

UTILIZAÇÃO DO MAGNÉSIO COMO DOPANTE NO PROCESSO
DE SÍNTESE DE DIAMANTES EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS USANDO O SISTEMA Ni-Mn-C

LAYZZA TARDIN DA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ
FEVEREIRO - 2016

UTILIZAÇÃO DO MAGNÉSIO COMO DOPANTE NO PROCESSO
DE SÍNTESE DE DIAMANTES EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS USANDO O SISTEMA Ni-Mn-C

LAYZZA TARDIN DA SILVA

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

Orientadora Prof.^a Márcia Giardinieri de Azevedo

CAMPOS DOS GOYTACAZES/RJ
FEVEREIRO - 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

42/2016

Silva, Layzza Tardin da

Utilização do magnésio como dopante no processo de síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas usando sistema Ni-Mn-C / Pedro Nolasco Castro Nascimento. – Campos dos Goytacazes, 2016.

93 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2016.

Orientador: Márcia Giardineiri de Azevedo.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 85-93.

1. ALTA PRESSÃO 2. ALTA TEMPERATURA 3. SÍNTESE 4. MAGNÉSIO 5. DIAMANTE I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD

620.11217

UTILIZAÇÃO DO MAGNÉSIO COMO DOPANTE NO PROCESSO
DE SÍNTESE DE DIAMANTES EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS USANDO O SISTEMA Ni-Mn-C

LAYZZA TARDIN DA SILVA

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

Aprovada em 17 de fevereiro de 2016

Comissão Examinadora:



Prof. Apóstolos Jean Sideris Junior (D.Sc.) – Petrobrás



Prof.ª Rosané da Silva Toledo Manhães (D.Sc.) – LCFIS/CCT/UENF



Prof.ª Shirlene Chagas (D.Sc.) – LAMAV/CCT/UENF



Prof.ª Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc.) – LAMAV/CCT/UENF
Orientadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Zilea e Alair,
meu irmão Alan, meu esposo Max e a todos
que aceitaram se privar da minha companhia em tantos
momentos no desenvolvimento deste trabalho.

In memória à minha Tia Ilma.

Agradecimentos

A Deus que me deu paciência, sabedoria e saúde para que pudesse realizar todo o trabalho. É preciso ter fé para a realização de qualquer projeto na nossa vida.

À minha orientadora, Márcia Giardinieri de Azevedo, por sua orientação, ensinamentos, pela alegria de trabalharmos juntas e principalmente pela amizade.

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

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

Ao meu marido, Max Erik Soffnner, pelo companheirismo, paciência e conselhos ao longo de toda essa jornada.

À Prof.^a Ana Lúcia Skury pelos conselhos e fundamental auxílio para o desenvolvimento deste mestrado.

Ao técnico Renan, pela colaboração e qualidade do trabalho na confecção das amostras e purificação dos cristais no LAMAV.

Aos técnicos Gabriel e Michel, do laboratório de Caracterização Estrutural (UENF), pela ajuda nas análises das amostras.

À técnica Rosane Toledo e o Prof.^o Juraci Aparecido Sampaio, do Laboratório de Ciências Físicas, pela obtenção dos difratogramas de raios-x.

As amigas Geani e Vivianne que acreditaram na execução desse trabalho e me apoiaram. À Vivian pelo auxílio na confecção das amostras.

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

À FAPERJ, pelo auxílio financeiro concedido.

Por fim, agradeço a todos, que de certa forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT	XIII
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativas.....	3
1.2 Objetivos	3
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Introdução	4
2.2 A matéria prima: o carbono grafite	4
2.3 O processo de síntese de diamantes.....	6
2.3.1 – Propriedades físico-químicas do diamante	8
2.3.2. – O Processo de Nucleação: influência da temperatura e da pressão	12
2.3.3- O Processo de Crescimento dos Cristais de Diamante: influência da pressão e da temperatura.....	14
2.3.4- Os Cristais Sintetizados: influência da pressão e da temperatura.....	16
2.3.5- O Rendimento: influência da pressão e da temperatura.....	18
2.3.6- A Resistência Mecânica: influência da pressão e da temperatura	18
2.3.7- Nucleação e Crescimento dos Cristais: influência do catalisador.....	20
2.3.8- Classificação do Grafite Quanto ao Tipo de Hibridação	23
2.3.9 O Processo de Síntese: efeitos da adição de dopantes	25
2.3.10 O Magnésio como dopante	28
2.4 – O Sistema Ni-Mn-C	29
2.4.1-Níquel	29
2.4.2 – Manganês	30
2.4.3 – Aspectos estruturais liga Ni-Mn-C.....	31
2.4.4 - Sistema Mg-C.....	33
2.5 Tipo de Dispositivo de Alta Pressão: Bigorna com Concavidade.....	34
CAPÍTULO III - METODOLOGIA.....	37
3.1- Produção de Amostras	37
3.2- Preparação da mistura reativa	37
3.2.1 Fabricação da cápsula de calcita.....	39

3.2.2 Compactação das Misturas	40
3.2.3 - Calibração do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade.....	40
3.2.4 Calibração da pressão	40
3.2.5 Calibração da temperatura	42
3.3 Parâmetros de síntese na Prensa 630 t.....	43
3.4- Técnicas para Caracterização das Amostras Sintetizadas	45
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.4.2 Análise via EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)	45
3.4.3 Extração e Purificação dos Diamantes a partir dos Aglomerados	46
3.4.4 Difração de Raios X.....	47
3.4.5 Cálculo do grau de transformação do grafite em diamante	48
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Compactação das Misturas.....	49
4.2 Caracterização da Liga usada como Catalizador-Solvente.....	49
4.3 Comportamentos do Processo de Síntese.....	53
4.4 Análise da Região de Fratura dos Aglomerados.....	52
4.5 Avaliação de Raios-x das Amostras.....	56
4.6 Avaliação da Produtividade.....	67
4.7 Morfologia dos Cristais após Purificação	72
4.8 Morfologia dos cristais após purificação.....	74
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	82
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
CAPÍTULO VII - LITERATURA CITADA.....	85

Lista de Figuras

Figura 1: Formas alotrópicas do carbono.....	5
Figura 2: Estruturas do grafite. (a) Hexagonal; (b) Bernal; (c) Romboédrica.....	5
Figura 3: Esquema simplificado do processo de síntese de diamante.....	7
Figura 4: Diagrama de fases do carbono mostrando a linha de fusão do grafite e do diamante, proposto em 1969 (adaptado de Bundy (1995) apud Skury, 2001).....	8
Figura 5: Estruturada rede cristalina do diamante (Baranauska, 2000).....	11
Figura 6: Os planos mais comuns de um cristal de diamante.....	11
Figura 7: Esquema da formação de núcleo em um substrato plano (adaptado de Yi, 2001).....	12
Figura 8: Regiões de síntese “catalítica” do diamante em presença de diferentes metais e a linha de equilíbrio G – D (Adaptado de Bovenkerk, <i>et al.</i> , 1959).....	14
Figura 9: Esquema de nucleação e crescimento do diamante (adaptado de Yi, 2001).....	15
Figura 10: Região de formação das diferentes morfologias dos cristais.....	17
Figura 11: Exemplos de partículas defeituosas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos. a) M1; b) M2; c) M3;d) M4; e) M5; f) M6; g) M7; e h) M8. (adaptado de Monteiro <i>et al.</i> , 2008).....	19
Figura 12: Exemplos de cristais defeituosos. (a) drusa, (b) cristal geminado (adaptado de Bobrovnitchii <i>et al.</i> , 2007).....	20
Figura 13: Estrutura cristalina do grafite (Skury, 2001).....	23
Figura 14: Estrutura cristalina do diamante (Skury, 2001).....	24
Figura 15: Hibridação do grafite.....	24
Figura 16: Esquema de classificação dos materiais carbonáceos (Skury, 2001).	25
Figura 17: (a) Diagrama de fusão do sistema Mn-Ni-C em 4,7GPa; (b) Seção politérmica: 50%mol Mn, 50%mol Ni para diagrama de fusão Mn-Ni-C em 4,7 GPa (Turkevich e Kulik, 1995).....	31

Figura 18: Diagrama de fases do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Tonkov, 1988).....	33
Figura 19: Prensa Hidráulica 630 t.....	35
Figura 20: Dispositivo de alta pressão utilizado nas prensagens.	35
Figura 21: Esquema de arrumação da mistura em camada na cápsula deformável.	38
Figura 22: Prensa hidráulica utilizada para compactação da cápsula.....	40
Figura 23: Esquema de montagem do sensor de pressão na cápsula deformável, onde: 1 – cápsula deformável; 2 – mistura reativa (Mg-Mn-Ni-C); 3 - tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita; 4 – condutor (folha de cobre com espessura de 0,1 mm); 5 -camada isolante (papel); 6 – sensor (fio de bismuto)	42
Figura 24: Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável. (Júnior, 2007).....	43
Figura 25: (a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tabela de operação utilizando o diagrama A.....	44
Figura 26: Esquema geral do processo de purificação (adaptada Skury, 2001).....	46
Figura 27: Cilindros fabricados a partir da mistura em camadas com 0,5 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura.....	49
Figura 28: Difratoograma de raios-x do grafite.....	50
Figura 29: Difratoograma de raios-x do magnésio.....	50
Figura 30: Difratoograma de raios x da liga Ni-Mn.....	51
Figura 31: Morfologia característica do grafite. (a) aspecto geral das partículas; (b) detalhe da morfologia.....	51
Figura 32: Morfologia característica da liga Ni-Mn. (a) aspecto geral; (b) detalhe da microestrutura.....	52
Figura 33: Variação dos parâmetros em função do tempo de síntese.....	53
Figura 34: Comportamento da resistência elétrica durante o processo de síntese.....	54
Figura 35: Detalhe do comportamento da resistência elétrica relativo à Figura 34.....	55
Figura 36: Comportamento da potência durante o processo de síntese.....	55

Figura 37: Região de fratura do aglomerado obtido sem adição de magnésio com defeitos superficiais.....	57
Figura 38: Região de fratura do aglomerado obtido com adição de 1% de magnésio.	58
Figura 39: Mapeamento da região de fratura da Figura 36(a).....	58
Figura 40: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 2% de magnésio.....	59
Figura 41: Micrografia com detalhe da superfície dos cristais com 2% Mg e marcas de crescimento.....	60
Figura 42: EDS da região circulada da figura 38.....	60
Figura 43: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 3% de magnésio.....	61
Figura 44: EDS da figura 40 da amostra com 3% Mg.....	62
Figura 45: Micrografia do detalhe do crescimento do cristal com adição de 3% de Mg.....	62
Figura 46: Sideris (2007) amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).	63
Figura 47.1: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de magnésio.....	59
Figura 47.2: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de magnésio.....	60
Figura 48: EDS da micrografia da região de fratura do aglomerado (Figura 47.2).....	60
Figura 49: Micrografia do detalhe da superfície do cristal.....	66
Figura 50: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 5% de magnésio.....	66
Figura 51: Micrografia do detalhe da região de fratura.....	67
Figura 52: Difratoformas de raios-X representativo das amostras após processo de síntese.....	71
Figura 53: Comparação dos difratogramas dos raios-x das amostras sintetizadas.....	72
Figura 54: Avaliação da produtividade.....	73

Figura 55.1: Morfologia dos cristais obtidos sem adição de Mg com cristais facetados.....	70
Figura 55.2: Morfologia dos cristais obtidos sem adição de Mg com detalhes da superfície dos cristais (aumento x 300).....	75
Figura 56.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de Mg com cristais octaédricos e drusas.....	75
Figura 56.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de Mg com detalhe da face de um cristal.....	76
Figura 57.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de Mg cristais com morfologia cubo-octaédrica.....	77
Figura 57.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de Mg com detalhe da superfície de um cristal.....	77
Figura 58.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de Mg cristais com morfologia octaédrica e resinoides.....	78
Figura 58.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de Mg com detalhe do centro do cristal octaédrico.....	78
Figura 59.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de Mg cristais com morfologia octaédricos e drusas.....	79
Figura 59.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de Mg com detalhes da superfície do cristal.....	80
Figura 60: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 5% de Mg.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do diamante (Epifanov <i>et al.</i> , 1971).....	09
Tabela 2: Correspondência entre os códigos e os grupos morfológicos apresentados na Figura 9, (adaptado de Monteiro <i>et al.</i> , 2008).....	19
Tabela 3: Catalisadores utilizados na síntese de diamantes (Sung, 1996).....	22
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do níquel.....	30
Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas do manganês.....	31
Tabela 6: Proposta de arrumação das misturas.....	38
Tabela 7: Codificação utilizada para adição de diversos teores de metais.....	39
Tabela 8: Valores de pressão para transição de fase em temperatura ambiente.....	41
Tabela 9: Grau de transformação do grafite em diamante e rendimento em função do teor de Mg na prensa 630 t.	73

RESUMO

Atualmente a indústria apresenta um aperfeiçoamento tecnológico de cada ramo para garantir as características funcionais das peças ou produtos, e o crescimento da eficiência do processo produtivo. Na literatura reportada, alguns trabalhos com o uso de metais/compostos (chamados de dopantes), como o ferro (Rodrigues, 2011), o zinco (Oliveira, 2010), utilizando a liga Ni-Mn-C no processo de síntese de diamantes em altas pressões e temperaturas, na UENF, foram realizados a fim de potencializar a eficiência desse material, como a morfologia e o rendimento. O objetivo deste trabalho foi analisar a influência da adição do magnésio nas propriedades de síntese de diamante no sistema Ni-Mn-C; estudo da granulometria dos pós de partida bem como a arrumação da mistura reativa. Para o processo de síntese utilizou-se a liga Ni-Mn, como catalisador/solvente. Duas granulometrias de grafite foram estudadas 252 e 212 μm . A mistura foi sintetizada na prensa hidráulica especial de 630 toneladas, modelo DO138B (Rússia), a pressão foi de 4,5 GPa e a temperatura de 1250 °C. Os cristais de diamantes obtidos foram analisados quanto à morfologia, granulometria e rendimento. A fim de alcançar a morfologia ideal de diamantes utilizando menores valores de pressão e temperatura, quinze diferentes composições pré-determinadas foram utilizadas no processo de síntese. Os resultados mostraram que o magnésio teve a participação significativa no processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante obtido, aumentando a velocidade de crescimento do cristal para alguns teores de Mg. Os melhores resultados obtidos, quanto ao rendimento, foi com 2% de Mg no sistema Ni-Mn-C e quanto à morfologia foi com 1%.

