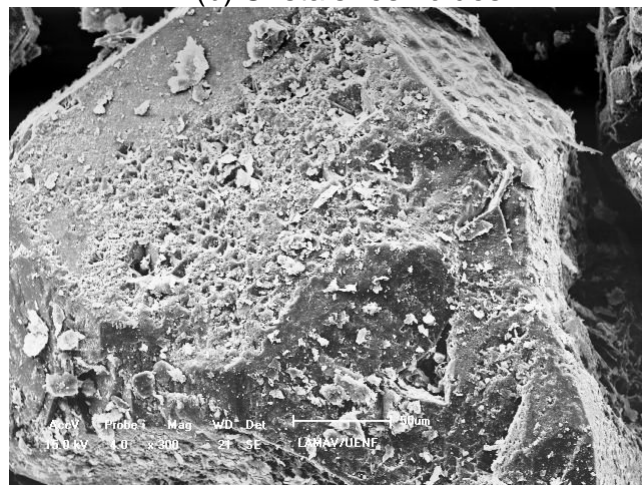
Com a adição de 3% de zinco foi notado que a morfologia dos cristais, figura 4.24, é muito semelhante àquela exibida pelos cristais obtidos sem a presença de zinco. Entretanto, a natureza dos defeitos superficiais, figura 4.24(c), é distinta, sendo mantido o mesmo padrão já observado para os cristais obtidos em teores inferiores a 3%.



(a) Cristais octaédricos e resinóides.



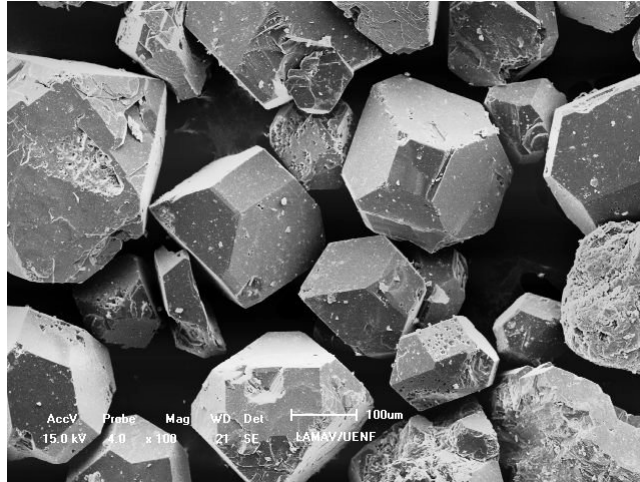
(b) Cristais resinóides.



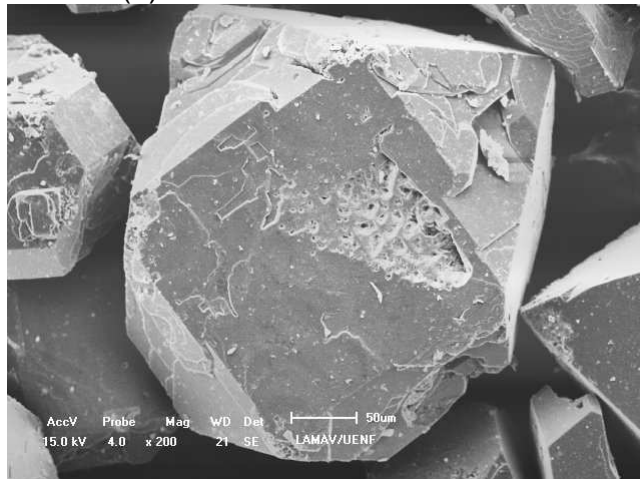
(c) Detalhe da face de um cristal com marcas de crescimento.

Figura 4.24 – Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de zinco.

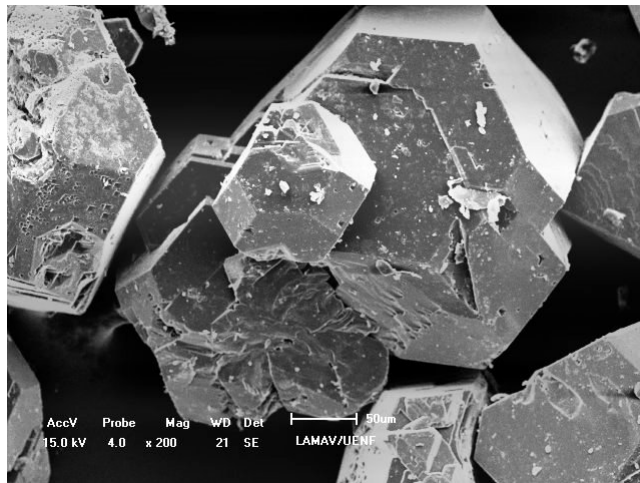
A adição de 4,0% promoveu a formação de cristais cubo-octaédricos, figura 4.25(a) e 4.25(b). A presença de cristais resinóides é baixa. Porém, ainda são identificados cristais em forma de drusas, figura 4.25(c). Embora uma expressiva quantidade de cristais apresente faces planas, foram encontrados muitos cristais com superfície bastante irregular resultante das condições de crescimento.



(a) Cristais cubo-octaédricos.



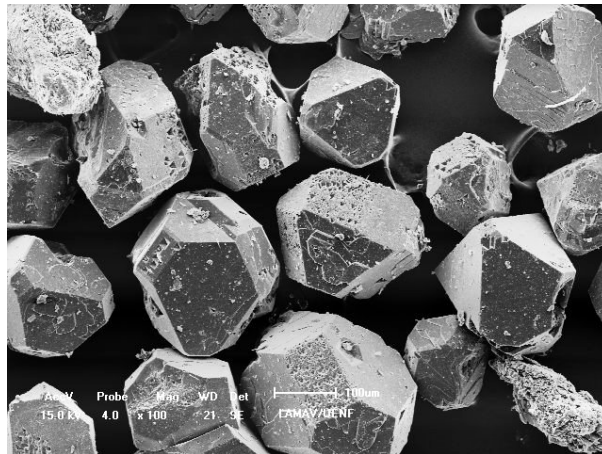
(b) Cristais cubo-octaédricos com marcas de crescimento.



(c) Detalhe de uma drusa.

Figura 4.25 - Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de zinco.

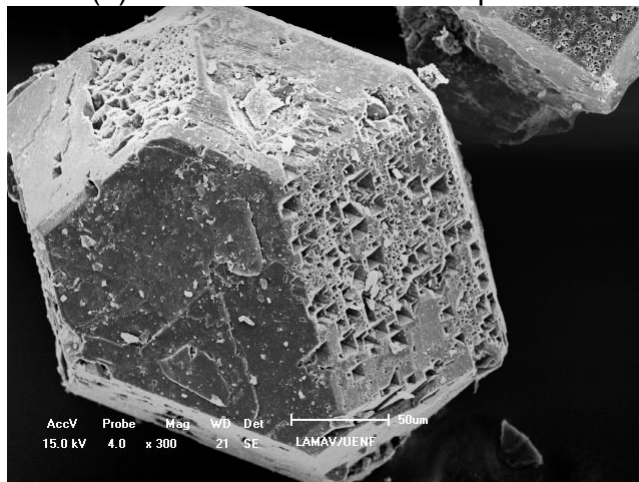
Os cristais obtidos a partir da adição de 5% de zinco, figura 4.26, apresentam, em sua maioria, forma cubo-octaédrica. Foi observada uma quantidade reduzida de resinóides e cristais geminados. Foram identificados também alguns cristais octaédricos. A superfície dos cristais, da mesma forma como observado para os outros teores de zinco, apresenta defeitos e marcas de crescimento, figura 4.26(b) e 4.26(c).



(a) Cristais cubo-octaédricos e octaédricos.



(b) Cristais com defeitos superficiais.



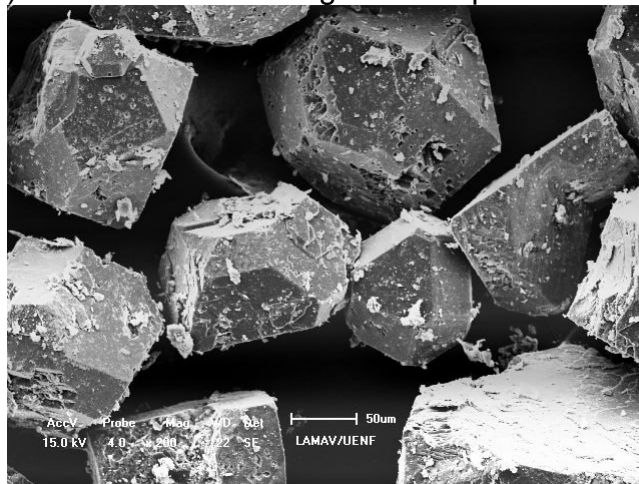
(c) Detalhe da superfície de um cristal cubo-octaédrico.

Figura 4.26 - Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 5% de zinco.

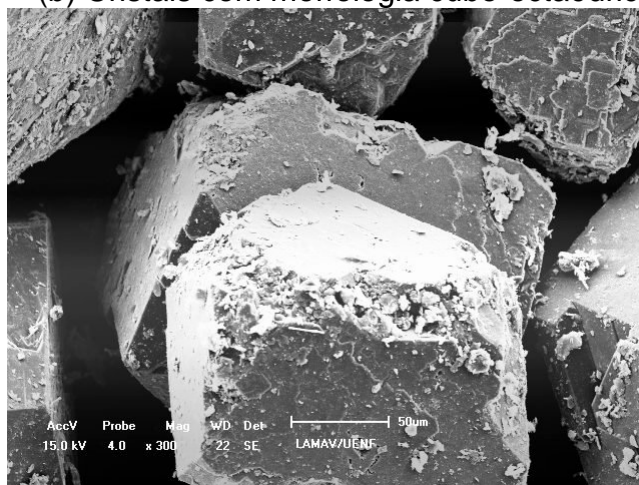
Para adições de 6%, figura 4.27, foi notada uma variação significativa nos cristais. Aparentemente existe uma predominância da morfologia cúbica. Porém foram identificados cristais com morfologia cubo-octaédrica, figura 4.27(b). A superfície dos cristais é bastante irregular conforme pode ser visto na figura 4.26(c).



(a) Cristais com morfologia cúbica predominante.



(b) Cristais com morfologia cubo-octaédrica.



(c) Detalhe da superfície de um cristal cúbico.

Figura 4.27- Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 6% de zinco.

Da análise das figuras 4.19 à 4.27 segue que a presença do zinco na zona de nucleação e crescimento dos cristais altera de forma significativa a morfologia dos cristais. Além disso, as alterações observadas no estado superficial dos cristais também podem ser atribuídas à presença ou não do zinco no processo de crescimento dos cristais.

A maioria dos cristais obtidos em presença de zinco apresentou faces predominantes nas direções {111} e, em menor escala, {100}. Diante disto pode-se dizer que, caso as condições de crescimento na zona de formação dos cristais fossem estáveis, a morfologia dos cristais deveria ser a cubo-octaédrica. Este mesmo comportamento foi também observado por Palyanov (2009).

Um outro ponto a ser abordado diz respeito aos tipos de defeitos superficiais observados nos cristais. Observa-se que as “marcas de crescimento” são dependentes do índice das superfícies. As faces {111}, como por exemplo, no cristal mostrado na figura 4.26(c), mostram o crescimento de camadas planas, enquanto um relevo tipo piramidal foi característico nas faces {100} e {101}. A razão para este comportamento está diretamente associada ao mecanismo de crescimento e cinética do processo, os quais serão discutidos em detalhes no item 4.5.

Vale lembrar que a morfologia dos cristais varia em função das condições termodinâmicas do processo de síntese (Field, 1979). Dependendo da velocidade de crescimento das faces cúbicas, a forma do cristal pode variar do cubo ao octaedro. Yamaoka *et al.* (1977) demonstrou que a forma octaédrica é a morfologia mais estável para as temperaturas mais elevadas enquanto que a forma cúbica é característica das temperaturas mais baixas (considerando-se a região de síntese catalítica no diagrama de fases do carbono).

4.4.4 – Comportamento dos Cristais em Testes de Friabilidade

O comportamento dos cristais nos mais diversos tipos de aplicações é determinado por sua estrutura. Por sua vez, a estrutura é um resultado direto do processo de crescimento do cristal e determina todas as características normalmente discutidas na literatura especializada sobre caracterização dos diamantes.

Uma das formas de caracterizar os cristais de diamante é a determinação da tenacidade/friabilidade dos grãos. Conforme descrito na revisão bibliográfica,

friabilidade é a medida da resistência ao impacto dos grãos sob determinadas condições, as quais estão associadas com a quebra de uma determinada proporção de partículas, ou seja, a determinação do índice de friabilidade.

Vale lembrar que a estrutura do cristal, do ponto de vista físico, compreende os átomos constituintes (carbono no caso dos diamantes) e o modo como esses átomos estão distribuídos na rede cristalina (a célula unitária do diamante é cúbica de face centrada). Os cristais de diamante obtidos pelo método catalítico em condições industriais não são perfeitos. Além do carbono, nitrogênio e outros elementos oriundos principalmente do solvente-catalisador usado na síntese estão presentes na rede cristalina. Diante disto, a determinação do índice de friabilidade pode também servir de indicativo para avaliar o efeito da presença do zinco na zona de crescimento dos cristais.

Para a determinação da friabilidade dos cristais obtidos foram escolhidas as granulometrias referentes aos grupos 5, 6 e 7, ou seja, respectivamente, 300/250 μm , 250/212 μm e 212/150 μm . A escolha destas granulometrias em particular deveu-se ao fato de que foram as que apresentaram maiores produtividades por ciclo de síntese para todas as adições de zinco.

Conforme descrito na metodologia, foram realizados os testes de friabilidade com 100 ciclos e frequência de 40 Hz (2400 rotações por minuto), sendo então posteriormente calculado o valor do índice de friabilidade para cada teor de zinco. A tabela 4.3 apresenta os valores das massas para as três faixas granulométricas após os testes de friabilidade.

Tabela 4.3 – Variação da massa retida para as três faixas granulométricas.

% Zn	Massa inicial (g)	Massa retida na peneira (g)		
		300/250 μm	250/212 μm	212/150 μm
0	0,4	0,177	0,240	0,313
0,5	0,4	0,310	0,070	0,251
1	0,4	0,179	0,239	0,314
1,5	0,4	0,237	0,277	0,303
2	0,4	0,246	0,317	0,272
3	0,4	0,22	0,269	0,307
4	0,4	0,249	0,191	0,320
5	0,4	0,204	0,287	0,325
6	0,4	0,300	0,217	0,323

Observa-se que, com a diminuição da faixa granulométrica das amostras, maior é a massa de diamantes que fica retida nas peneiras, evidenciando redução no percentual de quebra dos cristais. A tabela 4.4 e figuras 4.28 e 4.30 mostram o percentual de quebra e o índice de friabilidade (IF) para cada faixa granulométrica em função do percentual de zinco.

Tabela 4.4 – Variação do percentual de quebra e do índice de friabilidade (IF).

% Zn	300/250 μm		250/212 μm		212/150 μm	
	% Quebra	IF	% Quebra	IF	% Quebra	IF
0	55,75	0,461	40,00	0,489	21,75	0,515
0,5	22,50	0,514	82,50	0,394	37,13	0,493
1	55,25	0,462	40,25	0,488	21,50	0,516
1,5	40,75	0,487	30,75	0,503	24,25	0,512
2	38,50	0,491	20,75	0,517	32,00	0,501
3	45,00	0,480	32,75	0,5	23,25	0,513
4	37,75	0,492	52,25	0,468	20,00	0,518
5	49,00	0,474	28,25	0,506	18,75	0,519
6	25,00	0,511	45,75	0,479	19,25	0,519

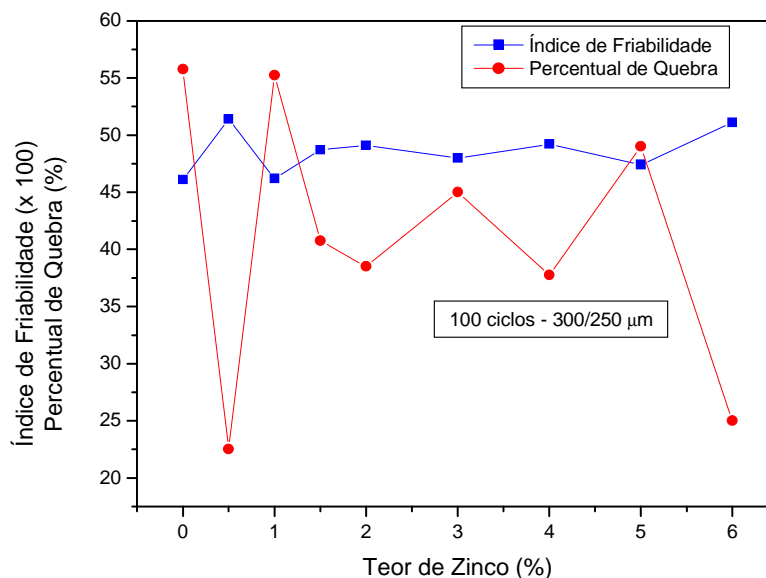


Figura 4.28 – Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 300/250 μm .

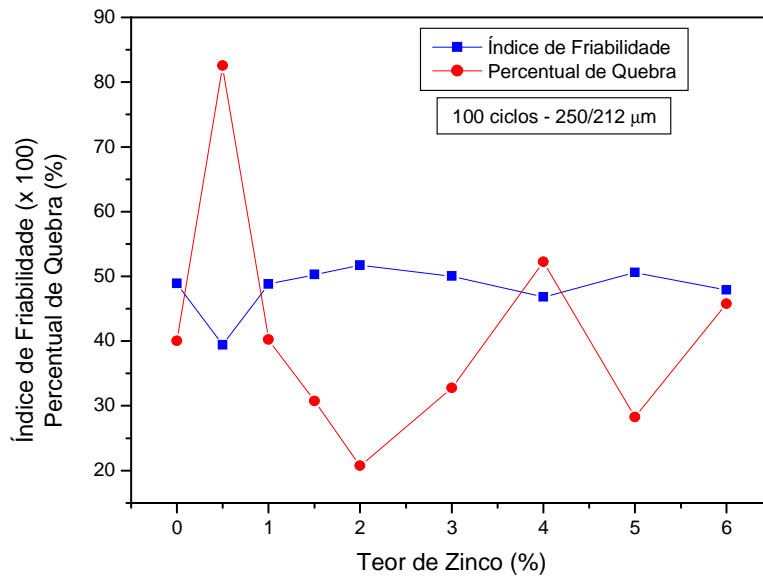


Figura 4.29 – Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 250/212 μm .

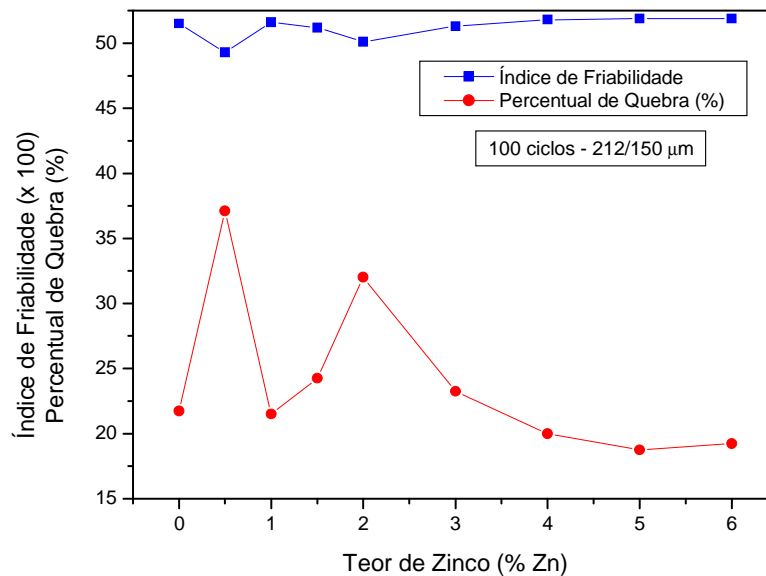


Figura 4.30 – Variação do IF e percentual de quebra em função do teor de zinco para granulometria de 212/150 μm .

Uma comparação do comportamento do IF em função do teor de zinco para as três granulometrias analisadas está apresentada na figura 4.31, onde fica claro que o IF da faixa 212/150, exceto para 0,5% de zinco, é pouco sensível à presença do zinco. Nota-se que a faixa granulométrica 250/212 é a que sofre maior variação do IF em função do teor de zinco, apresentando extremos de maior e menor IF. Em particular para adição de 0,5% de zinco, tomando-se como padrão o IF das amostras

sem adição de zinco, foi observada uma queda de cerca de 20% do IF e, para 2% de zinco um aumento de 6%. Já a faixa 300/250, exceto para 1%, o IF sofreu aumento de até 11% como no caso de 0,5% de zinco.