Palavras-chaves: alta pressão, alta temperatura, síntese, diamante, magnésio.

ABSTRACT

Currently the industry presents a technological improvement of each branch to ensure the functional characteristics of the items or products, and the growth efficiency of the production process. In the reported literature, some studies with the use of metals / compounds (called dopant), such as iron (Rodrigues, 2011), zinc (Olive, 2010), using Ni-Mn-C alloy in the diamond synthesis process at high pressures and temperatures in UENF were performed in order to enhance the efficiency of material, such as morphology and yield. The objective of this study was to analyze the influence of magnesium addition in diamond synthesis properties in Ni-Mn-C system; starting powders of grain size of the study and the arrangement of the reactive mixture. For the synthesis process used to Ni-Mn as catalyst / solvent. Two graphite particle sizes have been studied 252 and 212 micrometers. The mixture was synthesized in particular hydraulic press of 630 tons, DO138B (Russia) model, the pressure was 4.5 GPa and a temperature of 1250C. The diamond crystals obtained were analyzed for morphology, particle size and yield. In order to achieve optimal morphology diamond using lower values of pressure and temperature, fifteen different predetermined compositions were used in the synthesis process. The results showed that magnesium had significant participation in the process of nucleation and growth of diamond crystals obtained by increasing the crystal growth rate for some Mg. The best results, in terms of yield was 2% Mg in Ni-Mn-C system and the morphology was 1%.

Keywords: high pressure, high temperature synthesis, diamond, magnesium.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Entre os materiais avançados encontrados no mercado mundial, os superduros ocupam uma posição estratégica especialmente o diamante sintético e o nitreto cúbico de boro (CBN). Esses materiais são considerados fundamentais devido a sua vasta aplicação na indústria moderna (Skury, 2001).

O diamante sintético industrial tem muitas aplicações práticas e é usado principalmente como um material para ferramentas abrasivas e de corte. O diamante tem outras propriedades excepcionais, tais como características elétricas, ópticas e térmicas, fazendo com que ele seja o melhor material disponível para indústria eletrônica, circuitos elétricos e muitas outras tecnologias avançadas.

Diamantes sintéticos são atualmente produzidos em diversos processos que permitem obter o material com diferentes propriedades, as quais estão associadas a características estruturais próprias tais como: pó e micropó, monocristais, policristais e agregados sintetizados, filmes, etc.

No estágio atual do desenvolvimento industrial, a tendência básica da inovação de materiais é o aperfeiçoamento tecnológico de cada ramo da indústria, o qual é direcionado para garantir as características funcionais das peças ou produtos, bem como para o crescimento da eficiência do processo de síntese, que são geradas durante a fase de pesquisa do processo de síntese e controle da microestrutura.

Os fatores que afetam esse processo de síntese de diamantes são vários, como por exemplo: a fragilidade do diamante, o tipo de grafite, tipo de dispositivo de alta pressão, parâmetros do processo (tempo, temperatura e pressão) e, principalmente o catalisador/solvente. De acordo com Rodrigues, (2011), o catalisador/solvente influi de forma significativa, uma vez que em função dele é que são escolhidos os parâmetros de pressão e temperatura que irão influenciar a produtividade e características dos diamantes produzidos, tais como morfologia, granulometria e propriedades (mecânicas, óticas e eletromagnéticas).

Atualmente, são conhecidos três métodos para produção de diamante sintético: pressão estática, pressão dinâmica e CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Estudo relacionado com a síntese dos diamantes policristalinos, que é objeto de

estudo nesta dissertação, é normalmente realizado sob altas pressões estáticas através da compressão e do aquecimento da mistura de grafite com alguns metais ou ligas, na região de estabilidade termodinâmica do diamante, em um dispositivo especial de alta pressão e altas temperaturas. Na maioria dos casos o aquecimento neste processo é feito através da passagem de corrente elétrica diretamente pela zona de reação até ser obtida uma temperatura determinada.

A velocidade de formação de núcleos e o crescimento dos cristais de diamante na solução do carbono em fusão metálica dependem principalmente da pressão aplicada e da temperatura, que não são uniformes em todo volume de reação.

Dados mais recentes (Liu, 2009; Silva, 2010; Liu, 2011) demonstram novas tendências nas pesquisas relacionadas com o processo de síntese de diamantes. Atualmente, busca-se o aperfeiçoamento do processo de forma a potencializar o rendimento por ciclo de síntese e, ao mesmo tempo, elevar as propriedades dos cristais obtidos.

O processo de obtenção de síntese de diamantes em altas pressões e em altas temperaturas utilizando ligas Ni-Mn-C tem sido desenvolvido pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pelo grupo de pesquisa Materiais Superduros (SMSD) utilizando alguns tipos de compostos, como os metais pesados. Nesse sentido existem duas novas vertentes: uma relacionada com a busca por novos tipos de catalisadores e, a segunda refere-se à adição de metais ou compostos (daqui em diante chamados de dopantes). Estes eram adicionados à liga de base na mistura reativa, influenciando de forma marcante no processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

É neste contexto que foi desenvolvido o presente trabalho, avaliando o efeito da adição de um metal alcalino, o magnésio (na qualidade de dopante), sobre a produtividade e propriedades, particularmente sobre a resistência mecânica, dos cristais obtidos em condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) utilizando a liga Ni-Mn-C.

1.1 Justificativas

A principal justificativa para a execução deste trabalho é a atualidade do tema. A procura pela indústria moderna por um melhor desempenho dos equipamentos de corte, desbaste e polimento não para de crescer com suas aplicações em várias áreas, tais como a indústria de petróleo, de rochas ornamentais e outros segmentos. Isto resulta na demanda por ferramentas cada vez mais eficientes e com propriedades adequadas.

Neste contexto, insere-se o diamante sintético utilizado na confecção das ferramentas. Manipulando-se as condições de síntese (pressão, temperatura, tempo, tipo de catalisador), é possível obter diamantes com propriedades pré-determinadas (Skury, 2001). Além disso, o desenvolvimento do presente estudo, pretende obter novos dados acerca do mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais no sistema Ni-Mn-C com adição de magnésio, visto que durante a pesquisa bibliográfica não foi possível reportar dados referentes à utilização de metais alcalinos como dopantes na liga que foi trabalhada.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é analisar a influência da presença do magnésio, na condição de dopante, na zona de formação dos diamantes no sistema Ni-Mn-C, sobre o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais.

Neste conjunto, constituem-se em objetivos específicos:

- Determinar o percentual de magnésio que permita aumentar a produtividade e/ou melhorar as propriedades dos cristais;
- Identificar as alterações estruturais no grafite em função do teor de magnésio adicionado, visando o entendimento do mecanismo de transformação do grafite em diamante;
- Avaliar a influência do magnésio sobre a variação morfológica dos cristais obtidos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é o esclarecimento teórico necessário para a compreensão do processo de síntese industrial de diamantes, o qual ocorre por um processo de transformação alotrópica do grafite em diamante nas condições de altas pressões e altas temperaturas (APAT) e na presença de metais catalisadores/solventes.

As características dos cristais, ou seja, morfologia, granulometria e resistência mecânica (entre outras propriedades), são controladas pelo tipo de grafite, catalisador e pelos parâmetros tecnológicos (Chong, 1993; Yi et al, 2001; Skury, 2001). Assim, a análise desses fatores é essencial para o desenvolvimento da presente dissertação.

2.2 A matéria-prima: o carbono grafite

Materiais carbonáceos submetidos às condições de alta pressão e alta temperatura nem sempre têm transformação em diamantes. Já foi demonstrado que nem todos os materiais carbonáceos podem ser transformados em diamante (Wentorf, 1971; Wentorf, 1965), pois pode ocorrer o aparecimento de grafite recristalizado.

O carbono pode ser encontrado em várias formas alotrópicas, tais como fulerenos, carbono vítreo, amorfos e formas híbridas, sendo que o grafite e o diamante são as mais conhecidas. O grafite é obtido por meio da carbonização com a grafitação, realizado em altas temperaturas. Já o diamante, é obtido por meio da transformação de fase do grafite em altas pressões e altas temperaturas. Por meio de técnicas especiais foi possível obter diamantes artificialmente. (Bobrovnichii, 1998).

A diferença, dentre as formas variadas (Figura 1), constitui-se de diversas estruturas cristalinas a qual exerce grande influência sobre as propriedades físico-químicas.

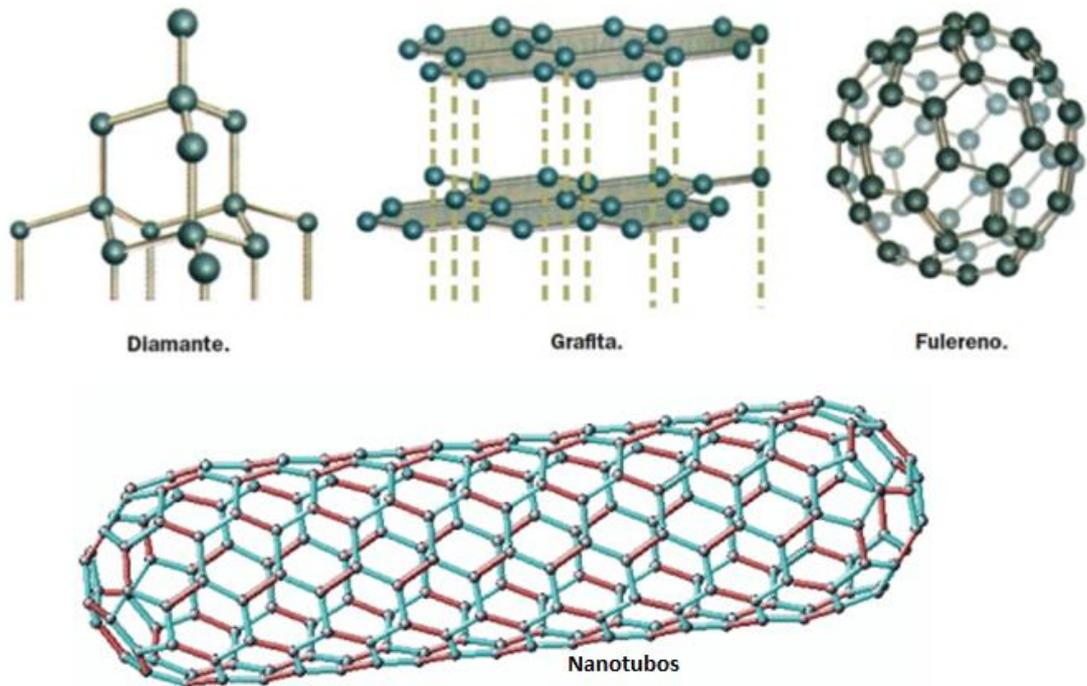


Figura 1: Formas alotrópicas do carbono.

Na forma de diamante, cada átomo de carbono está rodeado por quatro outros átomos de carbono formando um tetraedro. Sob a forma de grafite a estrutura é exibida em camadas, podendo apresentar várias estruturas cristalinas, como hexagonal, romboédrica e estrutura de Bernal conforme ilustra a Figura 2 (Skuy, 2004).

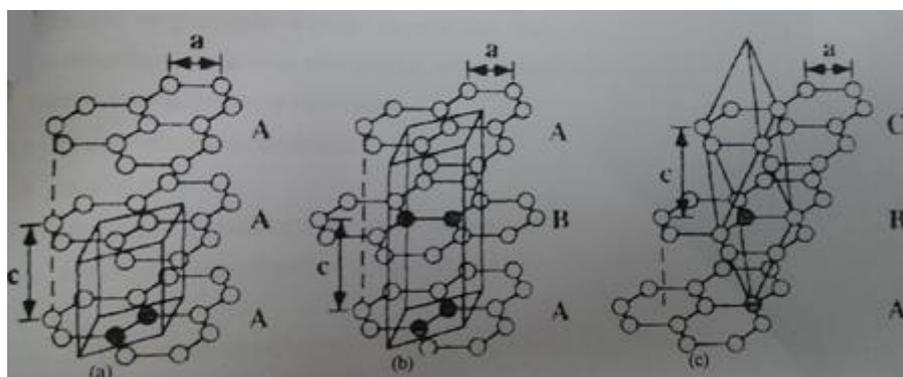


Figura 2: Estruturas do grafite. (a) Hexagonal; (b) Bernal; (c) Romboédrica (Skury, 2001).