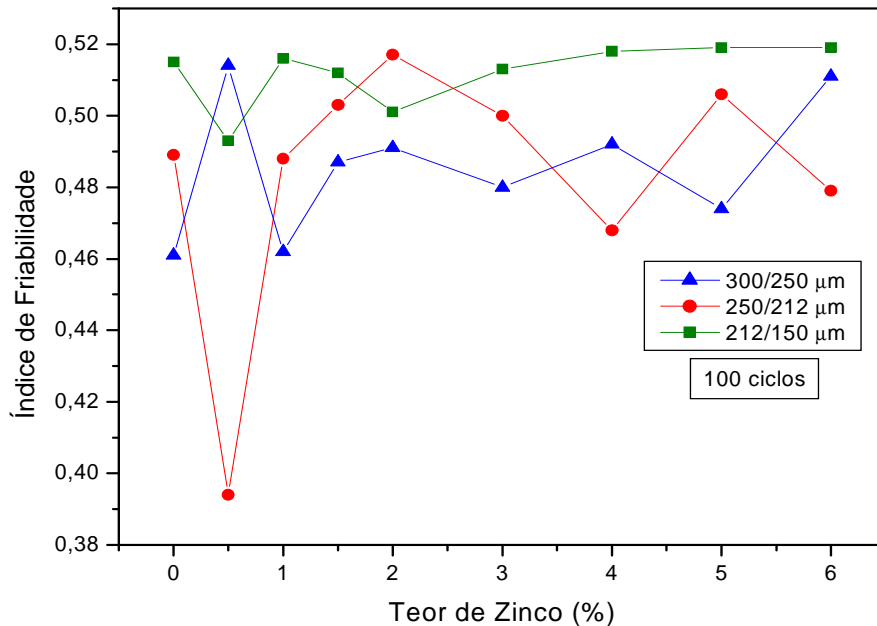
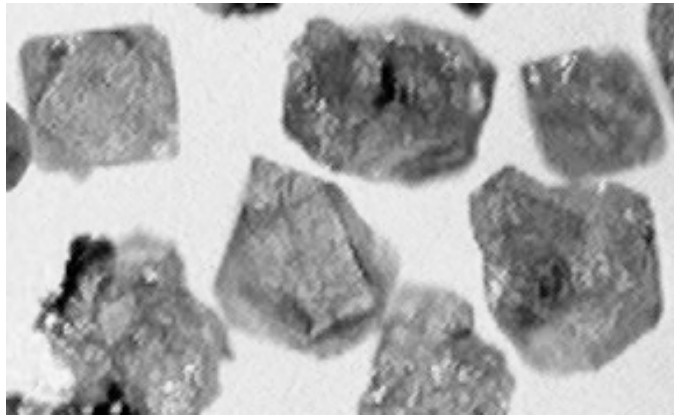


Figura 4.31 – Comparação do IF em função do teor de zinco para as granulometrias de 300/250µm, 250/212 µm e 212/150µm.

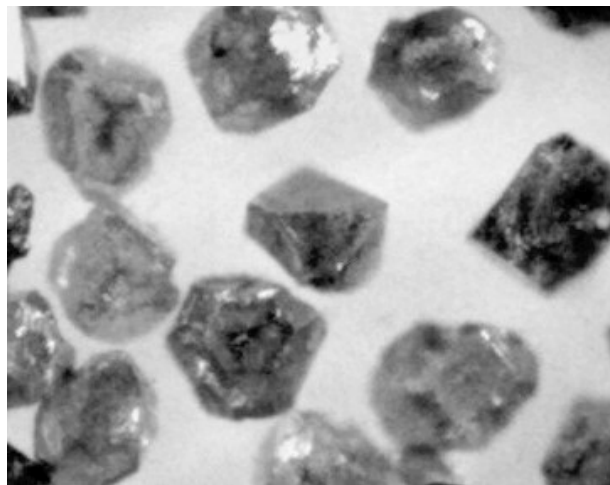
Segundo Caveney (1975), quanto maior o IF menos friáveis são os cristais e, conseqüentemente, maior resistência ao impacto. Tomando-se o IF dos cristais obtidos sem a adição de zinco como padrão e comparando o comportamento das três faixas granulométricas para adições de 0,5 de zinco verifica-se que os cristais menores tem menor resistência ao impacto do que os maiores. Este comportamento não era esperado, uma vez que quanto menor o cristal maior sua resistência (Field 1979, Bobrovitchii *et al.*, 2007). Por outro lado, sabe-se que as inclusões e outros defeitos internos dos cristais podem atuar como pontos de iniciação de falha (concentração de tensões).

Portanto, o comportamento observado para os cristais com 0,5% leva a supor que, neste caso, o teor de inclusões nas menores granulometrias é superior àquele presente nas maiores granulometrias. Para averiguar esta suposição foram feitas observações em microscopia ótica onde foi constatado visualmente que os cristais menores, aparentemente, possuem maior quantidade de inclusões conforme pode ser visto na figura 4.32. As imagens mostradas na mesma foram editadas em termos de foco e contraste de forma a deixar evidente a presença das inclusões

(marcas escuras).



(a) Exemplo de cristais da faixa 300/250 μm .



(b) Exemplo de cristais da faixa 212/150 μm .

Figura 4.32 – Microfotografia dos cristais exibindo inclusões.

Um outro fator que chamou a atenção com relação aos testes de friabilidade foi a morfologia dos cristais que ficaram retidos na peneira de teste. Foi notado que após o teste de friabilidade os cristais que não se quebraram tiveram a sua morfologia significativamente alterada, sendo este efeito mais evidente para a granulometria 250/212 para as adições de 0,5 e 5%. Nas figuras 4.33 a 4.41 estão as microfotografias dos cristais obtidas após os testes de friabilidade para a granulometria 250/212.

Conforme discutido no item 4.4.3, de forma geral a morfologia dos cristais obtidos apresentou variações de resinoides, cúbicos, cubo-octaédricos e octaédricos. Especificamente para adições de 0,5% de zinco a quantidade de cristais resinóides e cubo-octaédricos foi bastante alta em relação à cubica que foi quase que insignificante.

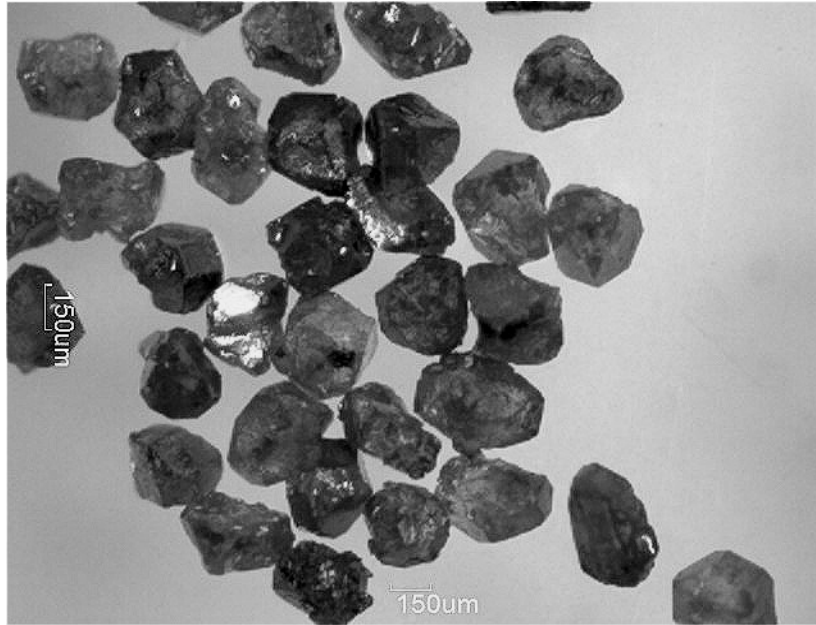


Figura 4.33- Cristais obtidos sem adição de zinco – 250/212 μm .

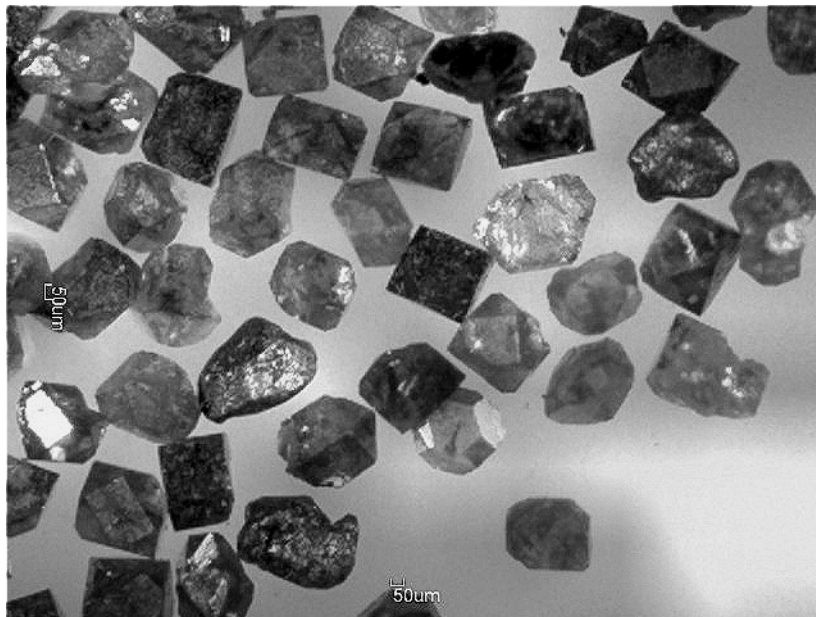


Figura 4.34 – Cristais obtidos com adição de 0,5% de zinco – 250/212 μm .

A observação da figura 4.33 mostra que os cristais exibem morfologia do tipo resinóide com poucos cristais facetados. Já na figura 4.34 a maioria dos cristais se apresentam bem facetados e nota-se também a presença de muitos cristais cúbicos, sendo discreta a presença de cristais resinóides.

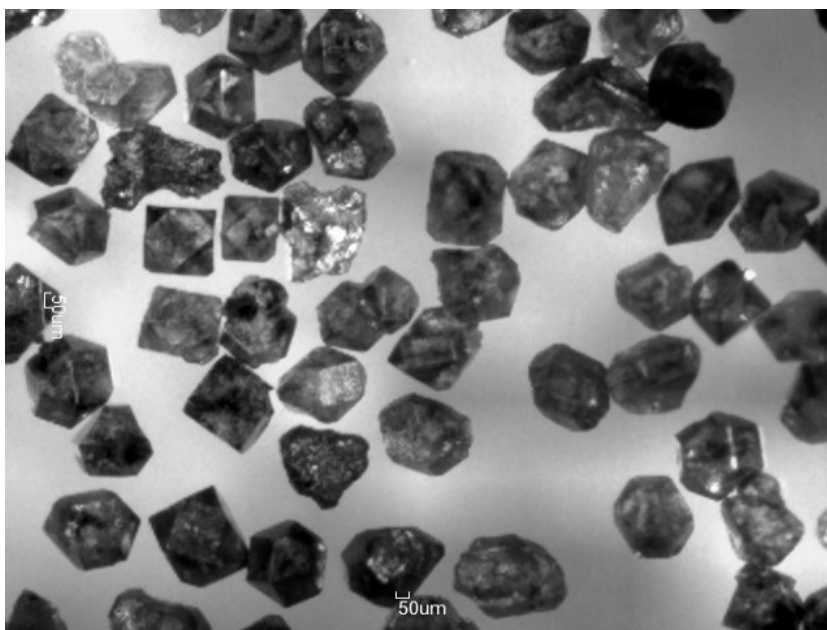


Figura 4.35 - Cristais obtidos com adição de 1% de zinco – 250/212 μm .

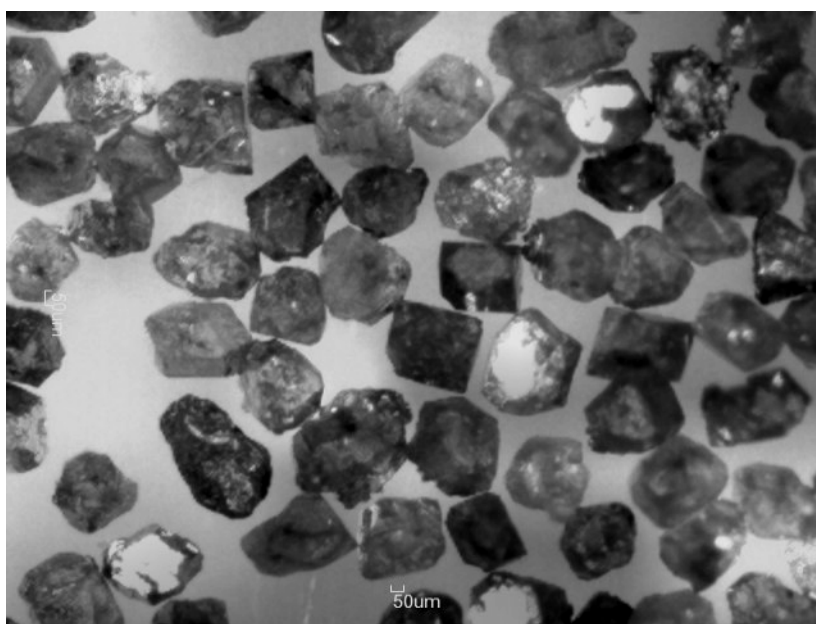


Figura 4.36 - Cristais obtidos com adição de 1,5% de zinco – 250/212 μm .

Para adição de 1 e 1,5% ainda nota-se a presença de cristais cúbicos, sendo mais evidente para 1%. Porém a quantidade de cristais resinóides é bastante expressiva para os cristais obtidos a partir da adição de 1,5% de zinco.

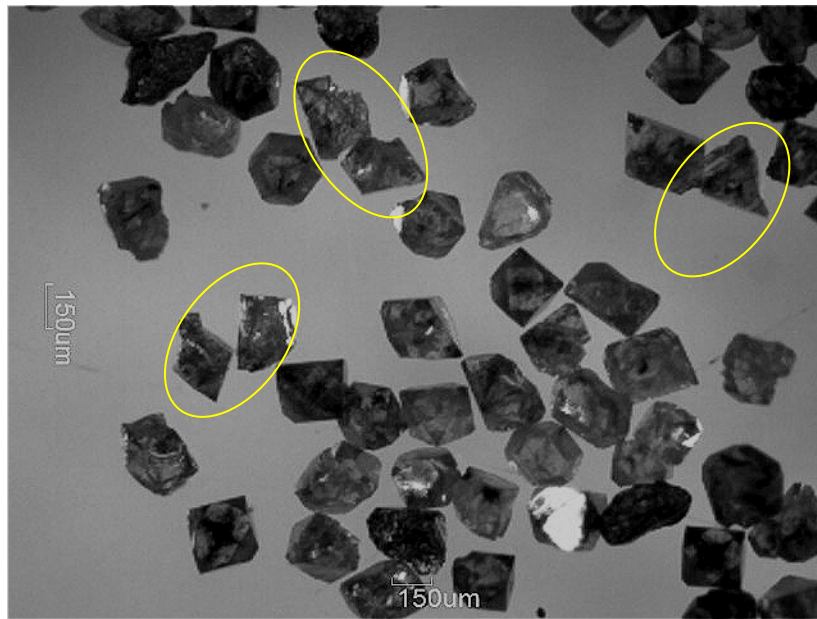


Figura 4.37 - Cristais obtidos com adição de 2% de zinco – 250/212 μm .

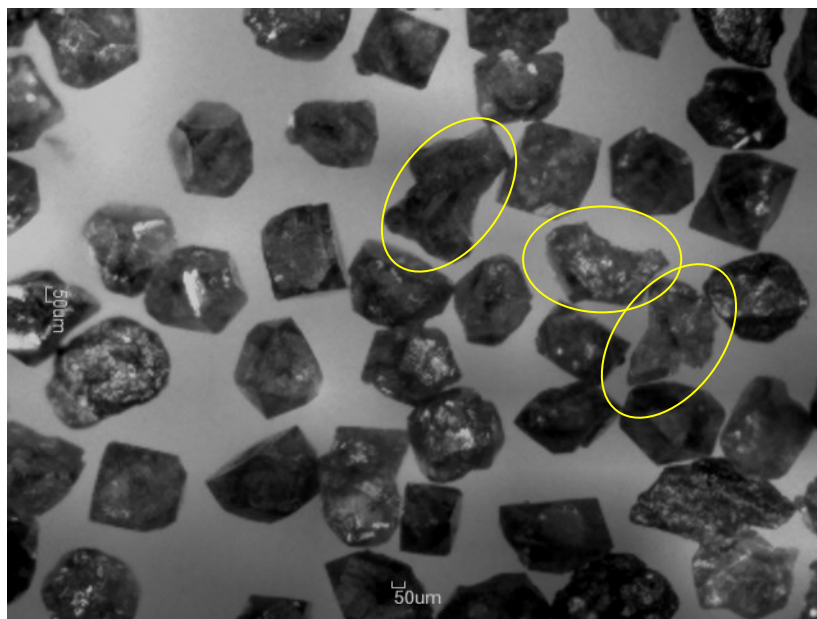


Figura 4.38 - Cristais obtidos com adição de 3% de zinco – 250/212 μm .

Distintamente do que foi observado nas figuras 4.33 a 4.36, a partir da adição de 2% notou-se a presença de cristais fragmentados, assinalado nas micrografias das figuras 4.37 e 4.38. A presença de cristais cúbicos é baixa sendo predominante a morfologia cubo-octaédrica.

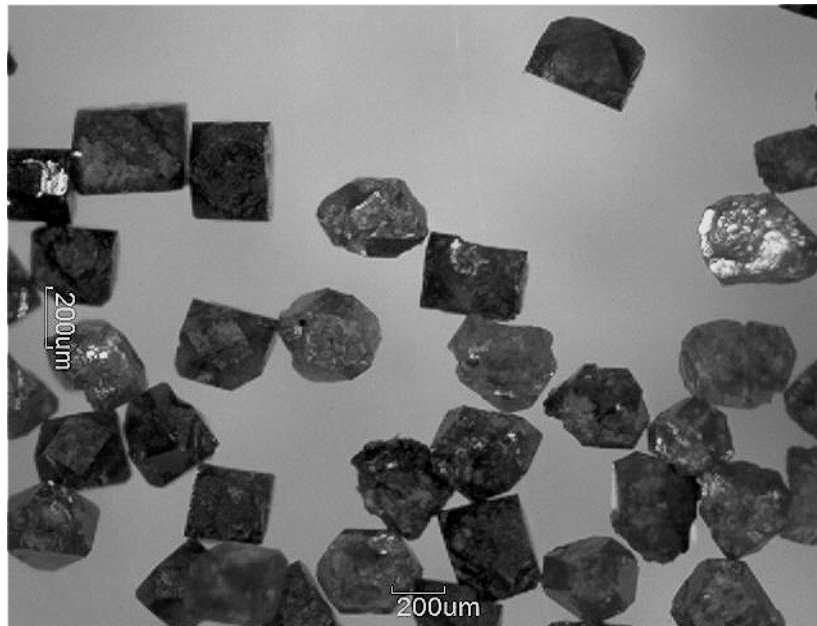


Figura 4.39 - Cristais obtidos com adição de 4% de zinco – 250/212 μm .

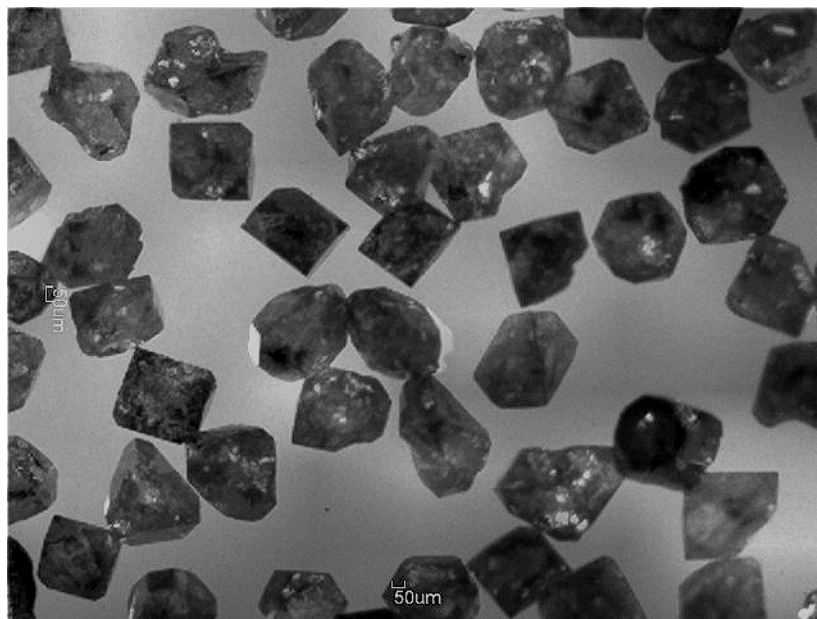


Figura 4.40 - Cristais obtidos com adição de 5% de zinco – 250/212 μm .

Após os testes de friabilidade os cristais obtidos com adição de 4% de zinco, figura 4.39, exibiram morfologia predominantemente cúbica com arestas bem definidas. Já os cristais cubo-octaédricos sofreram abaulamento das arestas e os cristais resinóides tornaram-se mais arredondados. Observando a figura 4.40 nota-se que os cristais cúbicos mantêm as arestas afiadas. Porém, em relação às outras morfologias observadas, poucos cristais exibiram esse comportamento, ou seja, a maioria dos cristais teve abaulamento das suas arestas.

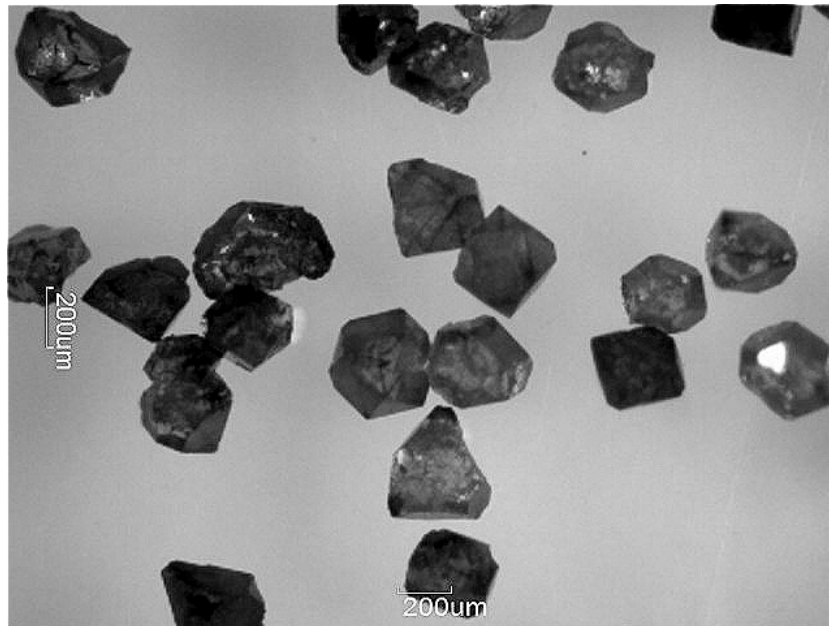


Figura 4.41 - Cristais obtidos com adição de 6% de zinco – 250/212 μm .

Para adição de 6% de zinco a presença de cristais cúbicos e resinóides após os testes de friabilidade foi insignificante. Notou-se que a presença de cristais fragmentados e com arestas abauladas.

Obviamente que as alterações na morfologia dos cristais foi provocada pelo impacto sofrido entre os cristais e a esfera de cominuição no interior da jarra utilizada nos testes de friabilidade. Porém, é interessante notar que os cristais cúbicos não foram afetados pelos impactos. Lembrando que a morfologia dos cristais é diretamente dependente das condições de nucleação e crescimento, ou seja, dos parâmetros de síntese, cinética e termodinâmica do processo e, considerando as variações observadas na morfologia dos cristais, pode-se propor o seguinte mecanismo mostrado esquematicamente na figura 4.42.

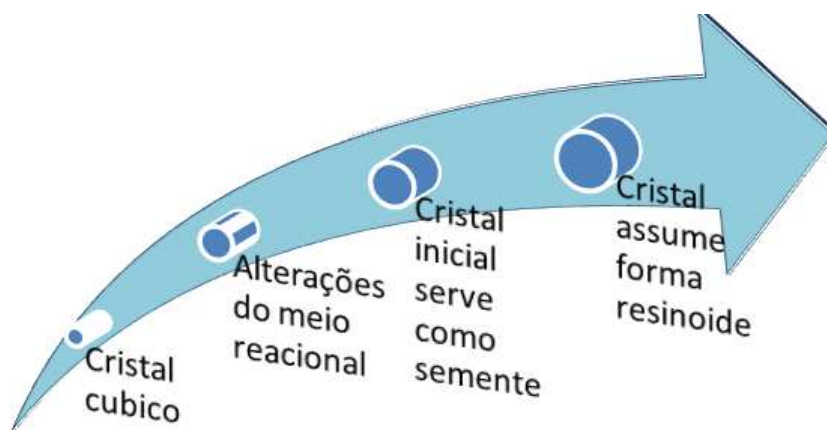


Figura 4.42 – Esquema de crescimento dos cristais resinóides.

Sabe-se que o modo como os cristais fraturam sob condições de choques repetitivos nos testes de friabilidade dependem de sua estrutura. Partículas com arestas definidas, consideradas mais resistentes, geralmente sofrem lascamento (Balint *et al.*, 2000) como pode ser visto na figura 4.43 na parte superior do cristal.

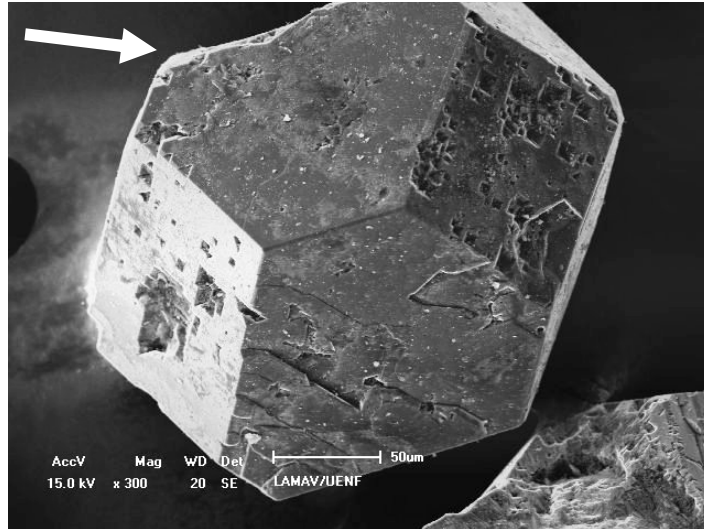


Figura 4.43 – Morfologia do cristal após teste de friabilidade.

Já os cristais menos resistentes possuem tendência para se fraturarem em grandes pedaços (fragmentos), resultando na diminuição do tamanho de partícula e gerando uma nova geometria para o cristal. Isto deve-se a presença de defeitos internos tais como inclusões, trincas, poros e outros concentradores de tensão (Balint *et al.*, 2000). Na figura 4.44 está apresentado o aspecto de cristais que se fraturam desta forma.



Figura 4.44 – Morfologia característica de um fragmento de cristal.

Por outro lado, quando se observa os cristais cúbicos após o teste de friabilidade nenhum dos dois mecanismos descritos é observado. Conforme pode ser visto na figura 4.45, o cristal cúbico permanece intacto, exibindo apenas alguns defeitos superficiais (apontados com seta), dando assim suporte ao mecanismo proposto.

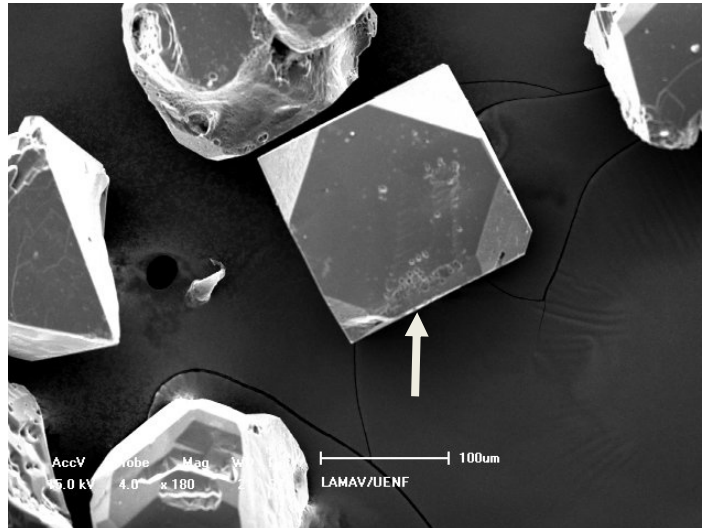


Figura 4.45 – Detalhe de um cristal cúbico.

Esta suposição será melhor analisada no item 4.4.5 onde são analisadas as particularidades do processo em estudo. Porém, diante do exposto até este ponto, fica evidente que a presença de zinco, especialmente para o teor de 0,5% de zinco, altera consideravelmente as condições de nucleação e crescimento dos cristais. Logo, aparentemente, o mecanismo de síntese é dependente da quantidade de zinco presente na fusão metálica.

4.4.5 – Particularidades do Processo de Síntese

O principal objetivo deste item é avaliar o mecanismo de síntese assim como a cinética do processo de nucleação e crescimento dos cristais. Nesse sentido, inicialmente é necessário avaliar as alterações estruturais sofridas pelo grafite em função da adição de zinco na mistura reativa e, desta forma, relacioná-las com o mecanismo de formação dos cristais. Conforme descrito na metodologia após o processo de síntese os aglomerados foram fraturados e observados em MEV e posteriormente submetidos a análises por difração de raios x.

4.4.5.1 – Avaliação da Região de Fratura dos Aglomerados

Esta avaliação foi feita com auxílio do MEV e teve como objetivo observar as alterações morfológicas do grafite e analisar a distribuição dos catalisadores ao redor dos cristais, principalmente identificar a dispersão do zinco na zona de nucleação e crescimento dos cristais, a qual foi feita por EDS.

Para efeito comparativo, na figura 4.46 está apresentada a micrografia representativa das partículas de grafite na forma como recebidas, ou seja, antes do tratamento por APAT. Já nas figuras 4.47 a 4.55 estão apresentadas as micrografias relativas a observação da região de fratura dos aglomerados. Nesta fase da análise foi dada atenção somente aos aspectos morfológicos do grafite. Em uma segunda etapa será analisada a distribuição dos diamantes, assim como será feita uma análise com relação à interface cristal-liga-grafite.

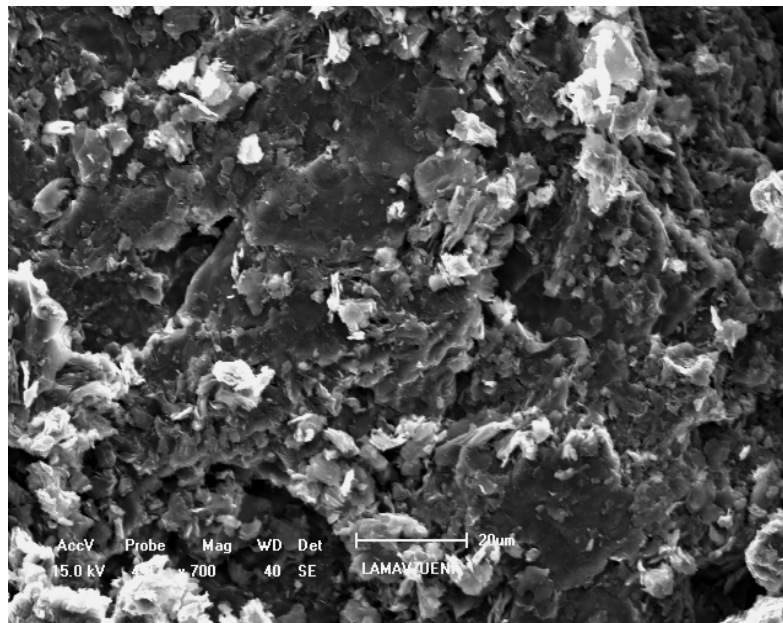


Figura 4.46 – Morfologia do grafite sem tratamento sob APAT.

Como já descrito na metodologia o grafite usado nesta tese apresenta morfologia do tipo placas e pequenas escamas arranjadas em camadas sobrepostas. O tamanho das escamas, ou seja, das partículas menores, varia entre 1 e 50 μ m. Comparando-se as figura 4.46 com as figuras 4.47 a 4.55 nota-se que, independente da presença do zinco, a morfologia do grafite é significativamente alterada.

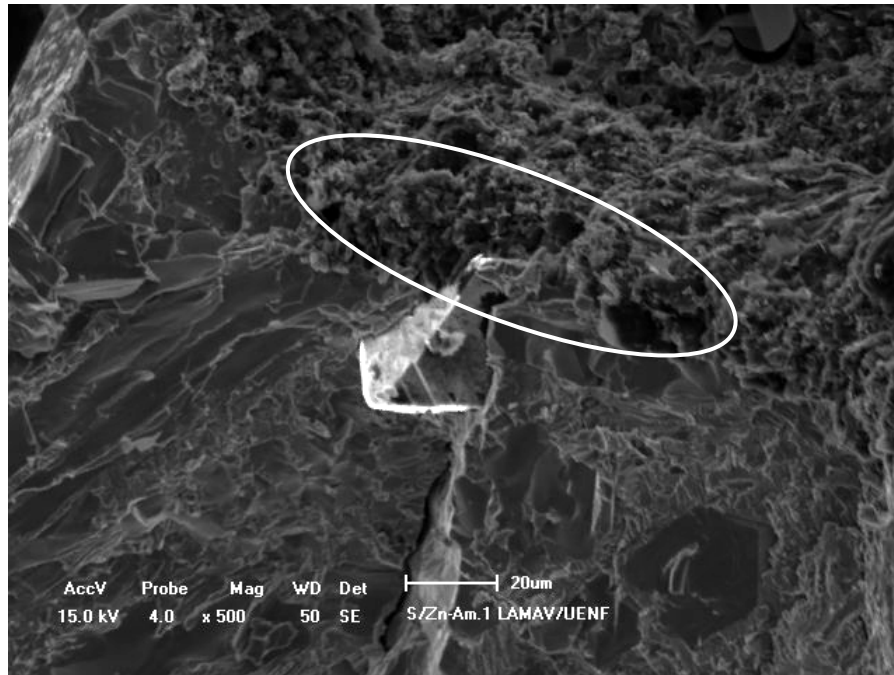


Figura 4.47 - Região de fratura da amostra sem adição de zinco.

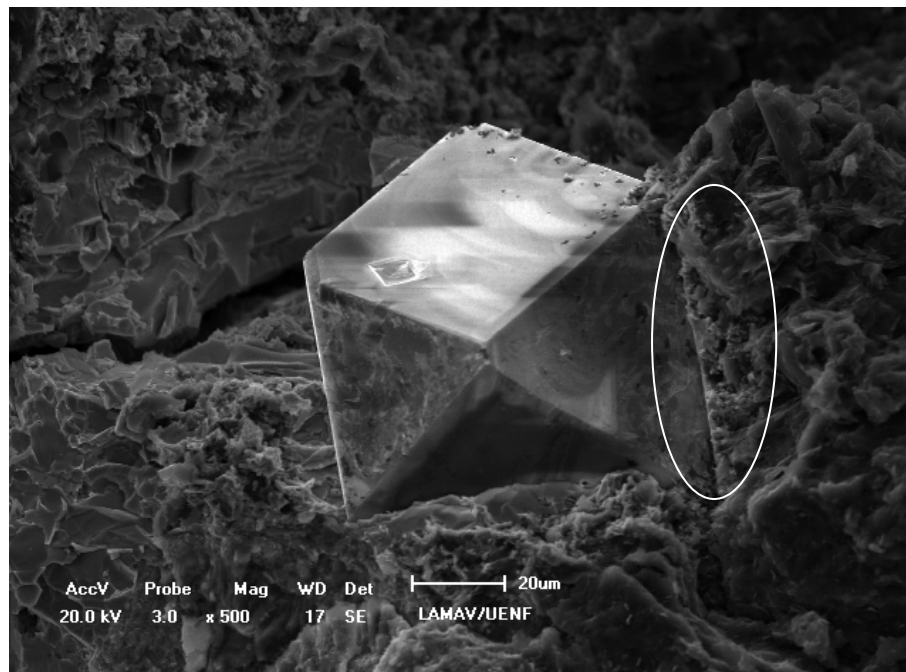


Figura 4.48 - Região de fratura da amostra com 0,5% de zinco.

Observando-se a região de fratura mostrada nas figuras 4.47 e 4.48, nota-se que, além da visível alteração da morfologia em relação ao grafite sem tratamento, a presença do zinco na área ao redor dos cristais é bastante parecida. São notadas partículas esferoidais (circuladas em branco) e presença de grafite recristalizado.

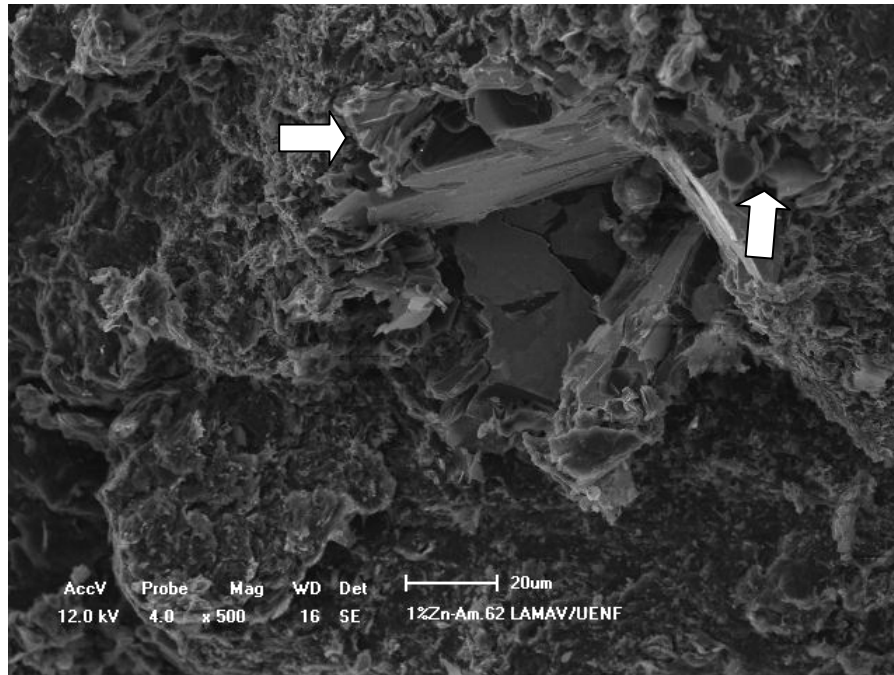


Figura 4.49 - Região de fratura da amostra com 1% de zinco.

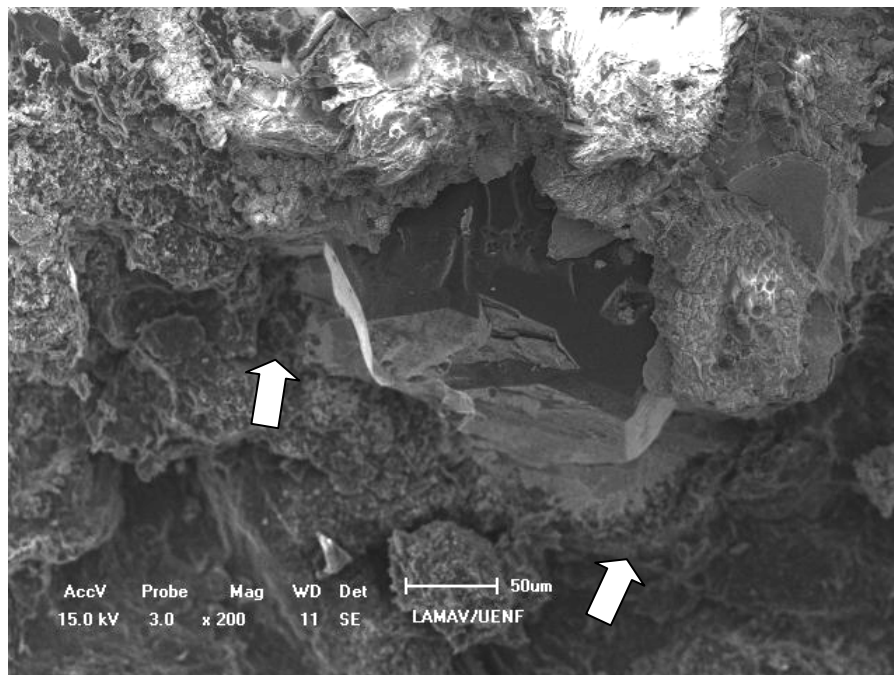


Figura 4.50 - Região de fratura da amostra com 1,5% de zinco.

A partir da observação das figuras 4.49 e 4.50 nota-se que a morfologia do grafite ao redor dos cristais começa a se alterar em função da presença de zinco. Foi observado que com o aumento do teor de zinco, as placas e escamas vão se tornando menores. Destaca-se também a presença de grafite recristalizado (indicado pelas setas brancas).