O tipo de material carbonáceo exerce grande influência na formação e crescimento dos diamantes. O grau de transformação do material carbonáceo em diamante está relacionado com o seu grau de ordenação estrutural. Estas características influem tanto nos índices qualitativos quanto nos quantitativos da transformação G→D (Skury, 2004; Bobrovnitchii, 1998).

Atualmente o grafite é a única matéria-prima para a obtenção dos diamantes sintéticos nas condições industriais. O grafite possui as seguintes propriedades físico-químicas: eletronegatividade e alta condutividade térmica; baixo valor de coeficiente de atrito e alta resistência térmica (Bobrovnitchii, 1998). Os grafites naturais se diferem dos grafites sintéticos pelas seguintes variedades: são densamente cristalinos e escamosos. Já os sintéticos se diferenciam de acordo com as fontes carbonáceas como o coque, o carvão mineral e a grafitização dos mesmos.

A grafitização, segundo Bobrovnitchii (1998), é a intervenção tecnológica na qual os coques, carvão e outros materiais são submetidos a altas temperaturas (de 1800 até 3000 °C). Após o tratamento térmico estes materiais adquirem maiores propriedades, ou seja, as propriedades dos grafites naturais. Porém cada tipo de material inicial pode possuir propriedades distintas, o que influencia na estrutura dos grafites, podendo apresentar uma grafitização melhor que outros e tendo como resultado diamantes sintéticos com características diferentes.

2.3 O processo de síntese de diamantes

No processo de síntese do diamante, são utilizados alguns materiais como metais e as ligas misturados ao diamante que, além de dissolver o carbono, facilitam o processo de nucleação e o crescimento de cristais de diamante com forma quase ideal com estrutura perfeita (Nascimento, 2003).

O processo de síntese de diamantes é similar ao processo de crescimento de outros cristais (Muncke, 1979). Existem dois métodos conhecidos de síntese indireta de diamantes na região da estabilidade termodinâmica do diamante: interação do material carbonáceo com metais solventes sob alta pressão estática e alta temperatura, método que foi trabalhado na presente pesquisa, e o outro que não utiliza os metais solventes, ou seja, transformação direta do grafite para diamante (Bobrovnitchii, 1998).

A mistura trabalhada pode interferir na nucleação, crescimento e na qualidade dos diamantes sintetizados. No processo de síntese indireta três etapas são fundamentais:

- Dissolução de grafite em fusão metálica do solvente/catalisador.
- Formação do núcleo do cristal.
- Processo de crescimento dos cristais de diamante.

O processo de síntese em que carbono é transformado em diamante, segundo Wedlake (1979), é ilustrado na Figura 3:

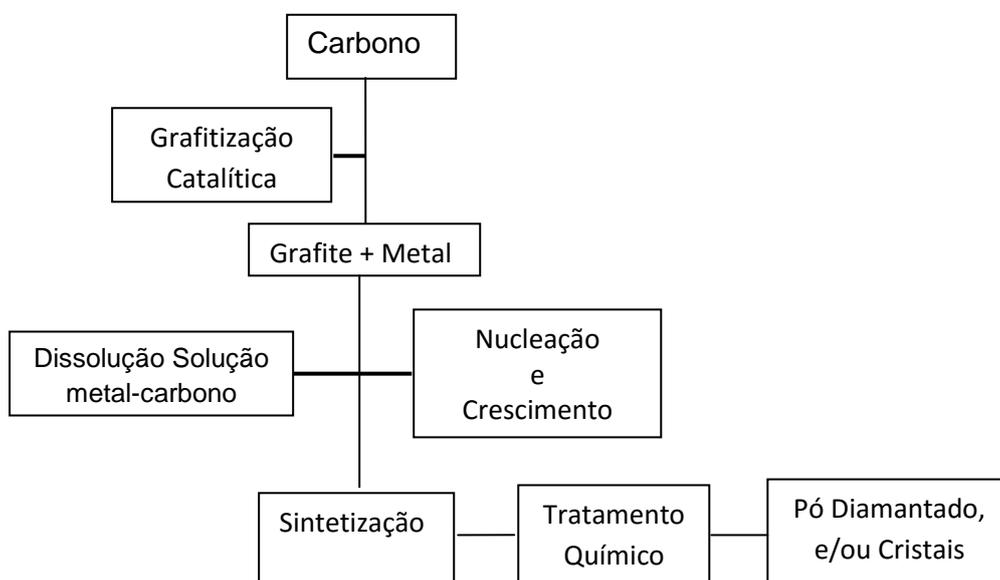


Figura 3: Esquema simplificado do processo de síntese de diamante (Wedlake, 1979).

Para tal resultado é preciso manter os limites da região de estabilidade termodinâmica, ou seja, não é possível aumentar a temperatura sob a pressão constante ou aumentar a pressão sob temperatura constante.

A determinação da passagem da área de estabilidade termodinâmica do diamante para o grafite é determinada pela equação da curva do diagrama de fase do carbono (Bobrovnichii, 1998) como ilustra a Figura 4:

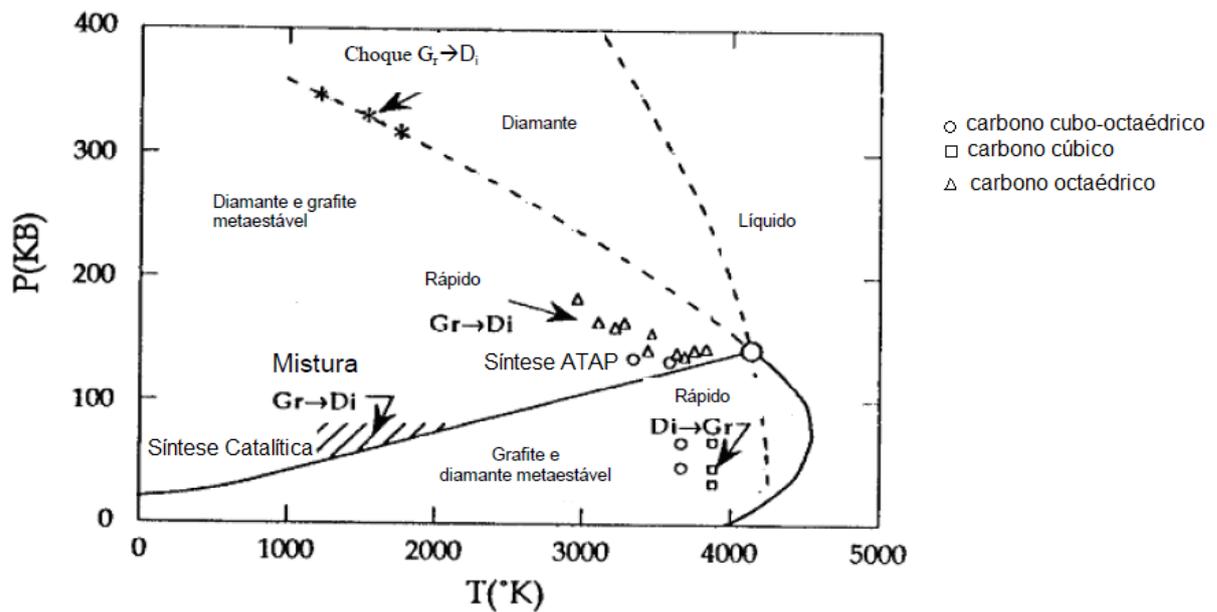


Figura 4: Diagrama de fases do carbono mostrando a linha de fusão do grafite e do diamante, proposto em 1969 (adaptado de Bundy (1995) *apud* Skury, 2001).

Diante da aplicação dos conhecimentos teóricos sobre o processo de síntese de diamantes é importante mencionar que não existe uma teoria correta e definitiva que possa garantir a determinação dos parâmetros exatos de síntese e da execução do processo. Assim tem-se como parâmetro de comparação a obtenção de mesmos resultados em ciclos de síntese distintos ou em tecnologias variáveis, sem abrir mão do diagrama de fases do carbono, bem como dos diagramas Me-C, que possam servir como guia para determinação preliminar dos parâmetros de síntese.

2.3.1 – Propriedades físico-químicas do diamante

As propriedades físico-químicas do diamante são de grande importância. É o sólido de maior dureza, é ótimo condutor de calor, alguns são transparentes, é um ótimo isolante elétrico, tem coeficiente de atrito muito baixo e tem alto índice de refração, o que faz com que a luz, ao passar por ele, seja significativamente desviada de sua trajetória original, fenômeno óptico que confere ao diamante seu brilho peculiar. Além disso, na temperatura ambiente (cerca de 20 °C), resiste ao ataque de qualquer produto químico e, em ambientes sem oxigênio em geral, pode

ser aquecido até 3.547 °C, permanecendo inabalável, pois é o material que possui a maior temperatura de fusão (Baranauskas, 2000)

Por possuir propriedades únicas, o diamante é considerado um material superduro devido à sua dureza. Definem-se materiais superduros (MSD) aqueles que possuem dureza Vickers (HV) acima de 4,0 GPa (Veprek, 1999). Há dois tipos de materiais, utilizados comercialmente, dessa categoria, que são empregados na indústria, o diamante e o cBN (nitreto cúbico de boro).

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 1.

Tabela 1: Propriedades do diamante (Epifanov *et al.*, 1971).

Propriedades Mecânicas	Valor
Limite Elástico (kg/mm)	272
Dureza (kg/mm ²)	10.000
Densidade específica (g/cm ³)	3,31
Coefficiente de fricção	0,05 (~Teflon)
Velocidade de propagação do som (km/s)	18,2
Propriedades Térmicas	Valor
Condutividade térmica (W/cm ⁻¹ .K ⁻¹)	20 (5 x CU)
Coefficiente de expansão	4,5 x 10 ⁻⁵ a 750 °C
Parâmetro de choque térmico (W/m)	10 ⁷
Propriedades Ópticas	Valor
Transparência (nm)	225 – IV longínquo
Índice de refração	2,417
Limiar de dano para o laser de CO ₂ (MW/mm ²)	> 40

Propriedades Elásticas	Valor
Gap de energia (eV)	5,47 5,58
Constante dielétrica (cm/s)	$2,7 \times 10^7$
Velocidade de elétrons (V/cm)	10^7
Tensão de ruptura elétrica	

O diamante natural deveria ter, portanto, uma ampla utilização industrial, além de seu uso na fabricação de joias. Entretanto, duas grandes barreiras se opuseram a esse uso. A primeira é a sua extrema raridade na natureza, a segunda é que o diamante é o mais caro mineral existente, sendo o preço de pedras grandes, sem impurezas, muito elevado (Baranauskas, 2000).

O diamante pode ser classificado como um semicondutor, isto é, material cuja resistência à passagem de corrente elétrica está situada entre a dos isolantes e a dos condutores. Essa propriedade faz do diamante um excelente candidato à vaga hoje amplamente ocupada pelo silício, um semicondutor com imensa aplicação na fabricação de componentes eletrônicos, como os chamados circuitos integrados (ou, em inglês, *chips*) (Baranauskas 2000).

Devido às ligações covalentes muito fortes e à ausência de deformação plástica, o diamante apresenta a desvantagem de ser extremamente frágil, pois uma baixa energia, aplicada ao longo do plano (111), pode provocar sua clivagem; mas, por outro lado, sua alta condutividade térmica o protege de possíveis choques térmicos (Field, 1979).

Os átomos de carbono, representados pelas esferas (Figura 5), têm ligações fortes (do tipo covalente) em quatro direções igualmente distribuídas no espaço, como se cada átomo desse elemento ocupasse o centro de uma pirâmide. Essa distribuição simétrica e compactadas ligações químicas são as responsáveis pela extrema dureza do cristal.

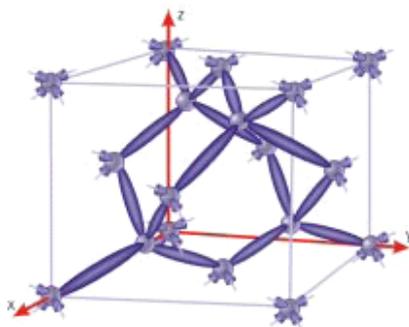


Figura 5: Estrutura da rede cristalina do diamante (Baranauska, 2000).

A cela unitária do diamante, dentre outras existentes, possui basicamente três planos [(110), (111), (100)], que apresenta determinada densidade atômica planar (Field, 1979). Estes três tipos de planos (cúbicos, octaédricos e dodecaédricos), possuem faces que são mais comuns ao identificar um cristal de diamante na rede cristalina de planos paralelos.

Nos planos cúbicos há seis átomos, representando a própria face da cela unitária. Os planos octaédricos possuem oito átomos, estendendo-se na diagonal de uma face a um vértice oposto. Os planos dodecaédricos são diagonais da cela unitária, contendo doze átomos, dois para cada possível orientação do cubo (Kindlein, 1999), como ilustra a Figura 6.