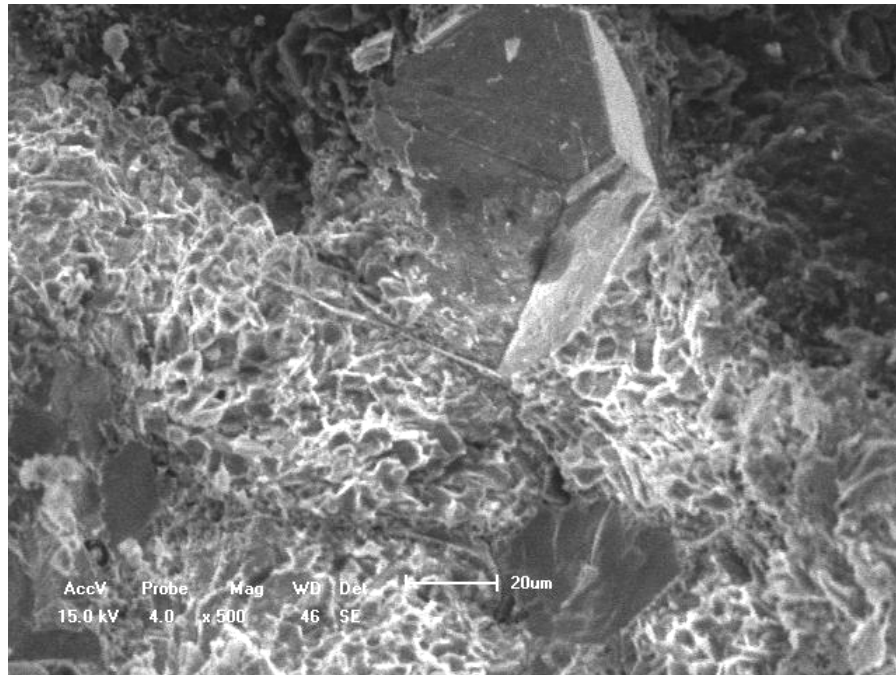


Figura 4.51 - Região de fratura da amostra com 2 % de zinco.

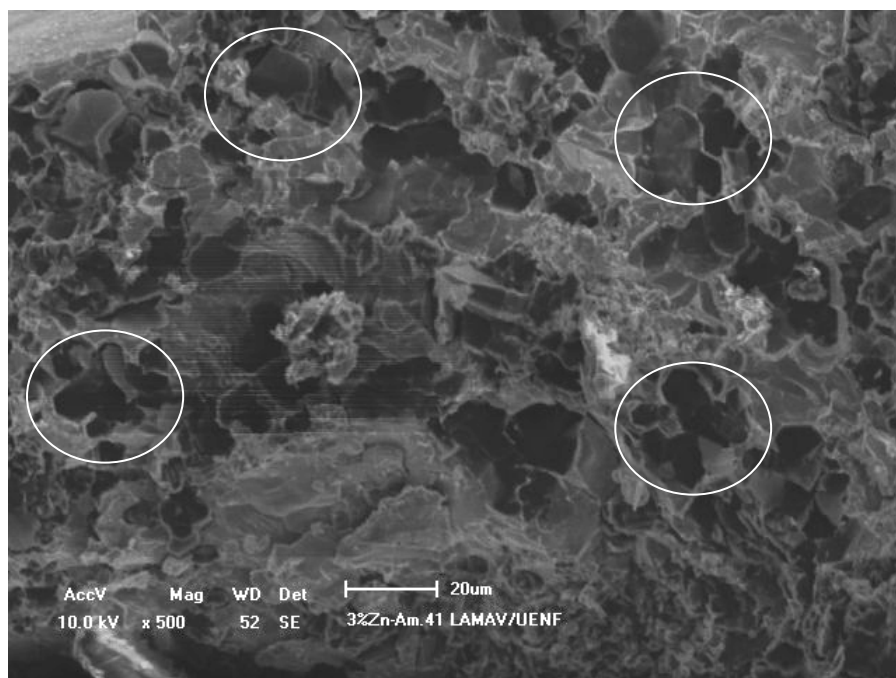


Figura 4.52 - Região de fratura da amostra com 3 % de zinco.

Para adição de 2 e 3% as alterações na morfologia do grafite é evidente. Neste caso, a presença de maior quantidade de zinco está promovendo o aparecimento de recristalizado de forma significativa, conforme pode ser visto na figura 4.52 destacado por círculos.

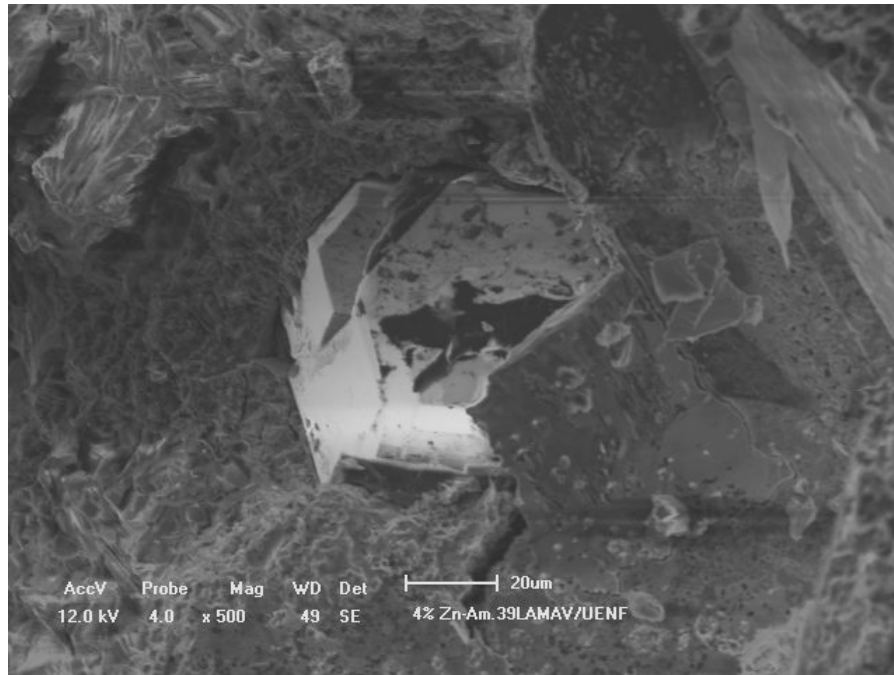


Figura 4.53 - Região de fratura da amostra com 4 % de zinco.

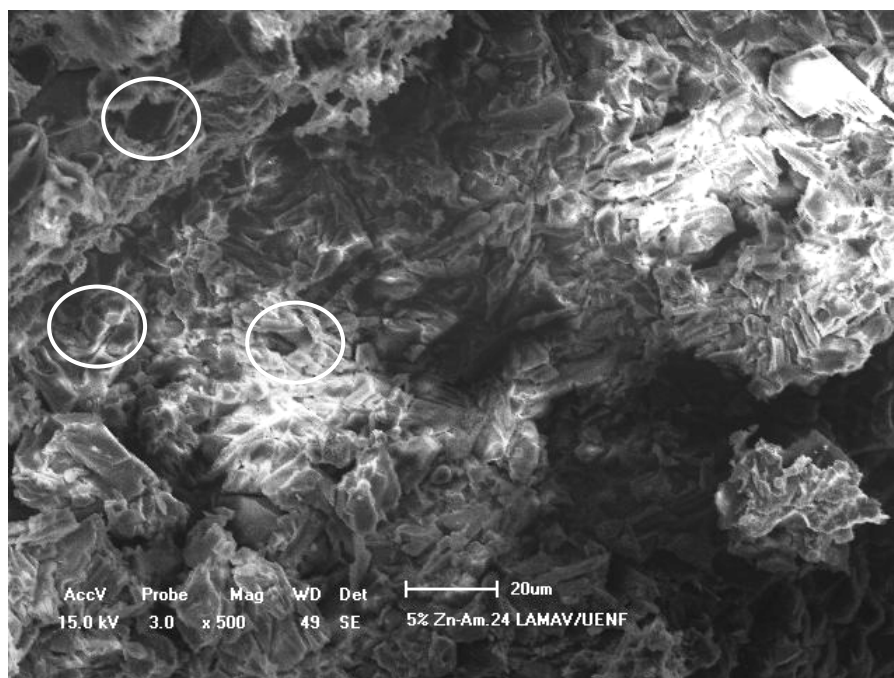


Figura 4.54 - Região de fratura da amostra com 5 % de zinco.

A morfologia do grafite para adição de 4% foi semelhante àquela observada para as amostras com 2% de zinco. Porém para 5% de zinco as alterações foram tão significativas quanto as observadas para 3% de zinco, exceto pela presença de grafite recristalizado em menor intensidade, conforme pode ser visto na figura 4.54 destacado por círculos brancos.

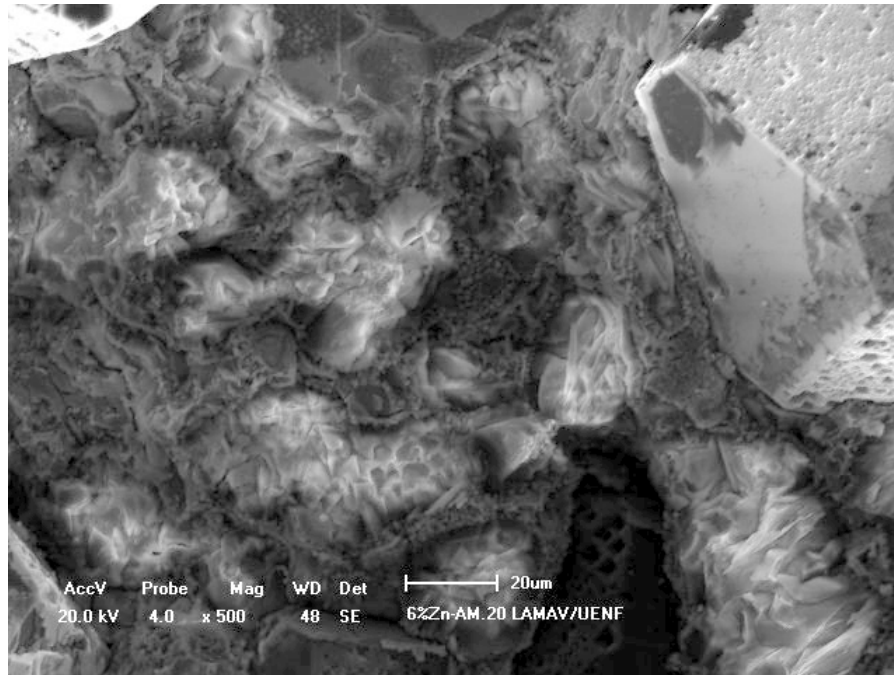


Figura 4.55 - Região de fratura da amostra com 6 % de zinco.

Conforme pode ser observado na figura 4.55, para este teor de zinco a morfologia do grafite apresenta o mesmo aspecto observado para as amostras com 5% de zinco. Porém, não foi observada a presença de grafite recristalizado. Este aspecto é muito similar ao observado em processos de grafitação de materiais carbonáceos, sendo considerado um tipo de grafite meta-estável (Wakatsuki *et al.*, 1996).

4.4.5.2 – Avaliação das Alterações dos Parâmetros Estruturais do Grafite

Na figura 4.56 estão apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise dos cortes transversais dos aglomerados para cada teor de zinco. Na tabela 4.5, estão apresentados os resultados obtidos a partir das análises de DRX para as amostras retiradas dos aglomerados obtidos após o processo de síntese de diamantes.

A partir dos dados da tabela 4.5 foram construídos os gráficos relacionando a variação dos parâmetros estruturais em função do teor de zinco. A figura 4.57 mostra o comportamento da distância interplanar e na figura 4.58 a variação do número médio de camadas por empilhamento.

Tabela 4.5 – Parâmetros estruturais do grafite em função do teor de zinco.

% Zn	d_{002} (nm)	L_c (nm)	L_a (nm)	L (nm)	ϵ ($\times 10^{-4}$)	ns	ρ (g/cm^3)
0	0,3379	20,58	64,87	40,817	8,046	61	2,150
0,5	0,3357	24,83	44,89	33,995	7,955	74	2,164
1	0,3370	27,18	43,84	34,49	7,118	80	2,156
1,5	0,3347	27,18	44,90	35,041	7,092	81	2,171
2	0,3340	21,50	42,31	31,148	9,97	64	2,175
3	0,3340	24,42	39,98	31,295	8,742	73	2,175
4	0,3343	24,42	43,83	33,275	8,229	73	2,173
5	0,3388	26,68	39,99	32,235	7,764	78	2,144
6	0,3343	27,18	40,42	32,671	7,528	81	2,173

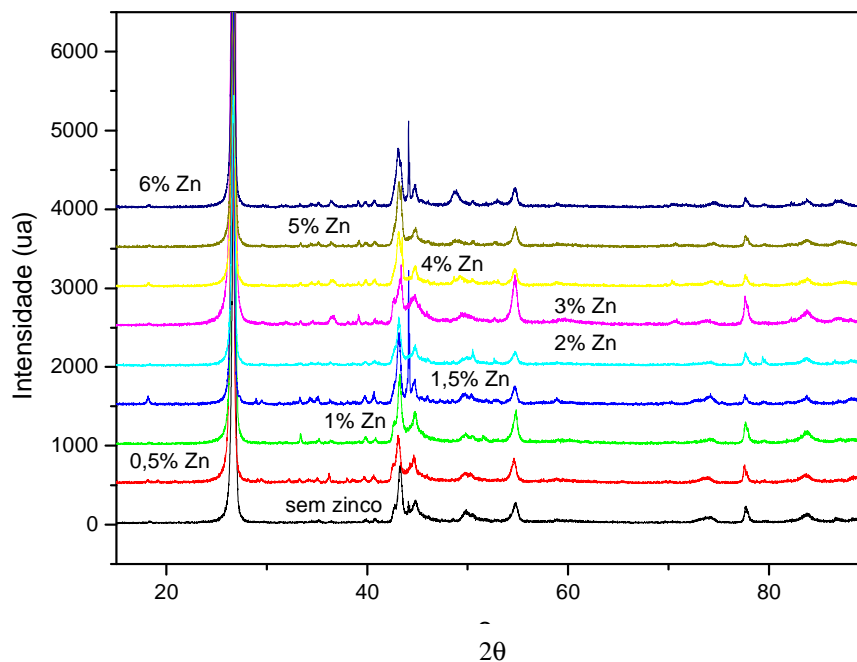


Figura 4.56 – Difratograma das amostras de grafite em função do teor de zinco

A distância interplanar, figura 4.57, apresentou tendência de queda para os teores entre 0 e 2%. Entre 2 a 5% observa-se o aumento, atingindo o valor máximo superior ao observado para amostras sem zinco e, para 6% sofre uma queda brusca. De forma geral, em relação as amostras sem zinco e exceto para 5% de zinco, a tendência foi aumentando o teor de zinco diminui a distância interplanar. Porém ao se analisar o comportamento do número de camadas observa-se justamente o contrário. Em relação às amostras sem zinco, a tendência é para o

aumento do número de camadas para todos os teores de zinco.

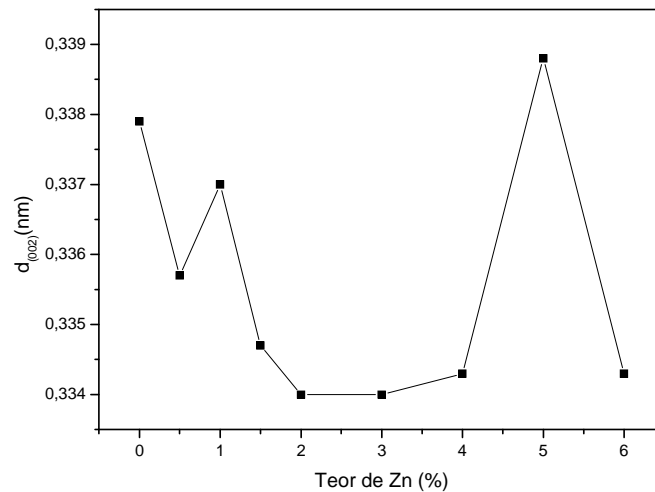


Figura 4.57 - Variação da distância interplanar em função do teor de zinco.

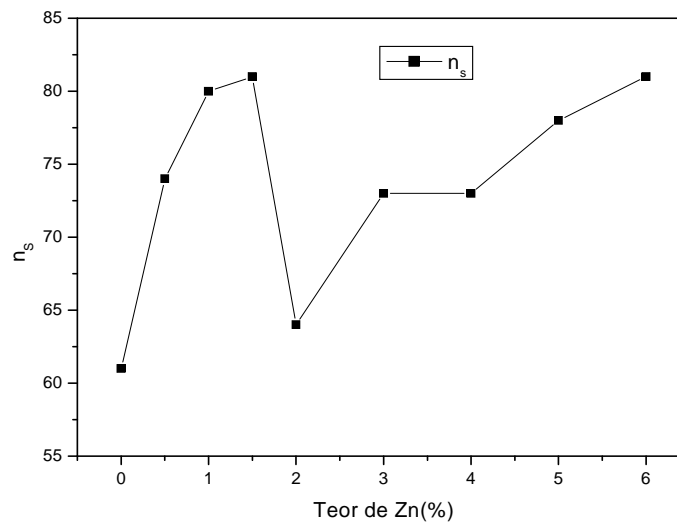


Figura 4.58 – Dependência do número de camadas em função do teor de zinco.

Este comportamento pode ser associado ao estado de compressão do grafite nas condições de altas pressões e altas temperaturas em presença do zinco. Na figura 4.59 está apresentado o comportamento exibido pelas dimensões dos cristalitos. Nota-se que a tendência do tamanho relativo dos cristalitos (L) cai para todos os teores, assim como a dimensão no plano basal (L_a). Por outro lado, o tamanho efetivo na direção do eixo c (L_c) tem tendência de aumento.

Uma comparação entre o comportamento de d_{002} e L_c em função da adição de zinco é mostrada na figura 4.60.

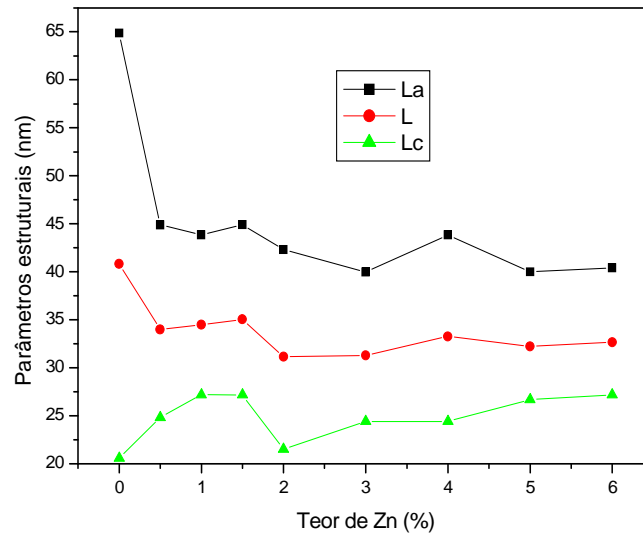


Figura 4.59 – Variação das dimensões dos cristalitos em função do teor de zinco.

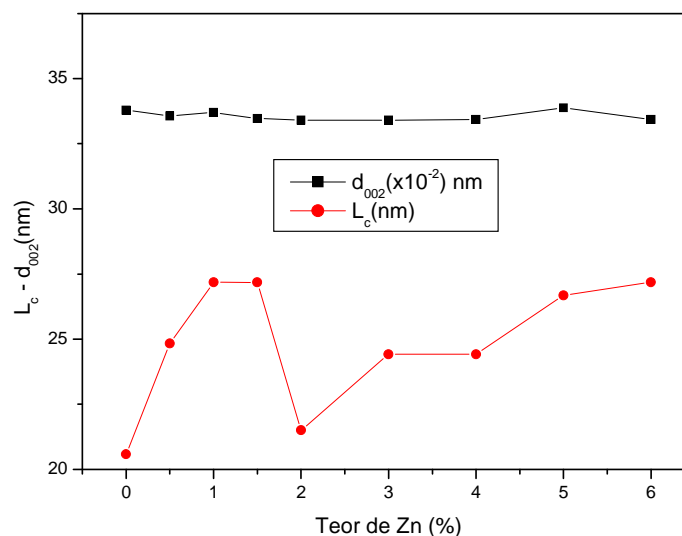


Figura 4.60 – Variação da distância interplanar e L_c .

Conforme pode ser observado nas figuras 4.57 a 4.60, existe um comportamento bastante controverso: a distância interplanar e o tamanho dos cristalitos diminuem, porém, L_c e o número de camadas nos cristalitos está aumentado.