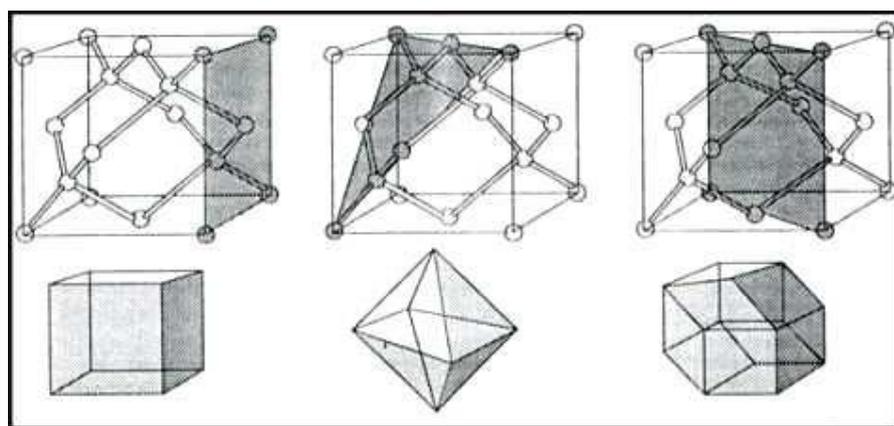


Figura 6: Os planos mais comuns de um cristal de diamante.

Na Figura 6 da esquerda para a direita temos: cúbico, octaédrico e dodecaédrico e a sua forma gerada quando o cristal cresce em seus respectivos planos.

2.3.2. – O Processo de Nucleação: influência da temperatura e da pressão

Diante da análise dos dados reportados na literatura (Yi, 2001; Shipilo *et al*, 2005; Skury 2001) a nucleação dos cristais de diamante pode ser considerada como um processo não-uniforme, sendo nesse caso dita nucleação heterogênea.

Antes do crescimento do cristal, ocorre a nucleação, a qual pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea o núcleo é formado somente pelo carbono a partir da solução supersaturada de C – Me. Já a heterogênea resulta do crescimento do cristal em um corpo estranho (substrato), ou semente, o qual pode ser um diamante colocado na zona de reação (Caveney, 1992). Na Figura 7 está representado o esquema representativo da nucleação heterogênea, onde σ é a tensão superficial das interfaces: cristal-substrato (σ_{CS}); cristal-líquido (σ_{CL}) e líquido-substrato (σ_{LS}) (Rodrigues, 2011).

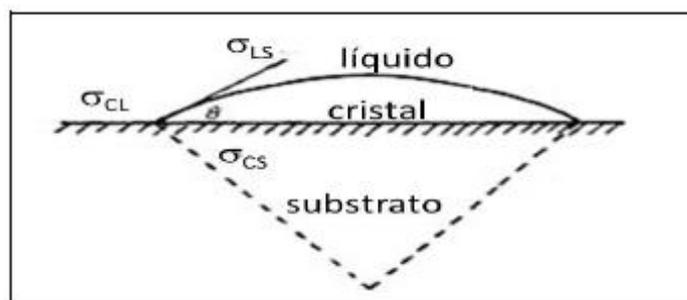


Figura 7: Esquema da formação de núcleo em um substrato plano (adaptado de Yi, 2001).

Grafite e diamante são formas cristalinas diferentes do carbono. A estabilidade de fases entre elas depende da energia livre de Gibbs (ΔG), a qual pode variar de acordo com a aplicação da pressão e da temperatura (Sun *et al.*, 1999). De acordo com a termodinâmica, a variação de ΔG durante a constituição do embrião é dada pela Equação 1:

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

onde ΔG_{corpo} é relativa à variação de volume; ΔG_{sup} é referente à variação de energia superficial e $v\Delta p$ compõe-se em um termo adicional resultante da pressão adicional relacionada com a geometria curvada do embrião determinando a barreira para a mudança de fase. Segundo Wang, (1996) Δp é dado por $\Delta p = \partial\sigma_{LS}/r$.

Avaliando a formação de n partículas, conforme a Equação 2, a variação de energia livre será calculada por (Yi, *et al.*, 2001):

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

onde M é o número molar; r é o raio do núcleo e ρ é a densidade das partículas.

Partindo da Equação 2 e das informações reportados na literatura, Yi *et al.* (2001), utilizando algumas aproximações, chegaram a uma expressão que relaciona o raio crítico com a pressão, temperatura e energia interfacial. A expressão está exibida na Equação 3.

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

Onde pode ser notado que com o aumento da pressão ocorre uma redução do raio crítico e, por outro lado, com a elevação da temperatura (dentro da região de estabilidade termodinâmica do diamante) verifica-se o aumento do tamanho do raio crítico (Rodrigues, 2011).

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

Os metais de transição do grupo VIII (Fe, Ru e Os), além de Cr, Mn e Ta, exibem grande atividade no processo de dissolução do carbono durante a formação do diamante, sendo as ligas Ni – Mn e Ni – Fe os principais solventes (Skury, 2001).

Na Figura 8 são mostradas as áreas de síntese do diamante em presença de metais solventes. Nota-se que os parâmetros do processo de síntese são mais baixos somente para a liga Ni-Mn.

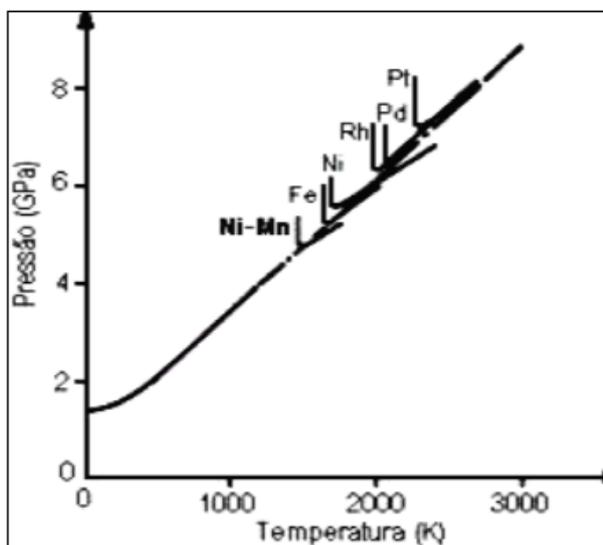


Figura 8: Regiões de síntese “catalítica” do diamante em presença de diferentes metais e a linha de equilíbrio G – D (Adaptado de Bovenkerk, *et al.*, 1959).

Em função das comparações feitas pode-se mostrar a dependência direta dos parâmetros mínimos (pressão e temperatura) do processo de síntese pela temperatura de fusão das soluções de carbono no metal.

2.3.3- O Processo de Crescimento dos Cristais de Diamante: influência da pressão e da temperatura

O diamante, durante o crescimento está sempre dentro da fusão metálica, formando uma espécie de filme nas adjacências da camada de grafite, ou seja, os diamantes podem crescer na interface “catalisador metálico/grafite” (Kanda, 1994). O crescimento do cristal através do fluxo de átomos de carbono por difusão tem origem no grafite em direção à superfície do núcleo, através de um filme de catalisador metálico na interface grafite/diamante (Skury, 2001). Segundo Fedossev (1984), o crescimento do cristal de diamante, no sistema grafite-metal-diamante, pode ser dividido em três partes:

- 1) solução do carbono no metal líquido, em outras palavras, transição do carbono por meio da interface grafite-metal; (Figura 9(a))

- 2) difusão do carbono no metal líquido em direção ao cristal em crescimento;(Figura 9(b))
- 3) a “união” dos átomos de carbono à face do diamante.(Figura 9(c))

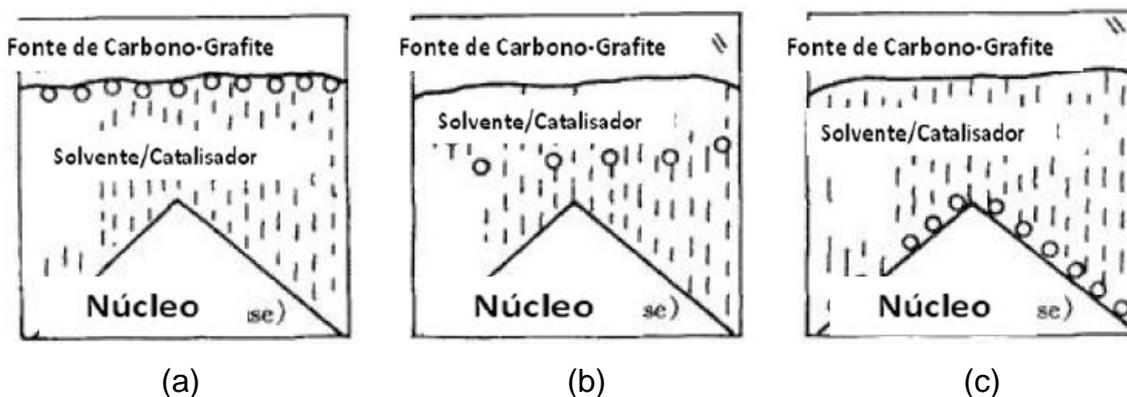


Figura 9: Esquema de nucleação e crescimento do diamante (adaptado de Yi, 2001).

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

Segundo Andreev *et al.* (1985), a distribuição de carbono (grafite), dentro de um filme da liga Ni-Mn (catalisador metálico), mostra 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. Isso se deve pela diferença de concentração, causando o fluxo de carbono. Tendo assim a difusão através deste filme, a partir do grafite em direção à superfície do diamante.

O crescimento do cristal é principalmente controlado pelo processo de difusão do carbono através do filme metálico (Skury, 2001; Rodrigues, 2011). Skury (2001) e Rodrigues (2011) afirmam que durante a dissolução do grafite a temperatura da superfície de dissolução e a temperatura da superfície de separação (superfície do núcleo crítico) é a mesma, ou seja, o crescimento do diamante é um processo de difusão isotérmico controlado pela mobilidade dos átomos e a velocidade de

crescimento (v) é diretamente proporcional ao fluxo de difusão (J): $v = KJ$, onde K é uma constante de proporcionalidade.

Segundo Zhengdy, (1990) o efeito da temperatura sobre a solubilidade do carbono é muito baixa, e que para o intervalo de pressão entre 4,3 e 6,0 GPa, o efeito da pressão pode ser desprezado. Assim, a difusão do carbono na fusão metálica torna-se um processo estacionário. Portanto, a velocidade de crescimento pode ser expressa de acordo com a equação 4:

$$v = KD \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

Os dados reportados na literatura (Skury, 2001; Yi, 2001) demonstram que o coeficiente de difusão (D) é somente governado pela temperatura e que o efeito da pressão sobre D pode ser negligenciado. Deste modo, a relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura sob pressão atmosférica é expressa pela equação 5. Segue que o coeficiente de difusão aumenta com o aumento da temperatura.

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

2.3.4- Os Cristais Sintetizados: influência da pressão e da temperatura

A maioria dos cristais de diamante obtidos pelo método catalítico exhibe diversos tipos de defeitos como: imperfeições estruturais, discordâncias, tensões internas, inclusões, entre outros. Muitos 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; da 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 do mais, 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 danifica suas propriedades físico-mecânicas e particularmente, sua resistência (Novikov & Shulzhenko, 1990).

Segundo Sunawaga (1990), a taxa de crescimento está relacionada somente com o grau de supersaturação da solução de grafite no metal fundido. A taxa de crescimento de uma dada faceta é inversamente proporcional ao número de átomos

por unidade de área da mesma face e as faces que crescem com uma taxa mais baixa serão dominantes no cristal. Já o oposto ao que ocorre com as faces que crescem a uma taxa mais alta, desaparecerá do cristal (Moore, 1985).

A análise da Figura 10 identifica que, sob pressão constante, o aumento da temperatura causa a transformação das faces cúbicas existentes em faces cubo-octaédricas e octaédricas. Em compensação, sob temperatura constante, o aumento da pressão facilita o aumento da taxa de crescimento das faces octaédricas e consequente extinção deste cristal, de modo que são obtidos, respectivamente, cristais octaédricos, cubo-octaédricos e cúbicos (Skury, 2001). Portanto, fica evidente que para a análise do processo de síntese dos diamantes é essencial levar em consideração não somente a termodinâmica, mas também a cinética do processo, a qual depende da pressão, temperatura, composição e tamanho de partículas que constituem a matéria-prima do processo, ou seja, da mistura reativa. Desta forma, pode-se então afirmar que a manipulação adequada destes parâmetros pode resultar na obtenção de cristais com propriedades, tamanho e morfologias pré-determinadas.

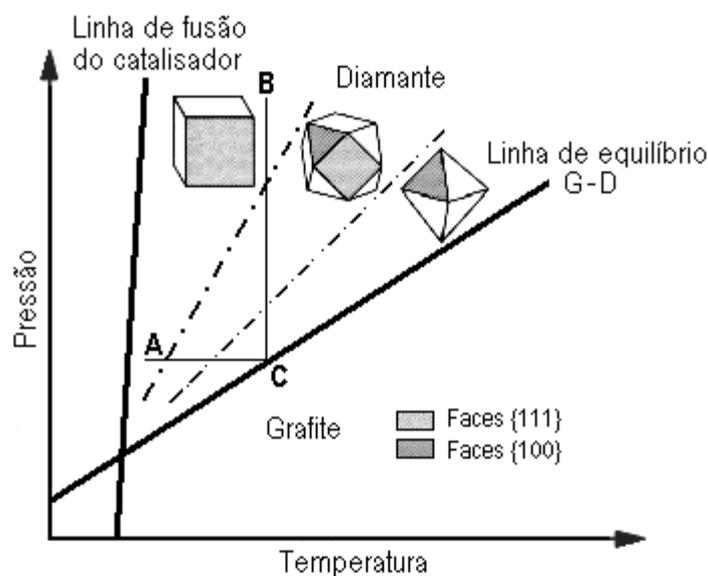


Figura 10: Região de formação das diferentes morfologias dos cristais (Sideris, 2007).

2.3.5- O Rendimento: influência da pressão e da temperatura

O rendimento do processo de síntese (R) pode ser calculado a partir do conhecimento de algumas variáveis como: o tempo de síntese (t), o volume de reação (V_R), a taxa de nucleação (T) e a velocidade de crescimento (v) dos cristais. Esta relação está expressa na Equação 6 (Yi, 2001).

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

Conforme foi discutido no Item 2.3.3, sabe-se que o aumento da pressão provoca o aumento da taxa de nucleação, no entanto exerce pouco efeito sobre a velocidade de crescimento dos cristais. Portanto com o aumento da pressão, sob temperatura constante, promove o aumento do rendimento do processo em termos de quantidade de cristais.

Em faixas de temperaturas mais baixas, sob pressão constante, o aumento da temperatura promove o aumento tanto da taxa de nucleação quanto da velocidade de crescimento dos cristais. De acordo com a Equação 6, diante as condições expostas, o aumento da temperatura provoca o aumento do rendimento do processo.

No entanto, a elevação da temperatura aumenta a taxa de crescimento de diamante (ver Equação 5) mas diminui a taxa de nucleação dos cristais. Isso resulta então na redução do rendimento do processo (Yi, 2001; Xiao *et al*, 2010).

2.3.6- A Resistência Mecânica: influência da pressão e da temperatura

A identificação do efeito dos parâmetros termodinâmicos sobre a resistência mecânica dos cristais é uma tarefa bastante complexa. Já se tem conhecimento de que a resistência mecânica está relacionada a quantidade e tipo de defeitos (Field, 1979), morfologia e tamanho dos cristais (Monteiro *et al*, 2008).

Monteiro *et al*. (2008) demonstraram que, além do tipo e quantidade de defeitos, a morfologia dos defeitos estruturais dos diamantes exercem significativa influência sobre a resistência dos cristais. Na Figura 11 são apresentados diferentes tipos de morfologias de defeitos que podem ser observados nos cristais de diamante sintético. Segundo os autores, a resistência mecânica aumenta com a diminuição da “complexidade” dos cristais.

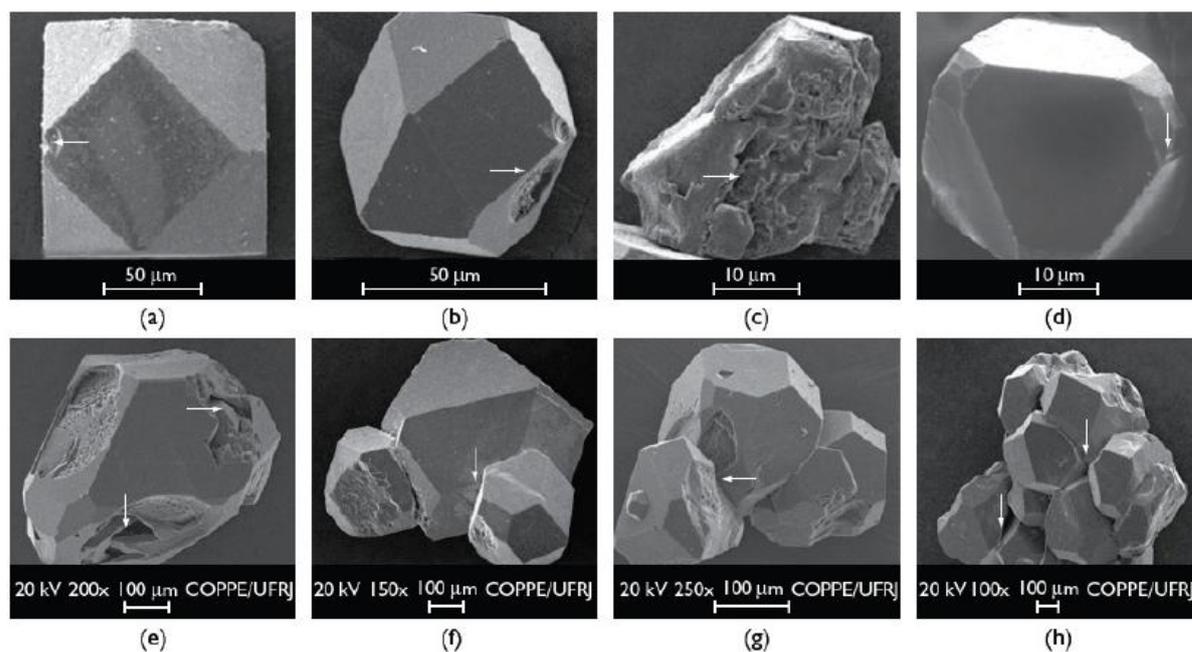


Figura 11: Exemplos de partículas defeituosas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos. a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6; g) M7; e h) M8. (adaptado de Monteiro *et al.*, 2008).

Na Tabela 2 é possível estabelecer correspondência entre os códigos e os grupos morfológicos apresentados na Figura 11.

Tabela 2: Correspondência entre os códigos e os grupos morfológicos apresentados na Figura 9, (adaptado de Monteiro *et al.*, 2008).

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

Segundo Yi (2001), quando a nucleação e o crescimento dos cristais ocorrem muito rápido, surge inclusões e aprisionamento de gás no interior dos cristais.

Principalmente o aumento excessivo da pressão que produz a formação de cristais geminados e drusas devido à presença de cavidades e falhas no encontro das arestas deste tipo de cristais. A Figura 12 apresenta típicos cristais defeituosos, na qual as setas brancas localizam os defeitos cujas resistências mecânicas são perdidas.

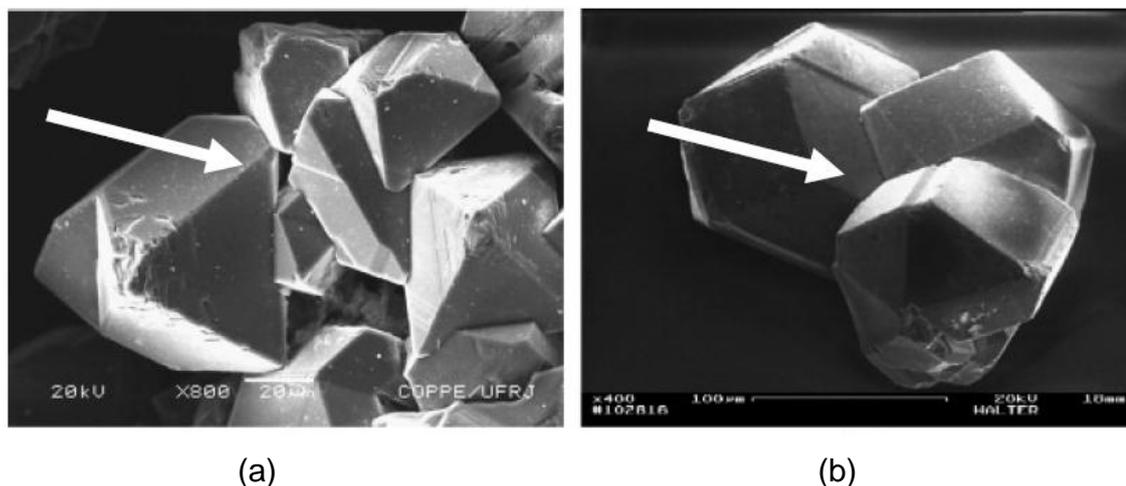


Figura 12: Exemplos de cristais defeituosos. (a) drusa, (b) cristal geminado (adaptado de Bobrovnitchii *et al.*, 2007).

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

2.3.7- Nucleação e Crescimento dos Cristais: influência do catalisador

A literatura pesquisada demonstra que o catalisador/solvente utilizado na produção de diamantes sintéticos desempenha importante função no processo de nucleação e crescimento dos cristais, acelerando o processo e reduzindo parâmetros. De forma geral, os valores de pressão e temperatura necessários para a ocorrência do processo de nucleação dos diamantes dependem da natureza do

catalisador/solvente, que além de permitir a diminuição dos parâmetros de síntese, as mesmas exercem influência significativa sobre as propriedades físicas, mecânica, óticas e elétricas do diamante (Skury, 2000, 2001, 2004, 2008).

Na teoria, qualquer metal que tenha afinidade com o carbono pode servir como catalisador, mas na prática, isso não é observado. O ferro, o cobalto, o níquel e ligas que os contenham como componentes principais são os mais comuns dentre os metais utilizados como catalisador (Rodrigues, 2011).

Já se tem o conhecimento de que a energia interfacial metal-cristal em crescimento e o coeficiente de difusão do carbono são governados pelo tipo de catalisador empregado na síntese de diamantes (Turkevich *et al*, 2002). Segundo Sung (1996), é o tipo de catalisador que irá determinar a solubilidade do carbono, que varia, inversamente com a energia de transformação grafite→diamante. Turkevich *et al.* (2002) observaram que a velocidade de cristalização do diamante para valores próximos de pressão e temperatura diminui na seguinte série de sistemas: Ni-Mn-C, Fe-Ni-C, Fe-Al-C e Cu-Mn-C. Assim pode-se dizer que cristais produzidos a partir do sistema Ni-Mn-C são mais defeituosos do que aqueles sintetizados no sistema Fe-Ni-C.

Além dos catalisadores convencionais mencionados acima existem atualmente vários outros tipos de catalisadores. Metais dos grupos IVA, VA e VIA atuam com “atratores” de carbono. Os dos grupos IB, especificamente o cobre, a prata e o ouro, seriam os elementos “repelentes” de carbono. No entanto, deve ser enfatizado que, para valores de pressão e temperatura de síntese de diamantes (6 a 7GPa e 1550 a 2000°C) a presença de catalisadores não convencionais é superior àqueles observados quando se utiliza catalisadores convencionais (4,3 a 5,6 GPa e 1200-1300°C)(Sung, 1996).

Zinco e Germânio também podem ser utilizados como catalisadores (Kanda *et al.*, 1994). Porém foi observado que para temperaturas abaixo de 1400°C não há formação de diamantes.

Além dos catalisadores já citados, compostos não metálicos tem sido aplicado na produção de diamantes como catalisadores, sendo os resultados publicados em diversas patentes. Akaishi *et al.* (1990) dividiram estes compostos em duas categorias: uma é constituída pelos compostos em que o diamante é formado a partir do produto da decomposição do composto, tais como carbetos (Wakatsuki,

1966) e carbonatos. A outra categoria refere-se aos óxidos, hidróxidos, sulfatos e cloretos (Shulzhenko, 1972; Akaishi et al, 1990; Litvin *et al*, 1999).

A “força” de um catalisador pode ser estimada a partir da energia de ativação do processo de transformação grafite em diamante (Sung, 1996). A barreira energética é que determina o limite inferior da temperatura (localizado sob seus respectivos pontos de fusão) necessária para a formação dos diamantes. Na tabela 3 estão apresentados os valores mínimos de pressão e temperatura para diversos tipos de catalisadores.

Tabela 3: Catalisadores utilizados na síntese de diamantes (Sung, 1996)

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

Diante ao exposto, pode-se ainda notar que existe uma aparente dependência entre o “grau de reatividade” do catalisador com o carbono. Se a reatividade é muito

elevada observa-se a formação de carbetos em detrimento da formação dos diamantes. Por outro lado, se a reatividade é muito baixa, o grafite permanece intacto e, portanto, não há formação de diamantes. Isto demonstra que a efetividade do catalisador tem uma atividade moderada em relação ao carbono (Sung, 1996, Kanda, 1994; Liang et al, 2006).

2.3.8- Classificação do Grafite Quanto ao Tipo de Hibridação

Os três orbitais híbridos sp^2 do grafite de cada átomo de carbono formam entre si ligações σ , as quais estão no mesmo plano, com ângulos de 120° , formando a camada hexagonal dos átomos. O quarto elétron de valência, o qual está localizado no orbital p_x , forma com o quarto elétron do átomo vizinho a ligação π , a qual é perpendicular ao plano 001, ou seja, abaixo ou acima da camada hexagonal (Skury, 2001).

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas, respectivamente, as redes cristalinas do grafite e do diamante.