Os aumentos observados para L_c podem ser atribuídos à coalescência dos cristalitos ao longo da direção do “eixo c”, conforme esquematizado na figura 4.61. Entretanto, este é um processo termicamente ativado que usualmente ocorre em temperaturas entre 1000 e 1200 °C. Neste processo ocorre uma superposição de dois diferentes grupos de camadas de grafite adjacentes ao longo do “eixo c” (Emmerich, 1995). Esta coalescência resulta no aumento de L_c .

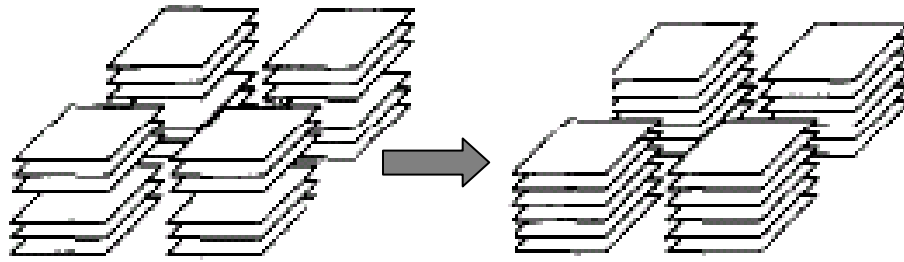


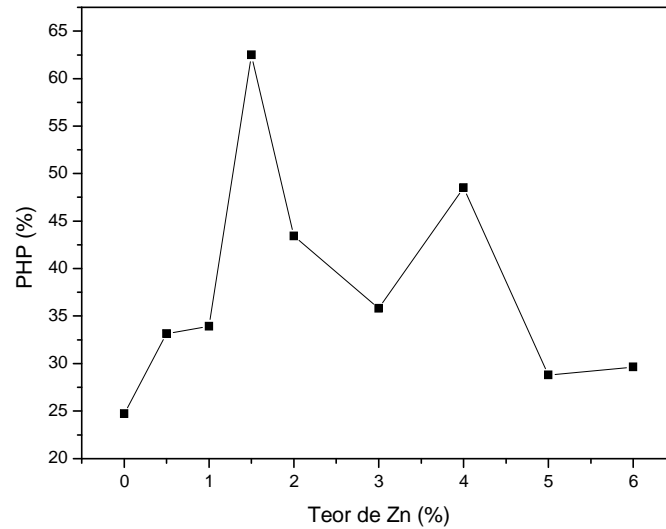
Figura 4.61 – Esquema mostrando o crescimento por coalescência no eixo c.

Segundo dados reportados na literatura (Wang *et al.*, 2003; Skury *et al.*, 2003, Skury *et al.*, 2004) a tendência para diminuição dos parâmetros L_c e d_{002} é observada em função do aumento da pressão e da temperatura. No entanto, considerando-se que todas as amostras foram processadas sob a mesma pressão e mesma temperatura utilizando a liga Ni-Mn como solvente-catalisador, as variações encontradas para os parâmetros estruturais só podem ser atribuídas à presença de zinco.

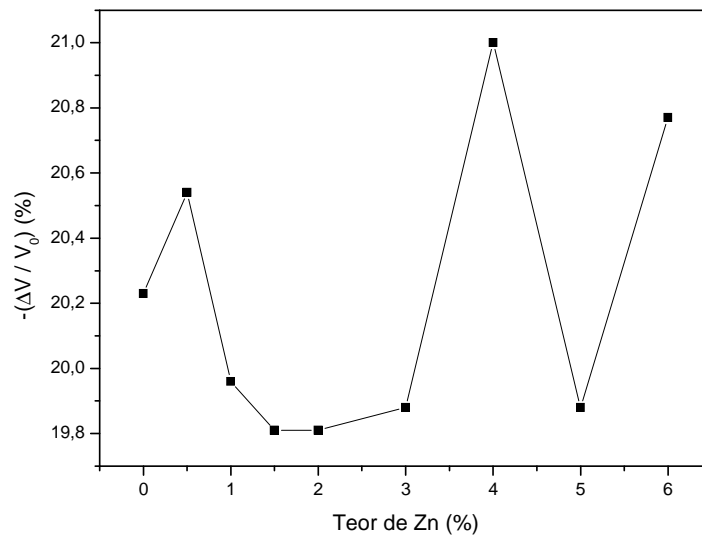
A tendência para diminuição de d_{002} e aumento de L_c é bastante comum para materiais carbonáceos durante os processos de carbonização e grafitação (Skury *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2003; Babu *et al.*, 1996), porém este não o caso aqui. Para um melhor entendimento dos resultados observados é interessante analisar o estado de compressibilidade do grafite e o grau de ordenação estrutural (PHP) em condições de altas pressões e altas temperaturas.

Segundo Wang e seus colaboradores (2003), a compressibilidade ($\Delta V/V_0$), ou melhor, a variação de volume relativa, de materiais carbonáceos pode ser avaliada através da densidade relativa, a qual por sua vez pode ser calculada a partir dos dados dos difratogramas de raios x conforme descrito na metodologia. O comportamento da variação de volume relativo é apresentado na figura 4.62.

A comparação entre os gráficos da figura 4.62 sugere que a compressibilidade (capacidade para ser comprimido) ao longo do eixo c aumenta em função do aumento da ordenação da estrutura, ou seja, quanto maior o PHP maior a compressibilidade.



(a)



(b)

Figura 4.62 – (a) Variação do PHP e (b) Variação de volume relativo em função do teor de zinco.

Assim, aparentemente a estrutura do grafite, em relação ao grafite sem zinco, para os teores de 4 e 6% tornou-se menos rígida e, eventualmente, este comportamento afeta o processo de nucleação e crescimento dos cristais. Uma comparação entre estes parâmetros e a produtividade do processo está mostrada na figura 4.63.

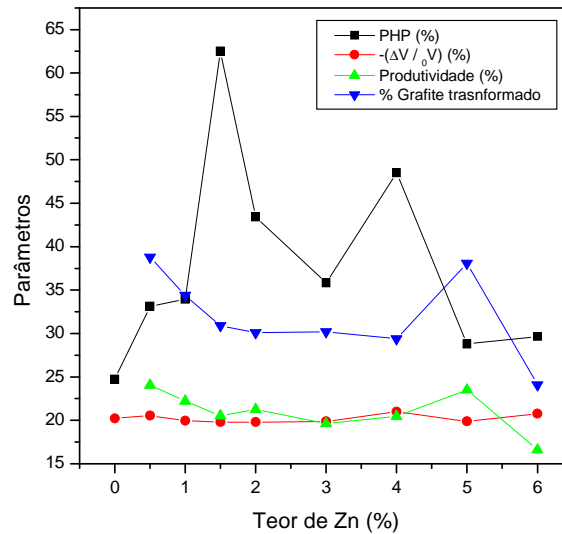


Figura 4.63 – Variação dos parâmetros estruturais e rendimento do processo em função do teor de zinco.

O comportamento das curvas da figura 4.63 sugere que tanto a produtividade do processo quanto o percentual de grafite transformado são dependentes da capacidade compressiva da estrutura, a qual por sua vez é dependente do teor de zinco. Nesse ponto é possível levantar a hipótese de que dois processos ocorrem durante a execução do processo de síntese: nucleação/crescimento dos cristais de diamante e recristalização da grafite (evidenciado pelo aumento do PHP). A luz desta hipótese pode-se então fazer as seguintes observações:

- Para 0, 5% de zinco, o processo de nucleação e crescimento dos cristais é favorecido em relação ao processo de recristalização do grafite;
- Para 1 e 1,5% observa-se a predominância do processo de recristalização do grafite;
- Para 2 e 3% aparentemente o processo de nucleação e crescimento é favorecido em relação ao processo de recristalização;
- Para 4% observa-se a concorrência dos dois processos, porém, nota-se que para este teor de zinco foi obtido o menor valor de compressibilidade relativa;
- Para 5% é visível a predominância do processo de nucleação e crescimento dos cristais.
- Para 6% foram observados os menores valores tanto do rendimento do processo quanto para o PHP e compressibilidade, porém com maior L_c .

Sumarizando os resultados obtidos até este ponto pode-se dizer que, em virtude do comportamento exibido pelos parâmetros estruturais, o zinco induz, principalmente em relação à variação da compressibilidade, significativas alterações na estrutura do grafite. Comparando-se a variação de volume relativo com a tensão estrutural, figura 4.64, pode-se entender melhor o comportamento exibido pelos parâmetros estruturais. Observa-se que para teores acima de 2%, quanto maior o teor de zinco menor é a tensão estrutural. Isto indica que está havendo uma espécie de “relaxamento” da estrutura, a qual é confirmada pelos maiores valores da compressibilidade, ou seja, a estrutura vai se tornando menos rígida.

Pode-se também associar a queda da tensão estrutural com a diminuição da concentração de defeitos na estrutura. Isto explicaria a variação observada tanto nas alterações observadas na morfologia do grafite quanto no rendimento do processo.

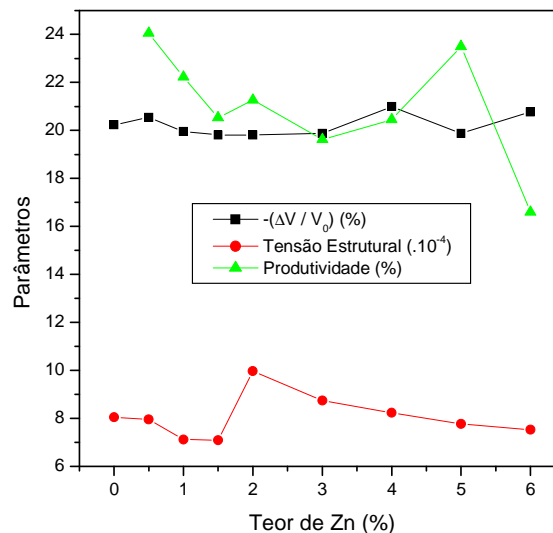


Figura 4.64 – Variação da compressibilidade e da tensão estrutural.

Lembrando que o crescimento de cristalitos envolve processos de transporte de massa relacionado com o movimento das camadas (interpenetração ou empilhamento, figura 4.61) ou por difusão atômica (Belenkov, 2001) e considerando a produtividade do processo, figura 4.64, pode-se inferir que, em relação à estrutura do grafite, o zinco exibe dois efeitos distintos: ou ele atua como um “endurecedor” (no sentido de tornar a estrutura mais rígida em relação à compressibilidade), nesse caso para adições de até 2%, ou como um “amolecedor” para as adições acima de 2%.

Aparentemente este comportamento pode estar associado ao limite de

solubilidade do grafite na liga Ni-Mn dopada com zinco. Pelos resultados apresentados, supõe-se que até 2% de zinco atua como uma espécie de catalisador do processo de recristalização do grafite promovendo o crescimento dos cristalitos e, conseqüentemente, favorecendo o crescimento do número de camadas, figura 4.56, o qual, provavelmente, é um dos responsáveis pelo “enrijecimento” da estrutura. A partir de 2%, observou-se a queda na tensão estrutural e do PHP e ao mesmo tempo o número de camadas passa novamente a crescer, resultando em uma estrutura menos rígida. Lembrando que a 900°C e pressão ambiente o zinco entra em ebulição, pode-se inferir que para estes teores o aumento de número de camadas observado pode não ser real, ou seja, o aumento observado para o L_c pode estar sendo resultado da penetração do zinco na estrutura do grafite, formando algum tipo de composto interlamelar. Isto implica em dizer que o aumento do número de camadas observado para os teores acima de 2% é apenas aparente. Porém isto é somente uma especulação ou proposta para futuras pesquisas.

4.5 – Alguns Aspectos do Mecanismo do Processo de Síntese no Sistema Ni-Mn-C Dopado com 0,5% de Zinco

Conforme descrito na metodologia para esta etapa do trabalho foi escolhida o teor de 0,5% de zinco em virtude de que esta foi a dopagem que resultou na maior produtividade, tanto em relação às amostras sem zinco quanto para os outros teores.

Este estudo consistiu na execução do processo com tempo de síntese variando de 1 a 6 minutos. A análise dos resultados foi feita a partir da observação em MEV da região de fratura dos aglomerados, cálculo da produtividade do processo, determinação da velocidade de crescimento dos cristais e distribuição granulométrica.

4.5.1 – Aspectos Principais do Processo de Nucleação e Crescimento dos Cristais

Uma das maneiras mais eficientes para obtenção de informações a respeito do processo de nucleação e crescimento dos cristais é a observação da morfologia da superfície dos cristais na zona de crescimento utilizando a microscopia eletrônica

de varredura (Wentorf, 1971; Kanda *et al.*, 1990; Yin *et al.*, 2002).

O diamante é um cristal obtido a partir da cristalização em condições de altas temperaturas e altas pressões a partir de soluções (fusões) metálicas. Assim é fácil imaginar que existe uma interface cristal-fusão. Portanto, o comportamento da “frente de crescimento” dessa interface é de grande importância para o entendimento do mecanismo de formação dos cristais, uma vez que esta é altamente dependente das condições de crescimento, tais como parâmetros de síntese, grau de supersaturação da solução e mecanismo de difusão atômica (Yin *et al.*, 2002; Palyanov, 2009).

Da mesma forma que qualquer cristal que cresce a partir de soluções, a nucleação e crescimento do diamante são baseados na diferença de solubilidade entre grafite e diamante. Assim, pode-se dizer que o crescimento dos cristais é um processo contínuo de dissolução do carbono na fusão metálica, formando um tipo de solução coloidal, supersaturação da solução e posterior recristalização do carbono sob a forma diamante. Esta solução pode ser constituída por átomos isolados, clusters ou mesmo por complexos atômicos (Skury, 2001).

É praticamente impossível fazer o estudo *in situ* da interface grafite/diamante. Porém, como já mencionado, muitas informações a respeito do histórico do crescimento dos cristais podem ser extraídas a partir da região de fratura dos aglomerados, especialmente na região de fronteira grafite/metál/diamante, obtidos após o processo de síntese, podendo revelar particularidades tanto do processo de nucleação quanto do crescimento do cristal.

Para o estudo proposto neste item, foram executados ciclos de síntese entre 1 e 6 minutos com intervalos de 1 minuto. Após cada ciclo os aglomerados foram fraturados no sentido radial e levados para observação em MEV.

As micrografias apresentadas na figura 4.65 mostram o aspecto geral da superfície de fratura dos aglomerados obtidos a partir da execução dos processos de síntese para tempos de 1 a 6 minutos.

A observação da figura 4.65 mostra, como era esperado, a presença de diamantes até 3 minutos é inexistente ou muito baixa. Porém, a partir de 3 minutos a produção aumenta. Isto quer dizer que a densidade de nucleação aumenta com o passar do tempo.

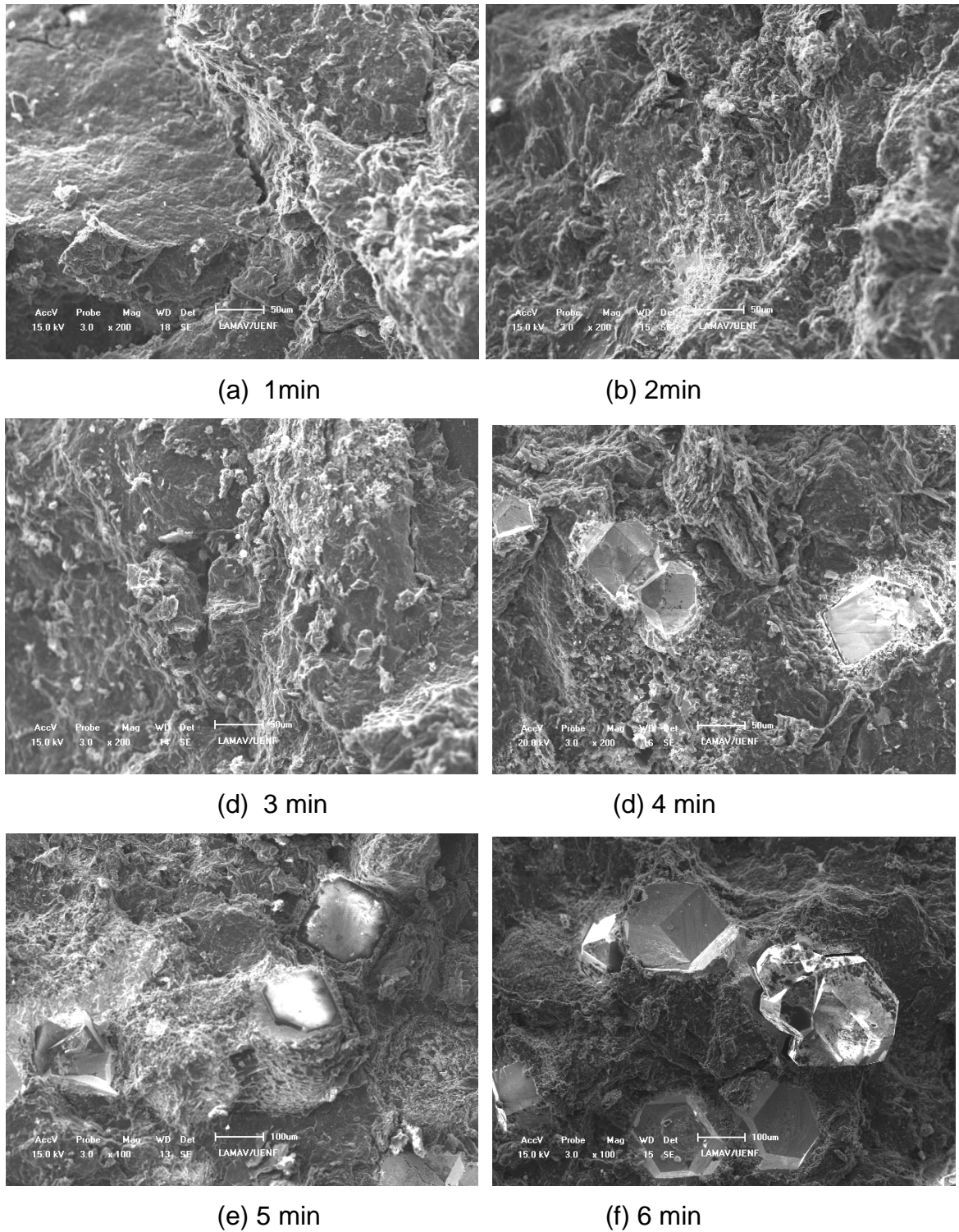


Figura 4.65 – Aspecto geral da região de fratura dos aglomerados.

Foi observado que os cristais formados até 3 minutos possuem morfologia bem definida com predominância das faces $\{111\}$ e $\{100\}$. Porém, a partir de 4 minutos, foram observadas muitas marcas na superfície dos cristais resultantes das

condições energéticas do meio reacional onde o cristal está em crescimento. Um exemplo está mostrado na figura 4.66, onde pode ser vistas as marcas de crescimento na superfície do cristal as quais são bem visíveis na figura 4.66(c).

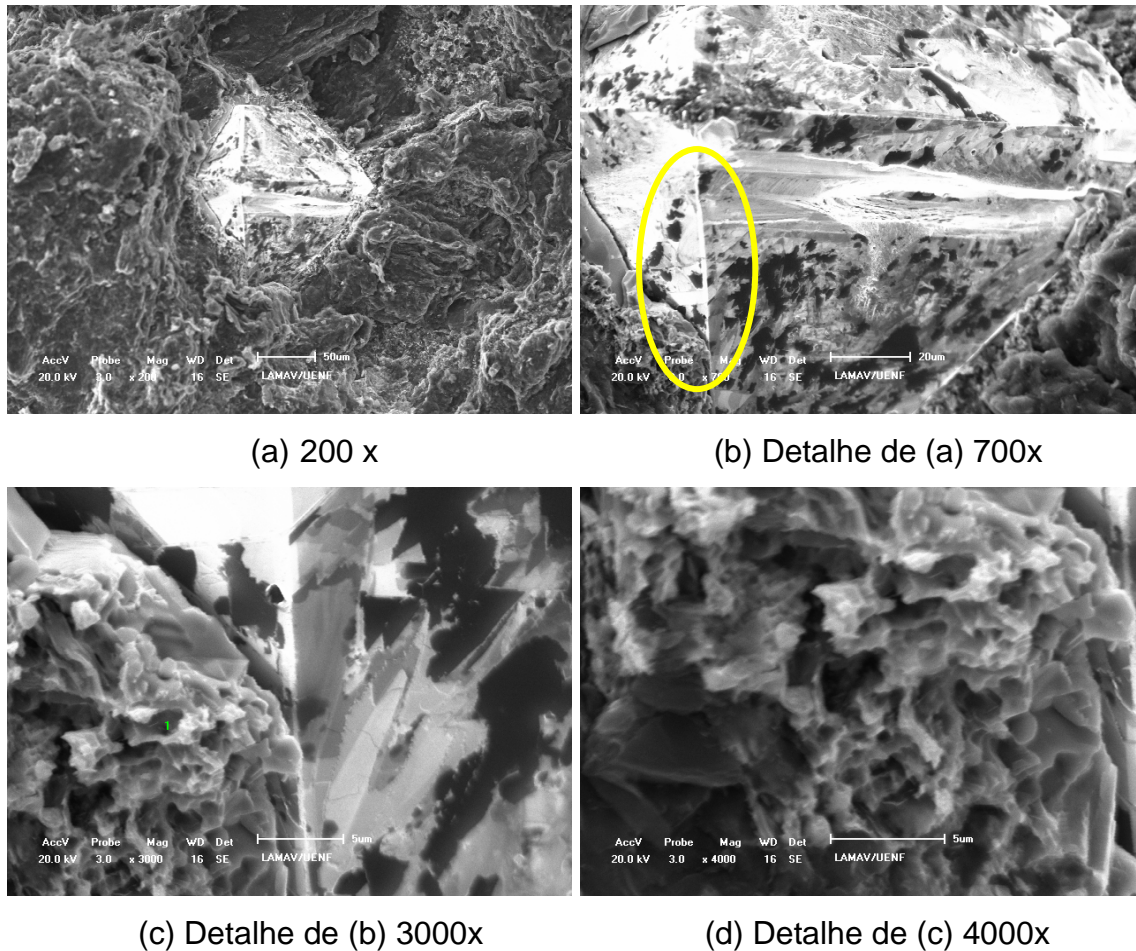


Figura 4.66 – Aspecto do cristal ocluído na matriz de grafite em diferentes aumentos.