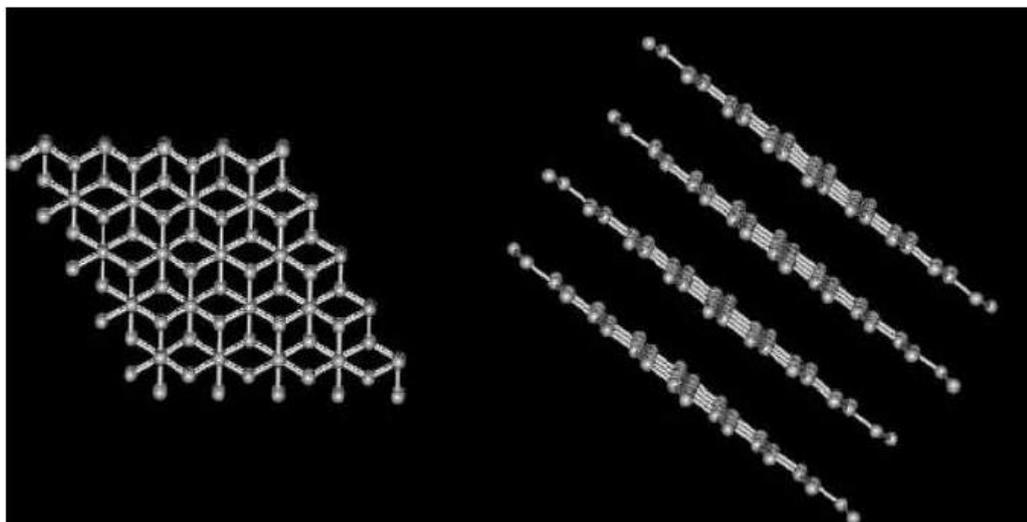


Figura 13: Estrutura cristalina do grafite (Skury, 2001)

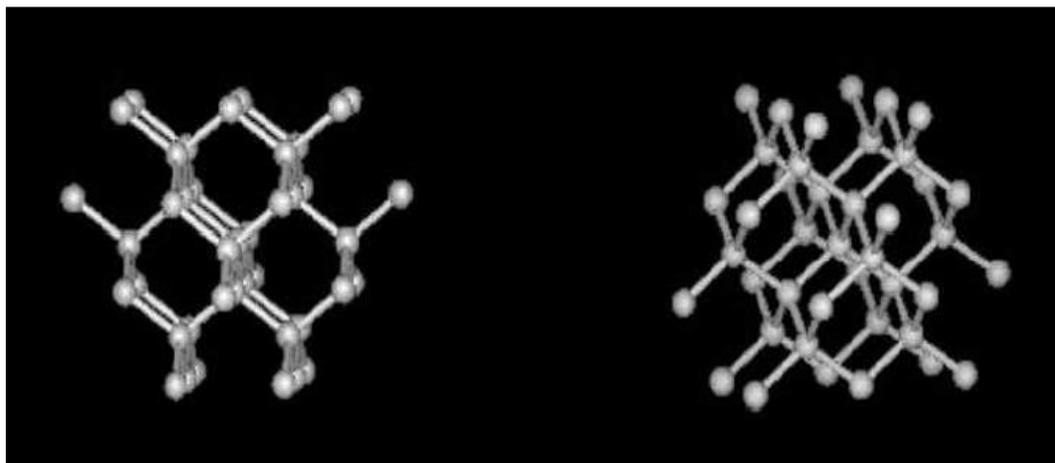


Figura 14: Estrutura cristalina do diamante (Skury, 2001).

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 $109,5^\circ$ conforme ilustra a Figura 15.

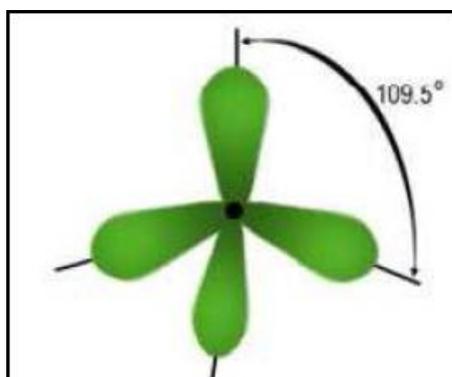


Figura 15: Hibridação do grafite.

A transformação do grafite em diamante pode ser explicada pelo processo de reconstrução de rede sem que haja ruptura das ligações (σ) e somente a mudança do tipo $sp^2 \rightarrow sp^3$. A reconstrução da configuração das órbitas dos elétrons é obtida em função da introdução de energia complementar ($\Delta E_{sp^2 \rightarrow sp^3} \approx 16$ kcal/mol) que pode ocorrer em função do afastamento dos fragmentos das camadas do grafite hexagonal (a ruptura das ligações π é de aproximadamente 10 kcal/mol) com posterior rearranjo automático devido à reconstrução da nuvem eletrônica em

tetraédrica durante a passagem dos átomos de carbono do estado sp^2 para o estado sp^3 (Skury, 2001; Oliveira, 2010).

Segundo Miller (2010), a grande diversidade de formas alotrópicas e de vários tipos de carbono sugeriu um critério mais adequado para classificar os materiais carbonáceos, no qual o tipo de hibridação dos orbitais de valência seria o critério adotado de acordo com o esquema da Figura 16.

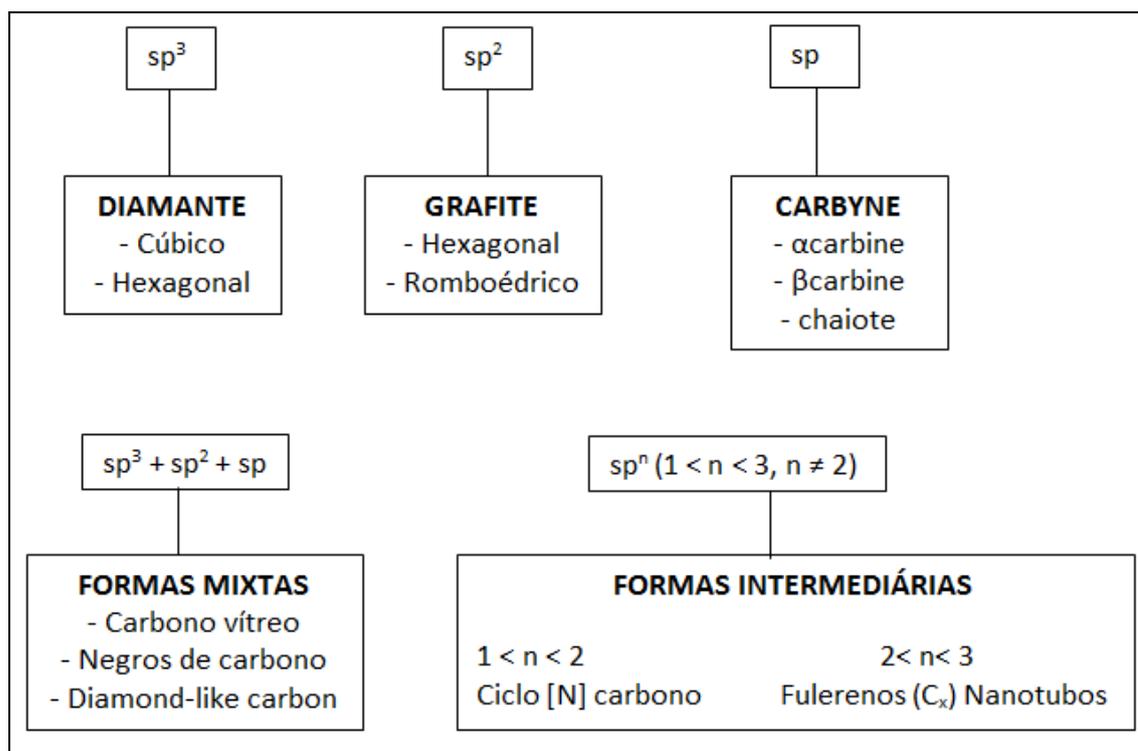


Figura 16: Esquema de classificação dos materiais carbonáceos (Skury, 2001).

2.3.9 O Processo de Síntese: efeitos da adição de dopantes

Tem sido observado que há um grande interesse pelo estudo do processo de síntese de diamantes utilizando dopantes nos últimos anos. A motivação tem ocorrido por diversos fatores (Li *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2009; Rodrigues, 2011; Skury *et al.*, 2008; Wei *et al.*, 2009):

1. Estes estudos permitem a obtenção de novos dados sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante;
2. Novos sistemas de cristalização podem potencialmente resultar na produção de diamantes com propriedades melhoradas;

3. Possibilidade de aumentar a taxa de nucleação e, conseqüentemente, o rendimento do processo que, por sua vez, implica na diminuição dos custos do processo.

A adição de diferentes dopantes no sistema reacional também altera a energia de ativação da transformação do grafite em diamante (Fedossev *et al.*, 1984; Sideris, 2013; Liu, 2011; Rodrigues, 2011).

A pesquisa feita por Rodjanskiy (1979) confirmou que a síntese de diamantes com adições de diferentes dopantes à mistura reativa avalia a quantidade de cristais formados com relação entre o número de cristais e o tempo de processo para diferentes temperaturas. Sendo assim foi possível determinar uma correlação entre a energia de ativação e o processo de nucleação do diamante.

Para a impregnação da mistura reativa foram empregados três tipos de aditivos: nitreto de magnésio, ferrocianeto de potássio e cianoamida de cálcio. Em todos os experimentos foi identificado o aumento da energia de ativação da transformação grafite-diamante e diminuição da quantidade de cristais formados (Skury, 2001).

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 foi observado o valor de 105 kJ/mol. Porém, é necessário ressaltar que não foram publicados dados sobre o rendimento do processo e nem mesmo da qualidade dos cristais obtidos (Nascimento, 2010). Já Dutov *et al.* (2006) avaliaram o efeito da adição de diversos aditivos (do grupo IVB da tabela periódica) ao sistema Ni-Mn-C. Os resultados apontaram para uma nova leitura sobre a real função dos metais catalisadores no processo de nucleação e crescimento. Eles concluíram que a principal função do metal é manter a diferença de temperatura entre as superfícies do diamante em crescimento e do grafite e, ainda, diminuir a temperatura localmente onde ocorre a formação dos núcleos. Isto explicaria a formação dos cristais com elevado teor de inclusões.

Com objetivo de melhorar as propriedades dos cristais, ou seja, diminuir o teor de inclusões e defeitos nos diamantes tem sido reportado na literatura o uso de nitretos no sistema Fe-Ni (Yu *et al.*, 2008). A partir da adição de nitretos (NaN_3 e $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$) foram produzidos cristais com morfologia perfeita, com hábito cubo-octaédrico e octaédrico de coloração verde. Foi observada também a mudança no

teor de inclusões formadas pelo ferro, sendo detectada a presença de nitreto de ferro.

A utilização do alumínio como aditivo foi estudada por Li *et al.* (2008), onde investigou a influência do alumínio sobre a cor, morfologia, velocidade de crescimento e teor de inclusões nos diamantes sintetizados no sistema Fe-Mn-C. Eles verificaram que a presença de alumínio no meio reacional promove a diminuição da velocidade de crescimento dos cristais e que as inclusões encontradas nos cristais constituem-se em ligas de Fe-Al. Foi identificada uma drástica diminuição na concentração de nitrogênio nos cristais, os que os tornam adequados para aplicações tecnológicas de ponta.

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).

Portanto, o desenvolvimento de tecnologias destinadas para a produção de diamantes com baixo custo e propriedades apropriadas para o destino aos quais estes cristais estão sendo produzidos é relevante. Nessa ótica, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos (Medeiros, 2005; Sá 2009; Oliveira 2010; Liu, 2011; Rodrigues, 2011).

Nos trabalhos de Medeiros(2005), Sá (2009) e Oliveira (2010) foram estudadas as adições de zinco em teores que variam de 0 a 10% ao sistema Ni-Mn-C. Ficou claramente demonstrado que a presença do aditivo no meio reacional altera de forma significativa o rendimento do processo e promove o aumento da friabilidade (baixa resistência mecânica) dos cristais.

Já Liu *et al.* (2011) e colaboradores estudaram a adição de zinco ao sistema Fe-Ni-C. Seus resultados demonstram que a temperatura de síntese no sistema Fe-Ni-C com zinco como aditivo é mais elevada do que sem adição. Eles observaram também que com adição do mesmo, até determinada concentração, aumenta a velocidade de crescimento. Porém, zinco em excesso impede o processo de nucleação dos cristais.

No trabalho de Rodrigues (2011) foram estudadas as adições de ferro em teores que variam de 0 a 10% ao sistema Ni-Mn-C. Ficou claramente demonstrado que a presença do aditivo na região de formação dos diamantes altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais e diminuindo a velocidade de crescimento dos cristais. O efeito do Fe na liga provocou uma modificação no hábito dos cristais,

provavelmente, associada ao processo de difusão em massa e adsorção seletiva dos átomos de carbono no cristal em crescimento. Observou também que com o aditivo, ocorreu uma melhora na morfologia dos cristais à medida que aumentava a concentração de Fe, exibindo menor quantidade de defeitos na superfície e redução de cristais resinóides.

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

Além dos efeitos já mencionados, alguns aditivos (e seus compostos) podem também atuar como centros de nucleação e, portanto, exibir significativo efeito sobre o processo de cristalização dos diamantes (Shipilo et al, 2002).

2.3.10 O Magnésio como dopante

Diante a discussão proposta por Skury (2001) e Oliveira (2010) a dopagem da liga Ni-Mn-C com Mg, foi realizada a fim de investigar a substituição parcial nos planos e/ou interstício do carbono.

Essas propriedades influenciam na resistência do diamante sintético, pois além do magnésio apresentar baixo ponto de fusão (650 °C), o mesmo contribui para os parâmetros da liga utilizada no processo de síntese.

A utilização do magnésio por Guimarães (2013), foi estudada a fim de identificar a morfologia do nitreto cúbico de boro, o cBN. Baseada nas semelhanças existentes entre as estruturas do nitreto hexagonal de boro (hBN) e o grafite, que é a matéria-prima básica para a obtenção de cristais de diamante via altas pressões e altas temperaturas, foi possível realizar a síntese. Os resultados mostraram que as variações dos parâmetros como a pressão, temperatura e o teor de magnésio, influenciaram consideravelmente na morfologia dos cristais de cBN obtidos.

Já o uso do magnésio por Sideris (2013) na substituição do Mn pelo Mg na liga Ni-Mn-C, a fim de obter Ni-Mg-C, mostrou que independente dos parâmetros de pressão e das composições utilizadas, nenhum sucesso foi alcançado para a temperatura de 1250 °C. Entretanto, para a pressão de 7,7 GPa e temperaturas a

partir de 1550 °C, foi observada a presença de diamantes em todas as amostras, e que o aumento da porcentagem de magnésio na liga acarreta a exigência de maiores níveis de pressão para que a síntese ocorra.

2.4 – O Sistema Ni-Mn-C

2.4.1-Níquel

O níquel é um metal pertencente ao grupo VIII B da tabela periódica e possui número atômico 28. Apresenta estados de oxidação que variam de (-1) a (+4), sendo o Ni (+2) o mais estável. Possui cor branca-prateada e propriedades magnéticas. Na forma metálica e massiva, o Ni oferece grande resistência à oxidação, sendo assim usado na forma pura como revestimento de peças metálicas. Oferece grandes aplicações em ligas ferrosas e não-ferrosas para uso do setor industrial, fabricação de moedas, material militar, ligas elétricas, magnéticas, ligas de cobre-níquel entre outras. O Ni não reage com soluções alcalinas e é por isso empregado nos equipamentos destinados à fabricação de NaOH (Lee, 1996).

A sua aplicação na indústria siderúrgica chega a 70% nos países industrializados. Os 30% restantes são utilizados em ligas não-ferrosas, galvanoplastia e etc. A utilização está relacionada seguindo uma classificação de pureza do níquel. Sendo assim, o níquel se divide em duas classes: na classe I estão os derivados de alta pureza ($\geq 99\%$ de níquel contido), onde estão o níquel eletrolítico com 99,9% e o *carbonyl pellets* com 99,7% e na classe II os derivados contendo entre 20% e 96% de níquel nos quais podemos encontrar o ferro-níquel, óxidos de níquel e síntese de níquel tendo estes, grande utilização na fabricação de aço inoxidável e ligas de aço (Silva, 2001). A tabela 4 mostra algumas de suas propriedades químicas e físicas.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do níquel

Número Atômico	
Peso Atômico	58,71
Ponto de Fusão	1.453 °C
Ponto de ebulição	2.732° C
Estados de Oxidação	+2, +3
Configuração eletrônica	(Ar) 3d ⁸ 4s ²

Fonte:http://tabelaperiodica.info/metais_de_transicao/elemento_quimico_niquel.htm

2.4.2 – Manganês

O manganês é um metal do grupo VIIB da tabela periódica e possui número atômico 25. Seus estados de oxidação variam de (-3) a (+7), quando todos os elementos são usados para formar ligações, sendo o estado (+2) o mais estável e comum.

É o elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre, sendo extraído predominantemente como o minério pirolusita (MnO₂). Geologicamente o manganês está distribuído na forma de óxidos como a pirolusita, e a hausmannita (Mn₃O₄). Os manganatos e permanganatos são os compostos de manganês que mais se destacam (Sampaio, 2008).

O metal puro apresenta reduzidas aplicações. Sendo assim, 95% dos minérios de manganês produzidos são utilizados na indústria siderúrgica, para a produção de ligas, sendo a mais importante delas a de ferro-manganês. O Mn assemelha-se ao ferro em suas propriedades físicas e químicas. O minério de manganês além de ser um recurso natural, ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, seja pela essencialidade na produção de ferro-ligas e aço. A principal fonte de consumo é a indústria siderúrgica, onde apresenta aproximadamente 85% da demanda em nível mundial (Sampaio, 2008). Na Tabela 5 estão algumas de suas propriedades físicas e químicas.

Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas do manganês.

Número Atômico	
Peso Atômico	54,93
Ponto de Fusão	1.244 °C
Ponto de ebulição	2.097 °C
Estados de Oxidação	+2, +3, +4, +5, +6, +7
ConFiguração eletrônica	(Ar) 3d ⁵ 4s ²

Fonte: http://tabelaperiodica.info/metais_de_transicao/elemento_quimico_manganes.htm

2.4.3 – Aspectos estruturais da liga Ni-Mn-C

O sistema Ni-Mn-C, dentro das fases de equilíbrio, foi estudado experimentalmente por vários pesquisadores (Prikha *et al.*, 1970; Turkevich *et al.*, 1995), que constataram que 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 17 é mostrado o diagrama com corte politérmico para o sistema Ni-Mn-C para pressão de 4,7 GPa.

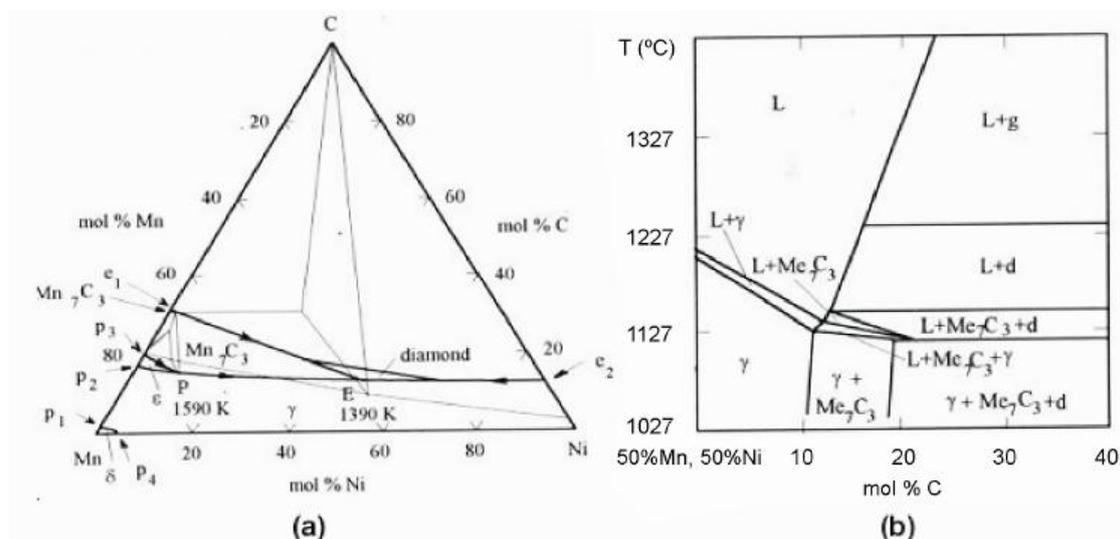


Figura 17: (a) Diagrama de fusão do sistema Mn-Ni-C em 4,7GPa; (b) Seção politérmica: 50%mol Mn, 50%mol Ni para diagrama de fusão Mn-Ni-C em 4,7 GPa (Turkevich e Kulik, 1995).

Concernente com os cálculos, em pressões acima de 4 GPa, o equilíbrio eutético ($L \rightleftharpoons \text{Mn}_7\text{C}_3 + \text{C}$) ocorre a 1760 K e em altas pressões o tipo de fusão do carbeto Mn_7C_3 muda de incongruente ($L + \text{C} \rightleftharpoons \text{Mn}_7\text{C}_3$) 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 1420-1510 K (Turkevich *et al.*, 1995).

O debate na posição da linha de equilíbrio determinada por diversos pesquisadores neste Item 2.5.4, permite concluir que não existe evidência para a localização correta 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 baseados nas propriedades do grafite ideal, enquanto que na realidade os processos de síntese são executados a partir de grafites de propriedades variáveis. A supersaturação do carbono em relação ao diamante e a velocidade do processo são determinadas tanto pelos parâmetros da pressão e temperatura quanto à correlação entre elas. E existe uma significativa influência das ligas/solventes sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamantes (Oliveira, 2010).

2.4.4 SISTEMA Mg-C

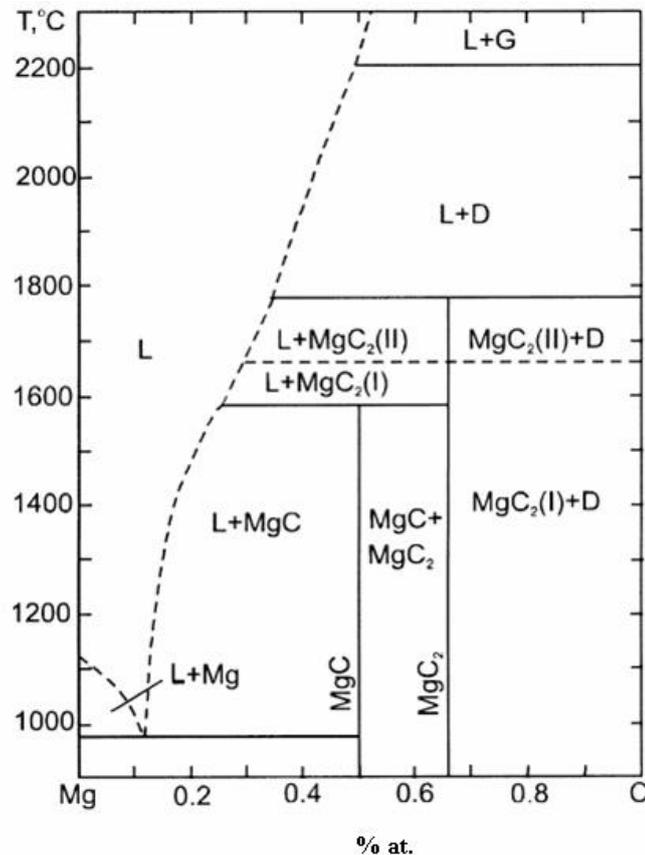


Figura 18: Diagrama de fases do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Tonkov, 1988).

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

O diagrama do sistema Mg-C sob pressão de 7,7 GPa (Figura 18) mostra a presença dos carbeto MgC e MgC₂. Para pressões próximas a 8,0 GPa, somente a fase MgC₂ é encontrada, provando que o nível de pressão exerce influência sobre as fases obtidas. O equilíbrio estável entre o diamante e o material fundido é observado no intervalo de 1.800 a 2.200 °C (Tonkov, 1988).

O mecanismo de formação dos diamantes no sistema Mg-C ocorre com a formação do carbeto MgC₂ e sua subsequente fusão sob temperatura de 1.700 °C. O grafite então se dissolve no carbeto fundido e precipita-se como diamante ou

como grafite recristalizado, dependendo das condições iniciais de temperatura e pressão (Tonkov, 1988).

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

2.5 Tipo de Dispositivo de Alta Pressão: Bigorna com Concavidade

O tipo de dispositivo empregado na fabricação comercial dos MSD (Materiais Super Duros), *tipo bigorna com concavidade toroidal e tipo bigorna com concavidades cônicas*, foram desenvolvidos a partir da década de 1960 principalmente nos países do leste europeu, como a Rússia, na época URSS.

Na Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF) estão instaladas duas prensas tipo bigorna com concavidade toroidal com força de 630 e 2500 toneladas, que foram construídas para uso industrial. A diferença entre as prensas consiste no valor da pressão no cilindro principal e no mecanismo de carregamento do dispositivo de alta pressão. Suas vantagens são: simplicidade de operação, baixo custo de fabricação, alta produtividade, dimensões pequenas e podem ser utilizadas tanto para síntese individual quanto em linhas automatizadas.

O dispositivo no qual os experimentos foram trabalhados é o dispositivo tipo bigorna com concavidade (Figura 19), prensa hidráulica especial de 630 toneladas, modelo DO138B da Ryazantypressmash (Rússia) utilizando como dispositivo de alta pressão (DAP) bigornas de metal duro e com cavidades esféricas e toroidais com diâmetro de 13,5 mm que se movem entre si formando a câmara de compressão (Figura 20).



Figura 19: Prensa Hidráulica 630 t.

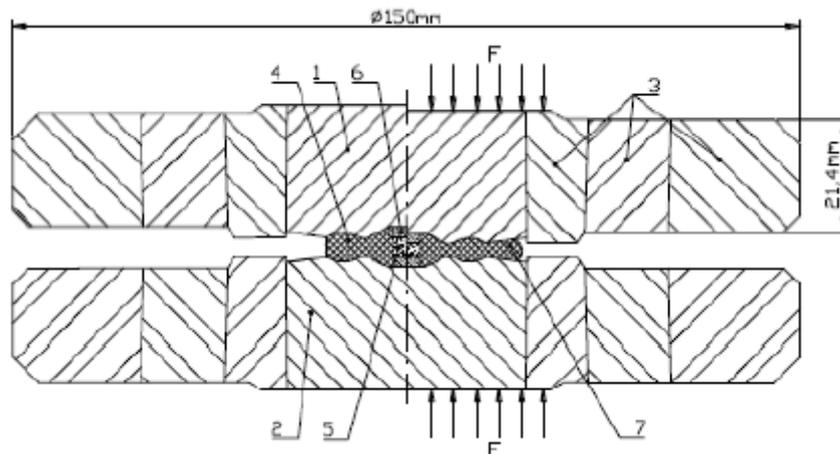


Figura 20: Dispositivo de alta pressão utilizado nas prensagens.

O dispositivo está identificado na seguinte forma: 1 e 2 – bigornas; 3 – cintamento; 4 – cápsula deformável; 5 – mistura reativa; 6 – discos de proteção; 7 – gaxeta formada. (Ramalho, 2003)

Em ambos os dispositivos, *tipo bigorna com concavidade toroidal e tipo bigorna com concavidades cônicas*, o aumento de espessura crítica da gaxeta está relacionando ao aumento da estabilidade de trabalho das peças do DAP e, conseqüentemente, da sua vida útil.