Durante o crescimento do cristal, observam-se marcas, destacadas por um círculo na figura 4.66(b), minúsculas que aqui passam a ser denominadas “camadas de núcleos” que crescem e avançam sobre a superfície cobrindo toda a face do cristal.

Isto demonstra que, a partir de certo momento, os cristais já formados passam a atuar como “sementes”. Isto explicaria o comportamento exibido pela friabilidade dos cristais obtidos a partir da adição de zinco. Esta afirmação fundamenta-se no fato de que, segundo dados da literatura (Kanda, 1994) a utilização do zinco como catalisador é possível quando se trabalha com pressões acima de 6 GPa e temperaturas a partir de 1600°C e com a utilização de “sementes”. Nas figuras 4.67 e 4.68 este comportamento fica bem evidenciado. Interessante notar que os cristais que crescem a partir das “sementes” não “herdam” a morfologia do cristal de base

(semente).

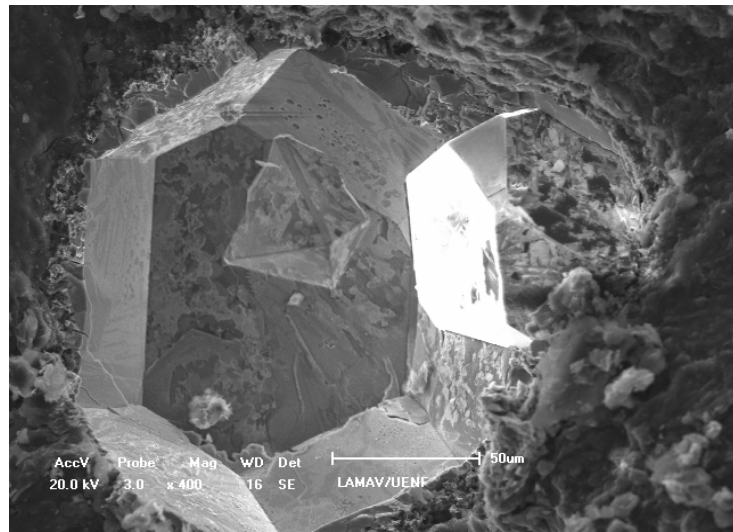
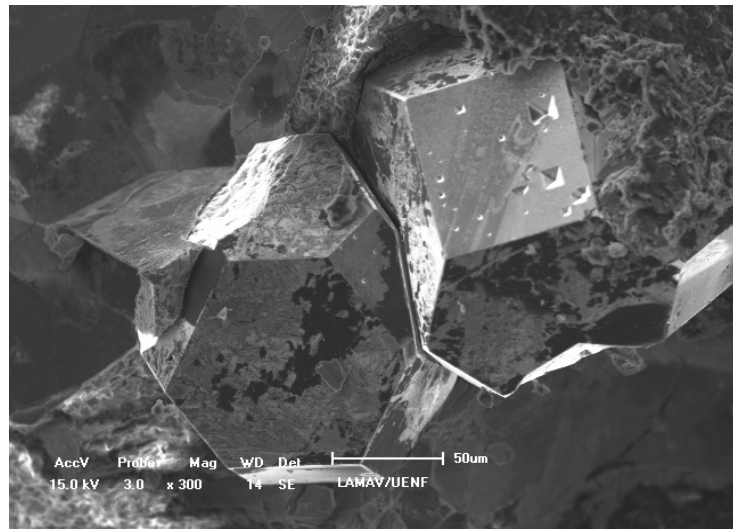
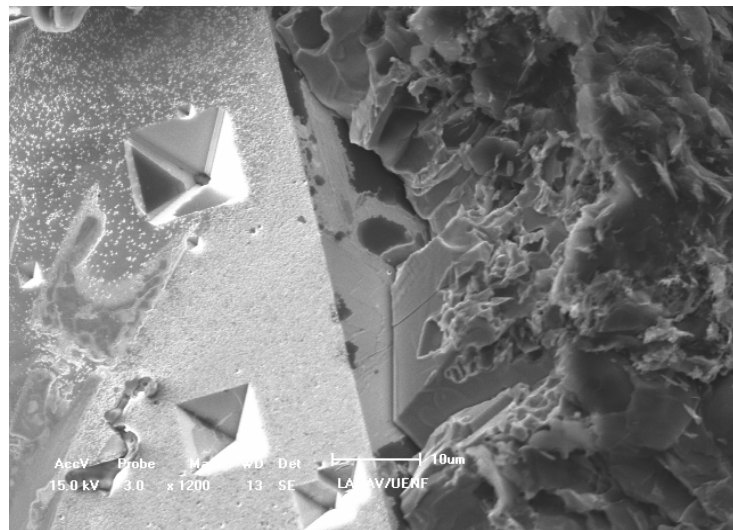


Figura 4.67 – Morfologia de um cristal obtido para 4 minutos de síntese.



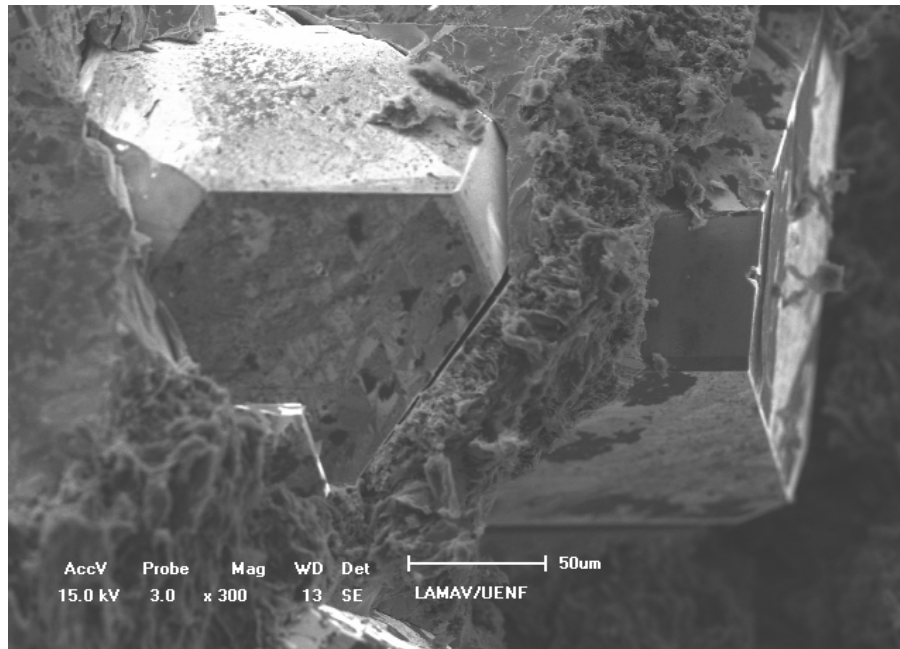
(a)



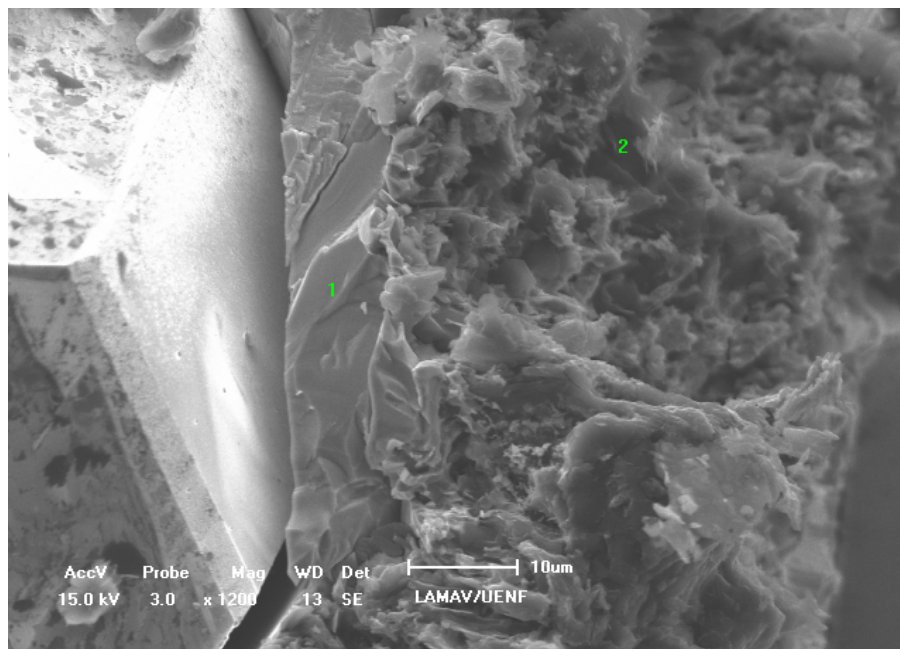
(b) Detalhe de (a)

Figura 4.68 - Morfologia dos cristais obtidos para 6 minutos de síntese.

Na figura 4.69 estão apresentadas as micrografias mostrando a morfologia do cristal e a morfologia da microestrutura ao redor do cristal obtidos com cinco minutos de síntese. Na figura 4.69(b) foram destacadas duas regiões onde foram realizadas análises por EDS, apresentadas na figura 4.70.



(a) 300x

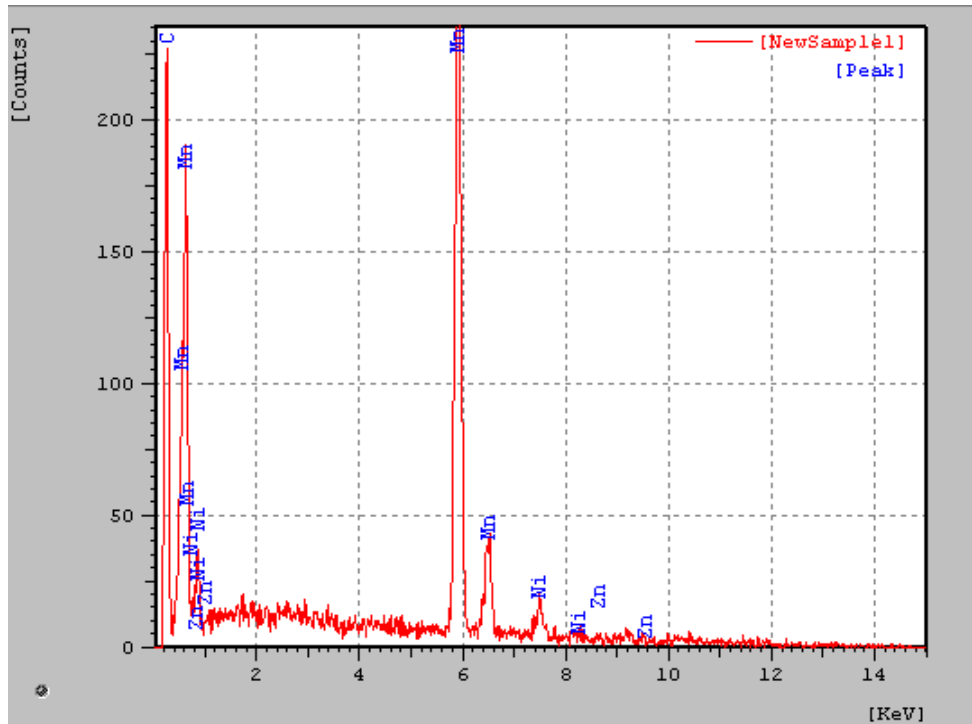


(b) Detalhe de (a)

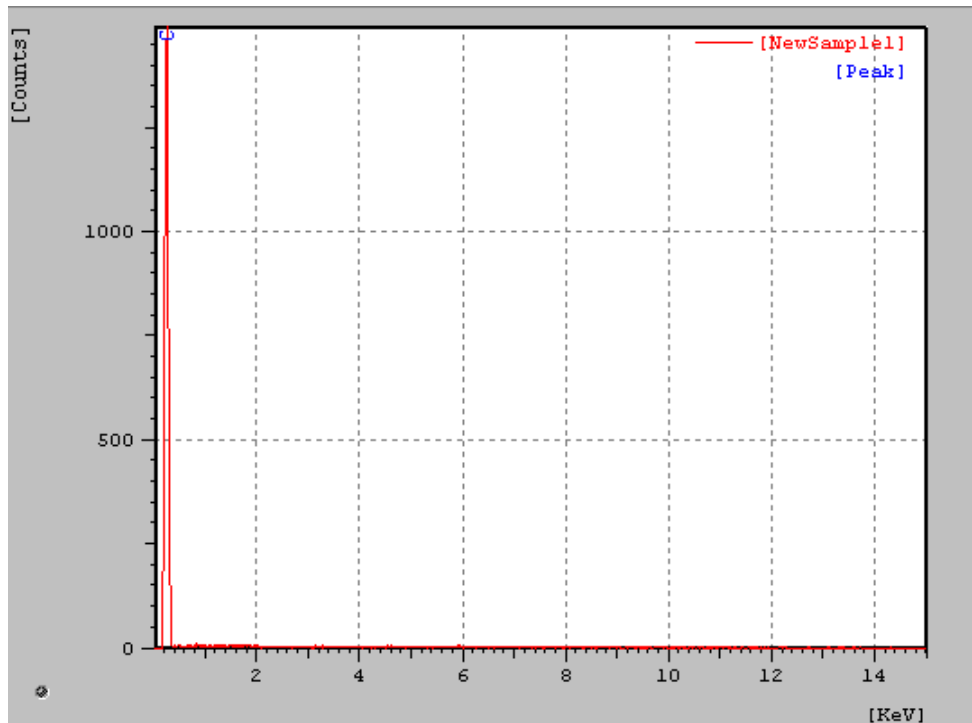
Figura 4.69 – Detalhe da morfologia do cristal “semente” e interface com grafite.

Conforme pode ser observado na figura 4.70 a constituição da região 1 é

basicamente por carbono e pelos metais Ni, Mn e Zn. Em todas as análises realizadas foram feitas as mesmas observações. Interessante notar que na região 2 é somente rica em carbono.



(a) EDS da região 1 da figura 4.69(b).



(b) EDS da região 2 da figura 4.69.

Figura 4.70 – EDS da região analisada na figura 4.69.

Sabe-se que a solubilidade do carbono pode aumentar em função do aumento da pressão. Por exemplo, a solubilidade do carbono no níquel sob pressão ambiente é de 2,7%atom, aumentando para 11,6%atom quando a pressão é elevada para 5 GPa (Giardini *et al.*, 1962). Sung (2000) reportou a presença de até 75%atom na região do filme que separa o cristal em crescimento. Ele afirma o enriquecimento do filme metálico com carbono pode diminuir drasticamente a energia interfacial e facilitar a nucleação dos diamantes.

Assim, pode-se dizer que o crescimento dos cristais em presença de 0,5% de zinco pode ser definido como um processo de unificação das finas partículas de diamante, figura 4.68(b) ou de “camadas de núcleos”, figura 4.71 na superfície dos cristais sementes. Deve ser notado que este processo não ocorre de forma indefinida, uma vez que maior o fluxo de carbono em direção ao cristal em crescimento induz à incompleta formação do cristal e alta velocidade de crescimento implica em formação de cristais com elevado teor de inclusões.



Figura 4.71 – Detalhe da superfície de um cristal exibindo marcas de crescimento em camadas (seis minutos de síntese).

Interessante avaliar ainda outros tipos de marcas encontradas na superfície dos cristais em obtidos na presença de 0,5% de zinco para tempo de síntese acima de 4 minutos, as quais são apresentadas na figura 4.72.

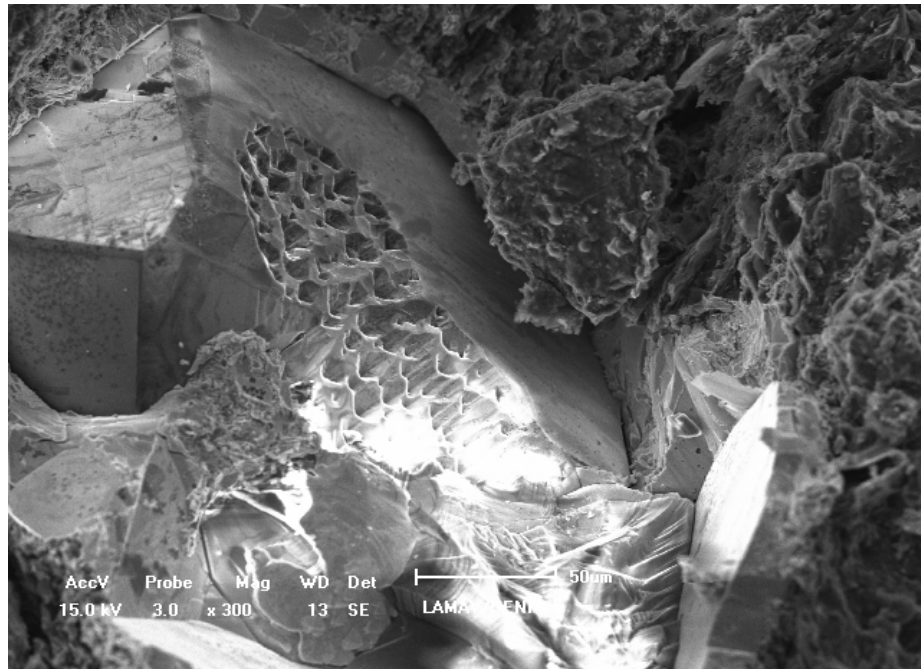


Figura 4.72 – Detalhe da superfície dos cristais para 4 minutos de síntese.

As “depressões” identificadas nas superfícies dos cristais mostram-se pequenas cavidades piramidais, figura 4.72 ou sob a forma de camadas, figura 4.71. Estas características, aparentemente, estão associadas tanto à variação da anisotropia da energia superficial quanto da flutuação observada nos valores da resistência elétrica das amostras (discutida no item 4.3), a qual por sua vez, influencia na temperatura na zona de crescimento dos cristais.

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.

Assim o efeito do Zn sobre as marcas de crescimento observadas na superfície 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 pode causar uma mudança na anisotropia da energia interfacial das diferentes faces, criando assim as condições energéticas favoráveis para o desenvolvimento das marcas observadas (Perevertailo et al., 1996; Naidich et al., 1981).

4.5.2 – Distribuição Granulométrica e Cinética do Processo

Para esta análise foram realizados ciclos de síntese com 0,5% de zinco e sem zinco. Na tabela 4.6 estão apresentados os resultados para a produtividade média e relativa para os dois processos. Já nas tabelas 4.7 e 4.8 encontram-se a distribuição da granulometria relativa para as amostras, respectivamente, sem zinco e com 0,5% de zinco.

Tabela 4.6 – Rendimento e produtividade do processo.

Tempo (min)	Sem zinco		0,5% Zinco	
	Massa (g)	Produtividade	Massa (g)	Produtividade
2	0,049	0,161	0,063	0,207
3	2,022	6,648	0,158	0,519
4	2,072	6,813	0,199	0,654
5	3,192	10,493	1,338	4,398
6	4,064	13,360	2,034	6,686

Tabela 4.7 – Distribuição da granulometria para amostra sem zinco.

Tempo (min)	>500	500/425	425/355	355/300	300/250	250/212	212/150	150/106	106/53	53/fundo
2	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,011	0,014	0,010	0,004	0
3	0,011	0,010	0,022	0,056	0,279	0,672	0,588	0,244	0,065	0,004
4	0,009	0,003	0,006	0,021	0,116	0,226	0,697	0,644	0,308	0,027
5	0,010	0,009	0,015	0,046	0,283	0,560	1,292	0,696	0,232	0,018
6	0,029	0,008	0,014	0,052	0,314	0,868	1,543	0,845	0,310	0,011

Tabela 4.8 – Distribuição da granulometria para amostra com 0,5% zinco.

Tempo (min)	>500	500/425	425/355	355/300	300/250	250/212	212/150	150/106	106/53	53/fundo
2	0,006	0,003	0,006	0,001	0,003	0,003	0,011	0,016	0,014	0
3	0,009	0,011	0,008	0,008	0,005	0,003	0,005	0,027	0,072	0,010
4	0	0,001	0	0,004	0,005	0,003	0,015	0,097	0,073	0,001
5	0,018	0,024	0,036	0,064	0,259	0,303	0,401	0,185	0,048	0
6	0,003	0,003	0,003	0,012	0,216	0,687	0,827	0,239	0,044	0

Na figura 4.73 está apresentado o comportamento da produtividade em função do tempo de síntese. Conforme pode ser observado, conjugado com os dados da tabela 4.6, existe uma significativa influência do zinco na produtividade. Porém este fato já havia sido evidenciado também no item 4.4.2.

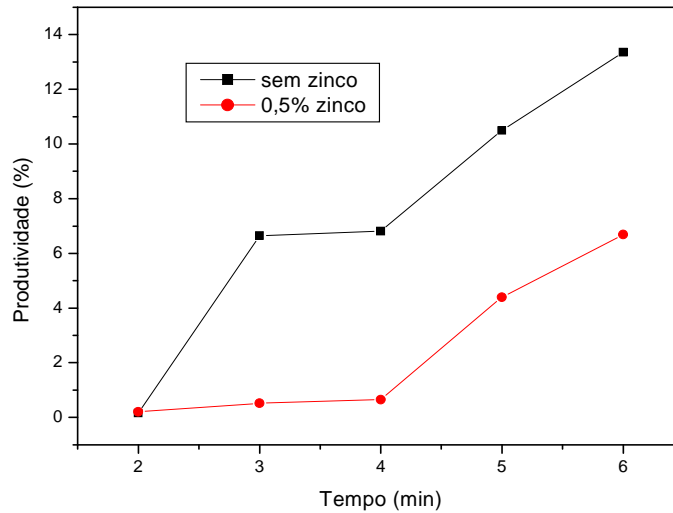


Figura 4.73 – Variação da produtividade em função do tempo.

A partir dos dados da tabela 4.6 é então calculada a velocidade de crescimento dos cristais, mostrada na figura 4.74. Observa-se que a diferença é significativa. A introdução de 0,5% provoca uma queda de aproximadamente 50% na velocidade de crescimento dos cristais, por isto os cristais exibiram melhor morfologia.

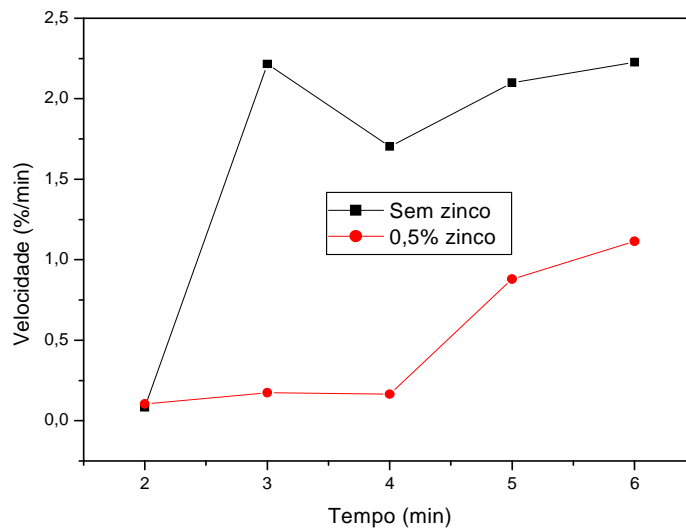
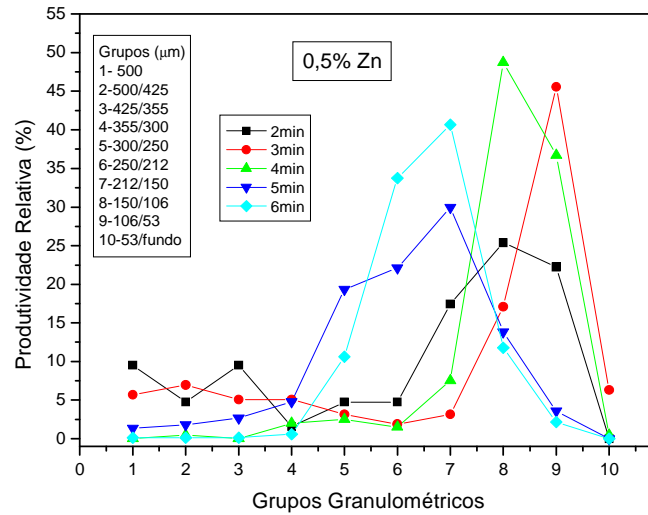
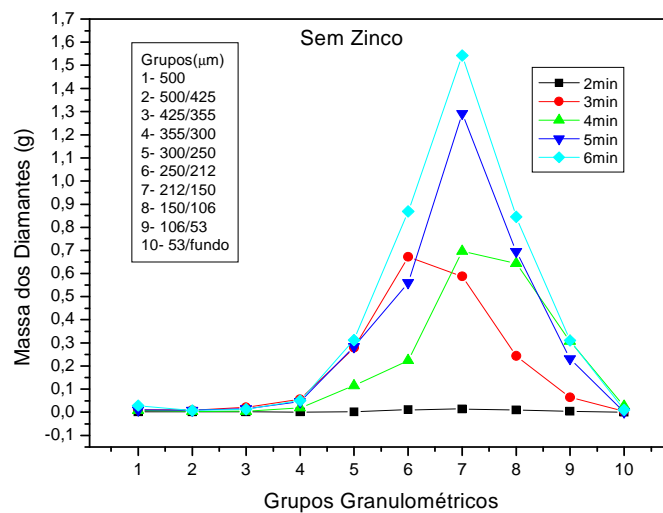


Figura 4.74 – Comportamento da velocidade de crescimento dos cristais.

A introdução do zinco reduz tanto a produtividade quanto a massa (g) dos cristais das maiores granulometrias, porém aumenta a massa das menores frações dos cristais, conforme mostrado nas figuras 4.75(a) e 4.75(b).



(a)



(b)

Figura 4.75 – Distribuição da granulometria. (a) 0,5% zinco; (b) Sem zinco

A dependência da composição da granulometria apresentada na figura 4.76, demonstra que o aumento do tempo de síntese reduz o percentual dos diamantes de granulometria mais fina (abaixo de 106 μm) e aumenta para as frações maiores. Isto permite supor que, para este sistema, o crescimento dos cristais maiores ocorre, pelo menos em algum grau, através da dissolução dos pequenos cristais na fusão, ou, conforme já conjecturado no item 4.5.1, os cristais menores servem de sementes.

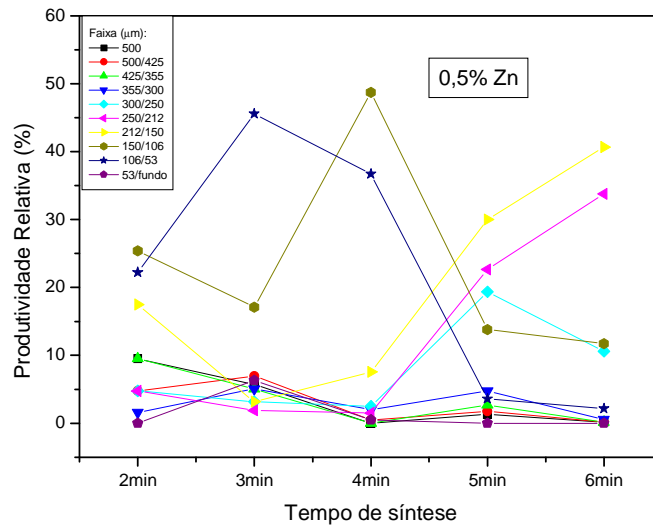


Figura 4.76 – Produtividade relativa para cada granulometria em função do tempo.

Por outro lado, a alta velocidade de crescimento observada a partir de 4 minutos do processo de síntese, figura 4.74, associada com a predominância do crescimento dos cristais de menor granulometria, sugere também que nos estágios iniciais da transformação de fase, nanocristais de diamantes sejam formados como resultado da transformação martensítica localizada, isto é, em pequenas regiões onde eventualmente ocorra o aumento da pressão devido à presença do zinco. Esta suposição tem por base a análise da morfologia das partículas mostrada nas figuras 4.77 a 4.79.

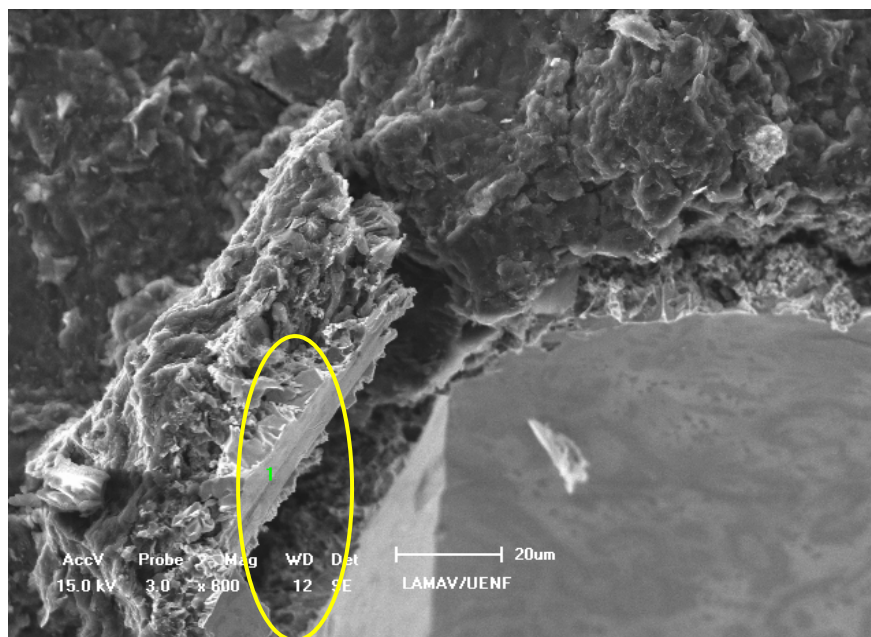


Figura 4.77 – Região da interface grafite/metal/diamante.



Figura 4.78 – Detalhe da região da interface grafite/metal/diamante destacada na figura 4.77.

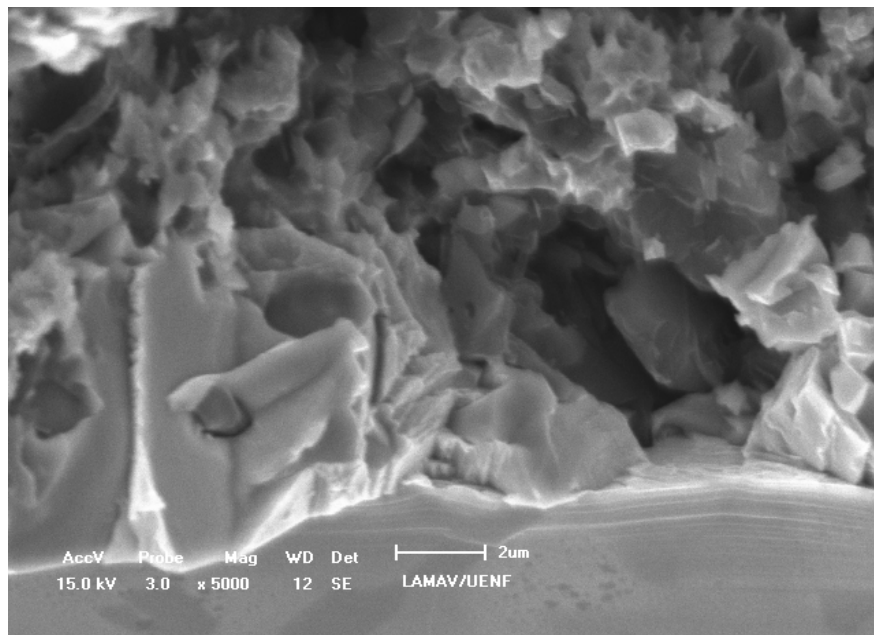


Figura 4.79 – Detalhe da região da interface grafite/metal/diamante destacada na figura 4.78.

Desta forma, pode-se inferir que esses nanodiamantes atuariam posteriormente como sementes e, partir deles cresceriam os cristais maiores. Cabe ressaltar que este mesmo comportamento foi também observado por Shipilo e

colaboradores (2005), dando um suporte esta suposição.

Conforme citado na revisão da bibliografia, Novikov (1979) propôs em suas pesquisas que a adição de zinco promove o crescimento de cristais maiores em função da diminuição do número de centros de cristalização. Entretanto, a partir dos resultados apresentados nesta tese, acredita-se que o principal papel do zinco, pelo menos para o teor de 0,5%, é atuar como uma espécie de controlador da velocidade de crescimento dos cristais, a qual é aparentemente ligada com o estado de tensão estrutural e de compressão do grafite, cujos resultados para maiores teores de zinco mostraram que ocorre ou relaxamento ou enrijecimento da estrutura a qual afeta diretamente o grau de transformação do grafite em diamante.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Os estudos realizados e resultados obtidos na presente tese, relativos ao estudo do processo de obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de zinco em condições de altas temperaturas e altas pressões permitiram que se concluísse que a presença de Zn na zona de reação promove alterações significativas tanto sobre o rendimento do processo, granulometria, morfologia e 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. O aumento do teor de zinco modifica a morfologia inicial do grafite e promove a variação do valor do PHP, evidenciando 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 zinco na zona de reação altera as condições de dissolução do grafite na fusão metálica.

Foi constatado que com a adição de zinco, em relação ao processo sem adição deste dopante, ocorreu uma melhora na morfologia dos cristais, exibindo menor quantidade de defeitos na superfície e redução de cristais resinóides. Também revelaram cristais geminados (1,5% Zn) e drusas (2 e 4% Zn) e particularmente para teores de 0,5%, são observadas partículas esferoidais ao redor dos cristais, provavelmente pela presença do zinco.

Os diamantes sintetizados sob condições deste trabalho são caracterizados por apresentar cristais cúbicos, tetraédricos, octaédricos e cubo-octaédricos, sendo este último a morfologia predominante.

Com relação à produtividade do processo foi notado que para adição de 0,5% Zn ocorreu maior produtividade, sendo esta minimizada com 6%. Entre 1,5 e 4% não foram observadas diferenças significativas na produtividade e, com 5 % a produtividade volta a subir, atingindo praticamente a mesma produtividade, em comparação com o rendimento do processo sem adição de Zn.

O comportamento exibido pelas variações da potência e da resistência elétrica pode estar relacionado também 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. O comportamento da reta da regressão linear feita pelo ajuste dos pontos do trecho da curva correspondente ao início da subida da resistência elétrica das amostras sem zinco é totalmente distinto do observado para as dopadas com Zn. Este fato, conjugado que todos os experimentos foram realizados sempre nas mesmas condições experimentais, induz à constatação que o teor de zinco é o responsável pelas alterações no comportamento dos parâmetros elétricos, os quais por sua vez implicarão nas alterações dos parâmetros de síntese. Também, foi observado que o maior coeficiente angular foi da equação referente as amostras com 0,5%, corroborando que este teor promoveu a maior produtividade.

Uma característica do processo em estudo é que a maior concentração dos diamantes, independente do teor de zinco constitui-se na granulometria 212/150 μm e com uma nítida tendência para o deslocamento do pico de produtividade em direção às maiores frações granulométricas.

Observou-se também, que os cristais menores (212/150 μm) são menos friáveis do que os maiores (300/250 μm), possivelmente devido ao seu menor número de defeitos. Este comportamento não ocorreu para amostras com 0,5% de zinco, já que cristais menores neste teor exibiram maior quantidade de inclusões.

Após os testes de friabilidade, os cristais que não se quebraram exibiram melhor morfologia, sendo este fato mais evidente na faixa 250/212 μm . Considerando que os cristais cúbicos permaneceram intactos, foi proposto que sob alterações do meio racional, os mesmos servem como semente para formações de cristais resinóides que sofrendo o impacto com a esfera de cominuição durante os testes de friabilidade, se fragmentam, conservando a geometria cúbica.

Os resultados revelaram que as amostras dopadas com 0,5% de zinco na faixa granulométrica 250/212 μm são os mais friáveis (82,5% de quebra), portanto, considerados abrasivos relevantes para operações industriais de polimento e desgaste, caracterizando assim a aplicação tecnológica dos resultados obtidos.

O comportamento exibido pelos parâmetros estruturais sugere que o zinco altera significativamente a estrutura do grafite. Para amostras com teores até 2% de zinco, a compressibilidade volumétrica diminui, promovendo maior rigidez na

estrutura do grafite, ou seja, o zinco atua como “endurecedor”, já ocorrendo o inverso para adições maiores que 2%. Assim, infere-se que para estes teores, o aumento de número de camadas e do tamanho do cristalito ao longo da direção do eixo c é aparente, provavelmente pela sublimação do zinco que ao penetrar na estrutura do grafite, forma algum tipo de composto interlamelar.

Na análise do mecanismo do processo de síntese com as amostras dopadas com o teor de zinco que promoveu a maior produtividade, ou seja, 0,5%, observou-se que na interface cristal “semente”/grafite predomina a presença dos metais Ni e Mn e que o enriquecimento do filme metálico com carbono pode reduzir a energia interfacial e facilitar a nucleação. Também ocorreram diversas marcas de crescimento encontradas na superfície dos cristais sintetizados com 0,5% de zinco, este fato pode estar relacionado com a adsorção seletiva dos átomos de zinco nas faces do cristal que apresentam maior valor de energia superficial.

A alta velocidade de crescimento observada a partir de 4min das amostras dopadas com 0,5% de zinco associada com a predominância do crescimento dos cristais de menor granulometria sugere que nos estágios iniciais da transformação de fase, nanocristais de diamantes sejam formados pela transformação martensítica localizada e que os mesmos atuariam como “sementes” para posterior crescimento dos cristais maiores. Esta análise é ratificada pela observação de muitas marcas na superfície dos cristais já formados denominadas “marcas de crescimento” inferindo-se que o crescimento dos cristais maiores neste teor ocorre pelo processo de unificação das finas partículas de diamante ou de “camadas de núcleos”.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo-se em vista a abrangência do tema abordado na presente tese e também, considerando 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 o arranjo da mistura reativa em camadas alternadas.
- Estimar um índice do consumo de energia dissipada no processo de síntese de diamante.
- Analisar o comportamento da friabilidade dos cristais em função de tempo de síntese.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Babu, B. V., Angira, R., Gulati, J. (1996) Optimization of process synthesis and design problems. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 14, p. 4707-4721.

Bailey, M.W., Hedges, L.K. (1995) Crystal morphology identification of diamond and cBN. *Industrial Diamond Review*, v. 1, p. 11-14.

Balint, M., Dinciu, N., Fecioru, M., Bălută, G. (2000) Characterization of Dacia Synthetic Diamond for Sawing Applications. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 2, n. 5, p. 493-497.

Belenkov, A. E., Ivanovskii, A. L., Shabiev, F. K. (2001) New framework nanostructures of carbon atoms in sp^2 and sp^3 hybridized states. *Journal of Structural Chemistry*, v. 46, n. 6, p. 961-967.

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

Bermam, R., Simon N. (1955) Thermal Properties. In: *The Properties of Diamond*. Ed. I.E. Field, Academic Press, Londres, p. 4-21.

Bezrukov, G. N. (1979) Phase equilibrium (transformations) under high P-T parameters. *The Properties of Diamond*. Edited by E.Field.- Academic Press, London, p. 403-424.

Bianchi, E. C. (2004) Evaluation of the cutting performance of different types of diamonds grains. *Ceramics*, n. 50, pp. 362-367.

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

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

Bowman, J. C. (1956) *Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon*, Buffalo University, New York, pp. 59.

Bradley, R.S. (1966) Synthetic diamond. In: *The Manufactured Carbon* by Davidson, H.W. *et al.* Pergamon Press – Oxford, 103 p.

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

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

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

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

Bundy F. P. (1989) Behavior of elemental carbon up to very high temperatures and pressures. *High Pressure Science and Technology. Proceedings of the XI AIRAPT International Conference*, Kiev, v.1, p. 326-332.

Bundy, F.P. (1995) The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon. *Mat. Res. Symp. Proc.*, v. 383, p. 3-5.

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

Butchnev, L.M., Dimitriev, I.A., Kuteinikova, A.F., Smyslov, A.I. (1980) Características termodinâmicas das fases sólida e líquida dos materiais carbonáceos variáveis sob temperaturas 50-3250K. *Materiais de construção na base de carbono*, n. 15, p. 46-49.

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

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

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

Choi, J. Y., Eun, K. Y., Kang, S. J. (1998) Effect of carbon crystallinity on the nucleation of diamond under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, n. 7, p. 1196-1200.

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

Davis, P. R. (1996) An indicator system for saw grit. *Industrial Diamond Review*, v. 56, n. 570, p. 78-87.

De Beers SDA Plus (1996). De Beers Industrial Diamond. (catálogo).

Emmerich, F. G. (1995) Evolution with treatment of crystallinity in carbons. *Carbon*, n. 33, p. 1709-1715.

Epifanov, V. I., Pesina, A. Ya., Zykov, L. V. (1971) Tecnologia do Tratamento dos Diamantes. Ed. Nauka, Moscou, p. 80. (em russo).

Ergun, S. (1976) Carbon, analysis of coherence, strain, thermal vibration and preferred orientation in carbons by X-ray-diffraction. *Acta Crystallografica*, n.14, p. 139-150.

Fedoseev, D. V. (1978) Diamond Nucleation. DAN URSS, v. 238, n. 1, p. 91-94 (em russo).

Fedoseev, D. V., Deriaguin, I. G., Varshvskaia, A. S. (1981) Homogeneous formation of metastable phases of carbon at high super saturations. *Carbon*, v. 21, n. 3, p. 243-246.

Fedoseev, D. V., Deryagin, B. V., Varchavskaja, I. G. (1984) *The Crystallization of Diamond*. Moscow, Ed. Nauka, 45p.

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

Field, J. E. (1992) *The properties of natural and synthetic diamond*. Ed. London, p. 597-598.

Frad, W. A. (1963) The C-Co-Zn system. *Journal of Phase Equilibria*, v. 12, n. 6, p. 663-666.

Giardini, A. A., Tydings, J. E. (1962) Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation. *American Mineralogist*, n. 47, p.1393-1421.

González, D., Montes-Morán, M. A., Young, R. J. (2002) Effect of temperature on the graphitization process . *Fuel Processing Technology*, n.79, p. 245-250.

Hämäläinen, M., Isomäki, I. (2004) Thermodynamic evaluation of the C-Co-Zn system. *Journal of alloys and compounds*, v. 39, p. 220-224.

Hirai, H., Kukino, S., Kondo, K. (1995) Predominant parameters in the shock induced transition from graphite to diamond. *Journal Applied Physics*, v. 78, n. 5, p. 30052-30059.

Iwashita, N., Inagaki, M. (1993) Relations between structural parameters obtained by x-ray powder diffraction of various carbon materials. *Carbon*, n. 31, p. 1007-1113.

Jarkov, V. N. (1968) Equação de estado dos corpos sólidos em altas pressões e temperaturas. Moscow: Ed. Nauka, p. 309-312 (em russo).

Jessup, R. S., Rossini, F. D. (1938) Synthetic Diamond. *Journal Research Nat. Bur.*, n. 21, p. 491.

Jin, W., Li, S., Huang, P., Xu, N., Shi, J. (2003) Fabrication of La_{0.2}Sr_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Mesoporous Membranes on Porous Supports from Polymeric Precursors. *Journal of Membrane Science*, v. 170, n. 1, pp. 9-12.

Kanda, H., Setaka, N., Ohsawa, T., Fukunaga, O. (1984) Impurity Effect On Morphology Of Synthetic Diamond. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 22, p. 209.

Kanda, H., Akaishi, M., Yamaoka, S. (1990) Morphology of synthetic diamonds grown from Na₂CO₃ solvent-catalyst. *Journal of Crystal Growth*, v. 106, n. 3, p. 471-475.

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

Kanda, H. (2000) Large diamond growth at high pressure condition. *Brazilian Journal of Physics*, v. 30, n. 3, p. 482-489. ISSN 0103-9733.

Kasatochkin, V. I., Shterenberg, L. E., Slesarev, V. N., Nedoshivin, Y. N. (1971) Dependence of the synthesis of diamond on the nature of the original carbon. *Soviet Physics Doklady*, v. 194, n. 4, p. 801-804 (em russo).

Kasatochkin, V. I., Shterenberg, L. E., Siesarev, V. N., Nedoshivin, Y. N. (1974) Diamond formation as a function of the starting graphite. *Dokl Akad Nauk, URSS*, n. 194, pp 801-884.

Kenedy, S. C., Kenedy, C. G. (1976) The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*, v. 81, n.14, p. 2467 – 2469.

Kidalov, S. V., Shakhov, F. M., Davidenko, V. M., Yashin, V. A., Bogomazov, I. E. (2007) Effect of Carbon Materials on the Graphite-Diamond Phase Transition at High Pressures and Temperatures. *Physics of the Solid States*, v. 50, n.5, p. 981-985.

Kidalov, S. V., Shakhov, F. M., Davidenko, V. M., Yashin, V. A., Bogomazov, I. E. (2008) Thermodynamic analysis on synthesis process of diamond. *Journal of Central South University of Technology*, v. 8, n. 3.

Kindlein, W.J. (1999) Obtenção e caracterização de pó de diamante sintético por altas pressões. Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - UFRGS – PPGEM, 153 p.

Koulson, C. V. (1965) The Special Features of Formation of Carbon Nanostructures, Their Classification and Site on the State Diagram of Carbon. *Chemistry and Materials Science*, p. 67-83.

Kurdyumov, A. V., Pilyankevich, N. T. (1994) Phase conversion in carbon and boron nitride. Kiev: Nauk, Dumka, 85p. (em russo).

Liao, Y. (2000) Two-step growth of high quality diamond. *Thin Solid Films*, v. 368, p. 303-306.

Litvin, Y. A. (1968) A Mechanism of Diamond Formation in Metal-Carbon Systems. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, v. 4, n. 2, p. 175-181. (em russo).

Lyakishev, N. P. (1996) Phase equilibria in Al-rich Al-Mg-Sc-Zn alloys at 430 and 300°C. *Journal Metallurgy*, n. 15, p. 89-90.

Maire, J. (1972) Investigations on carbonaceous compounds. *Journal Chemistry and of Carbon*. Ed P.L. Walker, p. 98-125.

Mallika, K., Devries, R. C., Komanduri, R. (1984) On the low pressure transformation to diamond in the Presence of a catalyst solvent. *Journal Thin Solid Films*, n. 339, p. 19.

Mantel, C. L. (1968) Carbon and graphite hand book. Interscience Publishers, USA. P. 670-690

May, P. W. (2000) Diamond thin films: a 21 st-century material. *Phil. Trans*, v. 358, p. 473-495.

Medeiros, G. D. S. (2005) Influência da Impregnação da Mistura Reativa com Doluentes sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes via Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 67p.

Miyoshi, K. (2001) Measurements and diagnostics of diamond films and coatings. *Measurement*, v. 29, p. 113-126.

Morgan, W. C. (1972) Thermal expansion and effective Debye temperatures of carbon-graphite materials. *Russian Physics Journal*, vl. 4, n. 4, p. 118-122.

Muncke, G. (1979) Physics of diamond growth. In: The properties of diamonds. *J. E. Field*, p. 491-495.

Naidich, I., Loginova, O. B., Perevertailo, A., Shulzhenko A. (1981) Os efeitos entrefásicos e capilares no processo de síntese de diamantes sob altas pressões na presença de soluções metálicas. *Soluções e Soldagem dos Materiais*, n. 7, p. 12-20.

Nakamura, Y. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. *Thin Solid Films*, v. 308-309, p. 249-253.

Niedblaska, A. (1987) Proceedings of the 25th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group. Akademie der Wissenschaften der DDR, Potsdam-Babelsberg, DDR, Germany, 34p.

Niedblaska, A. (1990a) Investigation of the process of diamond formation. High Pressure Research. *International Journal*, n. 5, p. 708.

Niedblaska, A. (1990b) In Science and Technology of New Diamond. *KTK Scientific Publishers*, edited by S. Saito, M. Yoshikawa M, O. Fukunaga, Tokyo, 229p.

Novikov, N. V. (1999) Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure. *New Diamond Science and Technology*, p. 15-18.

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

Novikov N. V., Fedoseev, D. V., Shulshenko, A. A., Bogatyreva, G. P. (1987) Synthesis of diamond. Kiev: Ed. Naukova Dumka, 159p.

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

Novikov, N. V. (1999) Physical Properties of Diamond. *Diamond and Related Materials*, n.8, p. 1427-1432.

Onodera, A., Terashima, K., Urushihara, T., Suito, K. (1997) High pressure synthesis of diamond from phenolic resin. *Journal Materials Science*, v. 32, p. 4309-4318.

Palyanov, 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*, v. 38, n. 5, p. 920-945.

Palyanov, Y. N. (2009) Dependence of Crystal Quality and Value on Synthesis Temperature in Growing Gem Diamond Crystals. *Journal of Materials Science*, n. 4, p. 1469-1471.

Pavel, E., Baluta, G., Giurgiu, C., Ilie, G., Barb, D. (1993) Combinative Mechanism Of Hp-Ht Catalytic Synthesis Of Diamond. *Diamond and Related Materials*, n. 2, p. 321-500.

Pavel, E. (1998) Combinative Mechanism Of Hp-Ht Catalytic Synthesis Of Diamond. *Journal Physica B: Condensed Matter*, n. 245, pp 210-288.

Pawer, S., Jamieson, D. N. (1992) Investigation of carbon near the graphite-diamond-liquid triple point. *Physical Review Letters*, n. 69, p. 2991-2994.

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

Pierson, H. O. (1993) *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. Noyes Publication, pp 87-121.

Poliakov, V. P., Nojkina, A. V., Chirikov, N. V. (1990) Diamantes e Materiais Superduros. Ed. Metalurgia de Moscou (em russo), traduzido por Poliakov, V. P., 325p.

Prikna, A. I., Shulzhenko, A. A., Jitnetsky, V. I. (1970) The influence of the structure of graphite on diamond synthesis. *Journal Superhard Materials*, n. 2, p. 2-3.

Queenbee Diamond Industrial CO LTD.; <http://queenbeediamond.com.cn> em 30/09/09.

Rossini, F .D., Jessup, R. S. (1938) Diamond synthesis. *Journal Research Nat. Bur.*, Stand, 21, pp 481-491.

Ruff, O. (1917) "Über de Bildung von diamantes". *Z. Anorg. Chem.*, 6, BD9, n. 2, pp 73-104. (em alemão)

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

Scandolo, S., Bernasconi, G. L., Chiarotti, G. L., Focher, P., Tosatti, E. (1995) Pressure-induced transformation path of graphite to diamond. *Physical Review Letters*, v. 74, n. 20, p. 4015-4018.

Sharma, N.; Shaju, K.M.; Subba Rao, G.V. e Chowdari, B.V.R. (2000) Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO₃ as high capacity anode material for Liion batteries. *Electrochem. Comm.*, n.4, p. 947.

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

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

Shipkov, N. N. (1979) *Grafite Recristalizado*. Moscou: Ed Metalurgia, 184p.

Shterenberg, L. E., Kasatochkin, V. I., Slesarev, V. N., Nedoshivin, Y. N. (1974) Diamond formation as a function of the starting graphite. *Dokl Akad Nauk – URSS*, n. 194, p. 801-884.

Shterenberg L .E., Slesarev, V. N., Kersunkaya I. A., Kamenets K. D. S. (1975) The experimental study of the interaction between the melt carbides and diamond in the iron – carbon system at high pressure/high temperature. *High Temperature – High Pressure*, v. 7, n. 5, p. 517 – 522.

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

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

Skury, A. L. D. (2001) *Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C*. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 226p.

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

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

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

Skury, A. L. D. (2007) Zinc addition effect in diamond yield process in high pressure high temperature conditions. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2., p. 284-289.

Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Azeredo, M. A. A. (2008) Processo de Extração e Purificação de Diamantes Obtidos por Síntese em Altas Pressões e Altas Temperaturas – Patente (BR): PI 0601888-2.

Smith, R. N. (1990) User’s Guide to Industrial Diamonds, p. 212-213, 217-219, 231.

Spain, I. L., Paauwe, J. (1977) High Pressure Technology: Application and Process. Ed. Marcel Dekker Inc. New York and Basel, v. 2, p. 125-433.

Spinnewyn, J., Lebout, R., Lorent, R. (2002) Numerical simulation of the diamond grit friability tester. *Diamond Tooling Proceedings of the Euro PM 2002 Conference, Lausanne.*

Sque, S. (2003) Structure of diamond. University of Exeter; <http://newton.ex.ac.uk/research/qsystems/people/sque/diamond/structure> em 02/02/10.

Strong, H. M., Hanneman, R. E. (1967) Crystallization of diamond and graphite. *Journal Chem. Phys.*, v. 46, n. 9, p. 3668 – 3676.

Strong H. M., Chrenko, R. M. (1971) Further Studies of growth rates and physical properties of laboratorie made diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, n. 75, p. 1838-1843.

Ulrich, R. O. (1930) Study on growth grains of diamond with high quality under HPHT. *Science Bulletin*, n. 7, p. 21-35.

Sumiya, H., Satoh, S., Yazu, S. (1998) High quality synthetic diamond crystals. *High Pressures Science and Technology*, v. 7, p. 960-965.

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*, v. 15, p. 237-256.

Sung, M. C. (2000) Graphite Diamond transition under high pressure: a kinetics approach. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 23, p. 6041-6054.

Turkevich, V. Z., Perevertailo, V. M. Loginova, O. B., Kulik, O. G. (1995) Phase Equilibria and Capillary Properties In The Co-Mn-C System. *Journal Fluid Phase Equilibria*, p.150-151, 607-614.

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

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

Vianna, S. V. (2001) *Estudo da Influência da variação dos Parâmetros Elétricos Sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes em Pó*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 102p.

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

Wang, S.K., Lu, H.B., Ma, F.H., Mu, Y.F. (1996) Heterogeneous nucleation of diamond under high static pressure and high temperature. *Journal of Crystal Growth*, n. 162, p. 69-79.

Wang, X., Bao, X., Zhang, Y. L., Li, F. Y., Yu, R. C., Jin, C. Q. (2003) High pressure effect on structural and electrical properties of glassy carbon. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 4, p. 1991-1994.

Wedlake, R. J. (1979) Characterization of diamond growth. In: *The Properties of Diamond*. J. E. Field, p. 515-525.

Wentorf, R.H. (1965) *Advances In Chemical Physics*. Diamond Synthesis, v. 4, p. 25-207.

Wentorf, R. H. (1971) Diamond growth rates. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 75, n. 72, p. 1833-1837.

Yamaoka, S., Komatsu, H., Kanda, H., Setaka, N. (1977) Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces. *Journal of Crystal Growth*, v. 37, n. 3, p. 349-352.

Yin, L. W., Bi, M. S., Xu, B. (2002) Microstructures of metallic film and diamond growth from Fe-Ni-C system. *Chinese Science Bulletin*, n. 47, p. 1258-1262.

Zhaoyin, H., Yufei, C., Lizue, C. (1994) Relation between recrystallized graphite and diamond growth. *Journal of Crystal Growth*, p. 370-372.

Zhou, Y., Takahashi, T., Quesnel, D.J. and Funkenbusch, P.D. (1996) Friability and Crushing Strength of Micrometer-Size Diamond Abrasives Used in Microgrinding of Optical Glass. *Metallurgical and materials transactions*, v. 27A.

Anexo I

Distribuição granulométrica, em μm , das massas obtidas dos diamantes sintéticos.

Amostra	%Zn	Tempo	Massa	500	500/425	425/355	355/300	300/250	250/212	212/150	150/106	106/53	53/fundo
Média	0	2min	0,049	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,011	0,014	0,010	0,004	0
Média	0	3min	2,022	0,011	0,010	0,022	0,056	0,279	0,672	0,588	0,244	0,065	0,004
Média	0	4min	2,072	0,009	0,003	0,005	0,021	0,116	0,225	0,697	0,644	0,307	0,027
Média	0	5min	3,192	0,010	0,009	0,015	0,046	0,283	0,560	1,292	0,696	0,232	0,018
Média	0	6min	4,064	0,029	0,008	0,013	0,051	0,313	0,868	1,542	0,845	0,310	0,010
Média	0	7min	4,718	0,008	0,019	0,044	0,165	0,887	1,321	1,399	0,584	0,223	0,012
Média	0	8min	6,003	0,021	0,074	0,176	0,373	1,385	1,540	1,472	0,674	0,213	0,011
Média	0	9min	6,460	0,066	0,123	0,230	0,532	1,518	1,423	1,387	0,745	0,362	0,030
Média	0	10min	7,252	0,037	0,027	0,054	0,168	0,823	1,540	2,899	1,311	0,338	0,015
Média	0,5	10min	7,563	0,112	0,061	0,090	0,276	1,059	2,026	2,554	1,162	0,313	0,006
Média	1	10min	6,700	0,037	0,032	0,042	0,135	0,736	1,874	2,421	1,069	0,342	0,015
Média	1,5	10min	6,028	0,010	0,007	0,002	0,020	0,215	0,897	2,385	1,770	0,668	0,054
Média	2	10min	5,878	0,002	0,018	0,048	0,144	0,811	1,533	2,094	0,900	0,311	0,015
Média	3	10min	5,880	0,018	0,032	0,060	0,238	0,971	1,292	2,176	0,838	0,241	0,002
Média	4	10min	5,747	0,005	0,032	0,087	0,301	1,318	1,438	1,672	0,665	0,186	0,008
Média	5	10min	7,427	0,095	0,036	0,043	0,116	0,466	1,121	3,426	1,706	0,383	0,018
Média	6	10min	4,691	0,026	0,023	0,026	0,067	0,535	1,659	1,606	0,566	0,142	0,006

Anexo II

Etapas do cálculo do índice de friabilidade e percentual de quebra para três faixas granulométricas.

% Zn	Tempo (min)	Massa (g) 300/250 µm	R	100/R	ln(100/R)	2,5/ln(100/R)	IF	% de Quebra
0	10	0,177	0,442	225,988	5,420	0,461	0,461	55,750
0,5	10	0,310	0,775	129,032	4,860	0,514	0,514	22,500
1	10	0,179	0,447	223,463	5,409	0,462	0,462	55,250
1,5	10	0,237	0,592	168,776	5,128	0,487	0,487	40,750
2	10	0,246	0,615	162,601	5,091	0,491	0,491	38,500
3	10	0,220	0,550	181,818	5,203	0,480	0,480	45,000
4	10	0,249	0,625	160,642	5,079	0,492	0,492	37,750
5	10	0,204	0,510	196,078	5,278	0,473	0,473	49,000
6	10	0,300	0,750	133,333	4,892	0,511	0,511	25,000
% Zn	Tempo (min)	Massa (g) 250/212 µm	R	100/R	ln(100/R)	2,5/ln(100/R)	IF	% de Quebra
0	10	0,240	0,600	166,666	5,115	0,489	0,489	40,000
0,5	10	0,070	0,175	571,428	6,348	0,394	0,394	82,500
1	10	0,239	0,597	167,364	5,120	0,488	0,488	40,250
1,5	10	0,277	0,692	144,404	4,972	0,503	0,503	30,750
2	10	0,317	0,792	126,183	4,837	0,517	0,517	20,750
3	10	0,269	0,672	148,698	5,001	0,500	0,500	32,750

4	10	0,191	0,477	209,424	5,344	0,468	0,468	52,250
5	10	0,287	0,717	139,372	4,937	0,506	0,506	28,250
6	10	0,217	0,542	184,331	5,216	0,479	0,479	45,750
% Zn	Tempo (min)	Massa (g) 212/150 µm	R	100/R	ln(100/R)	2,5/ln(100/R)	IF	% de Quebra
0	10	0,313	0,783	127,796	4,850	0,515	0,515	21,750
0,5	10	0,251	0,628	159,363	5,071	0,493	0,493	37,130
1	10	0,314	0,785	127,389	4,847	0,516	0,516	21,500
1,5	10	0,303	0,758	132,013	4,883	0,512	0,512	24,250
2	10	0,272	0,680	147,059	4,991	0,501	0,501	32,000
3	10	0,307	0,768	130,293	4,870	0,513	0,513	23,250
4	10	0,320	0,800	125,000	4,828	0,518	0,518	20,000
5	10	0,325	0,813	123,077	4,813	0,519	0,519	18,750
6	10	0,323	0,808	123,839	4,819	0,519	0,519	19,250