Para a geração da alta pressão, as bigornas se aproximam uma em direção à outra, na direção vertical, sob a ação da força da prensa, deformando plasticamente

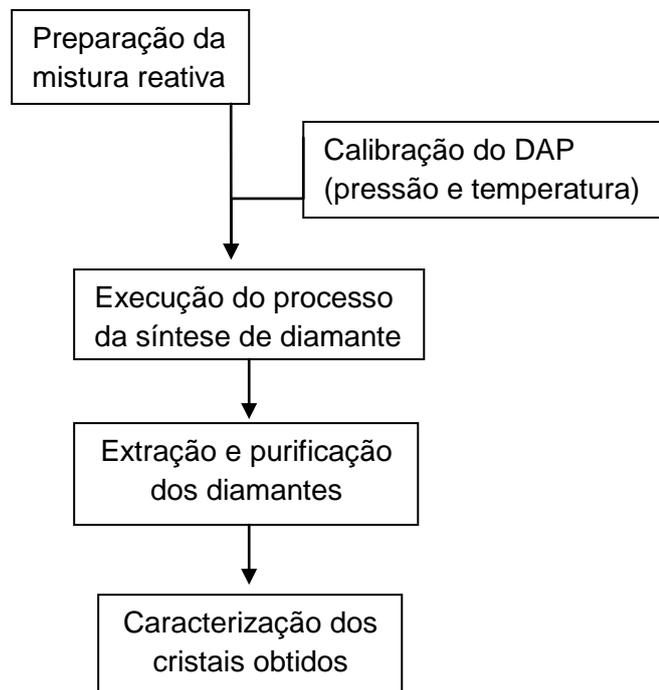
a cápsula nos topos da bigorna. Parte do material da cápsula é extrudado, formando assim a gaxeta, a qual após atingir uma espessura específica, veda a câmara de compressão.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

3.1- Produção de Amostras

Os experimentos do presente trabalho foram executados nas seguintes etapas:



3.2- Preparação da mistura reativa

Os materiais utilizados durante os experimentos realizados neste trabalho foram os seguintes:

- liga Ni40%Mn60% + grafite espectral de origem ucraniana, compactados, fornecido pelo Instituto de Materiais Superduros de Kiev, Ucrânia;
- Magnésio em pó com granulometria $> 106 \mu\text{m} \leq 300 \mu\text{m}$;
- Cápsulas de calcita fabricadas no setor;
- Dicromato de potássio e ácido sulfúrico.

Para avaliar a influência do tipo de arrumação da mistura reativa dentro da cápsula, foram escolhidos, inicialmente, três variações para a montagem como ilustra a Tabela 6, a fim de identificar a melhor morfologia e rendimento dos cristais de diamante sintetizados antes da adição do dopante. Foram utilizados como caracterização dos cristais, após a síntese, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a difração de raios X (DRX).

Tabela 6: Proposta de arrumação das misturas.

Tipo de Mistura		Granulometria do Grafite	Granulometria da Liga
Mistura (MH) 1	Homogênea dos pós de grafite com o catalisador	$> 212 \mu\text{m} \leq 252 \mu\text{m}$	$\leq 600 \mu\text{m}$
Mistura (MH) 2	Homogênea dos pós de grafite com o catalisador	$\leq 212 \mu\text{m}$	$\leq 600 \mu\text{m}$
Camadas (CA)	Alternadas	$\leq 212 \mu\text{m}$	$> 600 \mu\text{m}$

Inicialmente foram confeccionadas nove amostras, com três de cada tipo de mistura e granulometria. O melhor resultado da MH foi com uso do grafite $\leq 212 \mu\text{m}$, o qual foi usado para confeccionar a mistura CA conforme demonstrado na Figura 21.

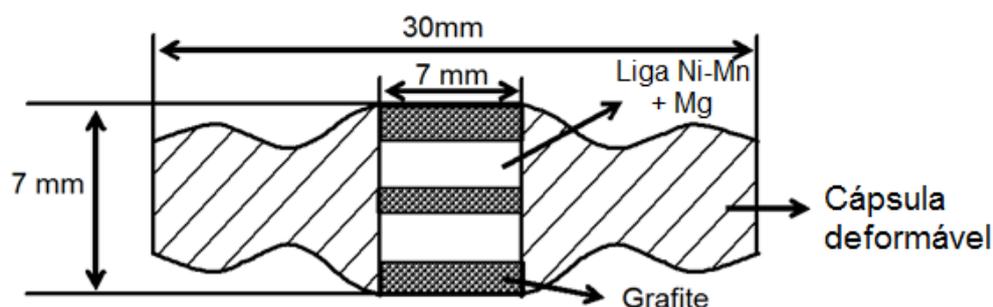


Figura 21: Esquema de arrumação da mistura em camada na cápsula deformável.

Com o intuito de investigar a influência do magnésio, como dopante, foi preparado um conjunto de quinze amostras, três de cada variação de porcentagem, com granulometria: $> 106 \mu\text{m} \leq 300 \mu\text{m}$ do dopante, a fim de avaliar a influência do

tamanho da partícula do dopante no processo de síntese. O magnésio empregado sob a forma de pó foi com pureza analítica (PA), em diversos teores em peso (%). A codificação está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Codificação utilizada para adição de diversos teores de metais.

Codificação	CA	CA	CA	CA	CA
Teor de Mg (%)	1	2	3	4	5

A cápsula deformável comporta ao todo 0,36g de mistura. Foram distribuídos 0,18 g de grafite e 0,18 g de liga com o dopante para cinco camadas dentro da cápsula. Os componentes da liga + dopante de cada amostra foram misturados individualmente à mão, por 5 minutos com peso igual a 0,18 g (peso da liga + peso do dopante em porcentagem). Após o processo de mistura, cada amostra foi levada, individualmente, para dentro da cápsula deformável.

3.2.1 Fabricação da cápsula de calcita

A cápsula deformável é constituída de calcita e foi confeccionada no setor utilizando a prensa de compactação, como ilustra a Figura 22, modelo DC-20-(350X300) – RED-LINE da DAN PRESS, de 20 t, (disponível na UENF), no próprio LAMAV, com uma matriz de compactação uniaxial com cavidade cilíndrica de 7,0 mm de diâmetro, com pressão de compactação de 60 Mpa e tempo de 5 segundos.



Figura 22: Prensa hidráulica utilizada para compactação da cápsula.

Após a instalação da mistura já compactada, a cápsula é levada até a prensa hidráulica 630 t (Figura 19) para ocorrer o processo de síntese.

3.2.2 Compactação das Misturas

A mistura CA foi manualmente compactada, camada por camada, no interior da cápsula deformável com auxílio de um pistão e martelo.

3.2.3 - Calibração do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade

A calibração é realizada com ajuda do programa computacional do comando da prensa de 630 toneladas.

3.2.4 Calibração da pressão

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

A Tabela 8 mostra alguns valores de transição de fase característicos para alguns metais e compostos que podem ser utilizados como sensores na calibração.

Tabela 8: 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
Tulereto de chumbo	5,1 ± 0,2
Bário	5,5 ± 0,1
Bi V- VII	7,7 ± 0,3

Com base em trabalhos anteriores (Skury, 2001; Medeiros, 2005; Sá, 2009, Oliveira 2010), foram utilizados como sensores o bismuto que apresenta transição de fase I –II em 2,55 ($\pm 0,01$) e o seleneto de chumbo (PbSe) em 4,3 GPa ($\pm 0,2$).

Com auxílio de um ohmímetro digital foram medidos os valores de resistência elétrica em função da pressão aplicada (Figura 23), de modo que, no momento das transições de fase (2,55 e 4,5 GPa), observou-se uma queda do valor de resistência elétrica. Assim, foi construído o gráfico de calibração relacionando a pressão no cilindro principal da prensa com a pressão atingida no interior da cápsula.

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

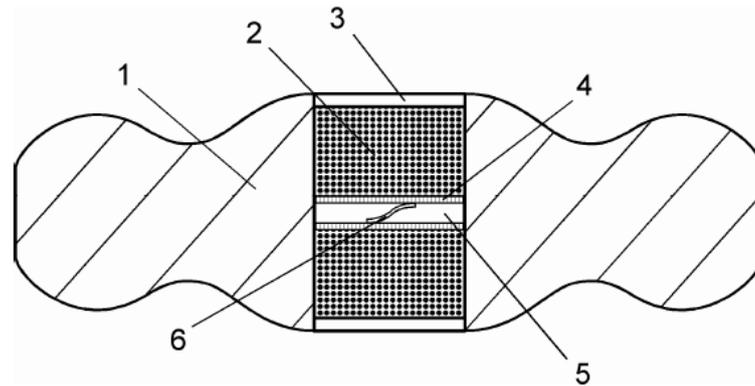


Figura 23 – Esquema de montagem do sensor de pressão na cápsula deformável, onde: 1 – cápsula deformável; 2 – mistura reativa (Mg-Mn-Ni-C); 3 - tampas fabricadas com 50 % de grafite e 50 % de calcita; 4 – condutor (folha de cobre com espessura de 0,1 mm); 5 -camada isolante (papel); 6 – sensor (fio de bismuto).

A calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante, sendo monitorada a queda de resistência elétrica no computador da prensa, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração pela função $P_2 = f(P_1)$, na qual P_1 é a pressão no cilindro principal da prensa e P_2 no interior da câmara de compressão (Sideris, 2013).

3.2.5 Calibração da temperatura

A calibração da temperatura foi efetuada por meio de uma técnica apresentada pelo LAMAV através de termopar do tipo cromel-alumel (K (Ni +10% Cr) / (Ni +2% Al +2% Mn +1% Si)), inserido diametralmente na cápsula deformável de forma que a junta quente do mesmo se posicione no centro da mistura reativa. Desta forma foi feita, para utilização de todo o grupo no Setor de Materiais Superduros, a correlação entre a voltagem aplicada durante o aquecimento e a temperatura no interior da câmara de alta pressão indicada pelo termopar. O conjunto célula de reação, cápsula deformável e termopar estão apresentados na Figura 24.



Figura 24: Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável. (Sideris, 2007).

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

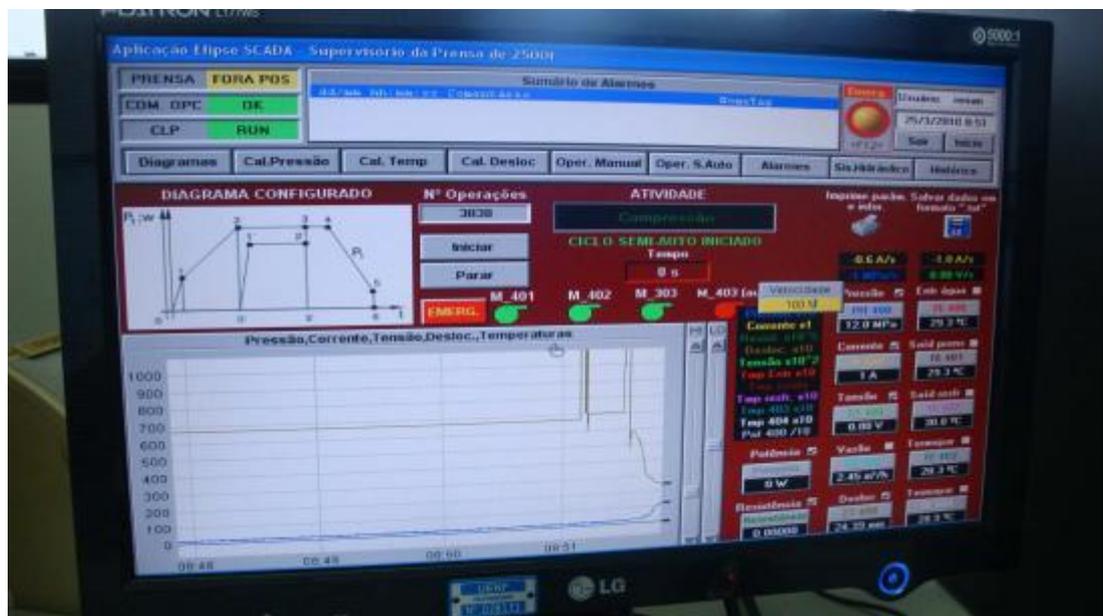
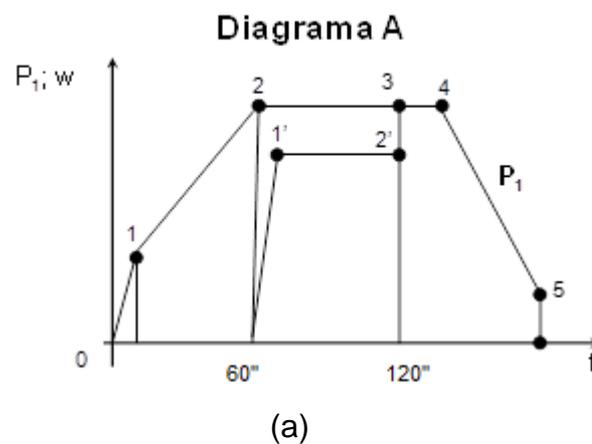
3.3 Parâmetros de síntese na Prensa 630 t

Após a montagem da célula de reação e etapas de calibração da pressão e temperatura, o processo de síntese da mistura reativa na prensa hidráulica de 630 t, modelo D0138B, do fabricante russo RYAZANTYASHPRESSMACH (UENF) ocorreu segundo o procedimento:

- A cápsula montada com a célula de reação é posicionada no dispositivo de alta pressão (DAP);
- O DAP montado é instalado no interior da prensa;
- Aumenta-se a força aplicada até o valor pré-estabelecido de 4,5 GPa;
- Ao se atingir o patamar de pressão, aciona-se o sistema de aquecimento utilizando 950 W aplica-se corrente de 420 A e eleva-se a temperatura no interior da câmara de alta pressão até o valor desejado 1250 °C;
- As condições de pressão e temperatura são mantidas por aproximadamente 60 segundos;
- Ao fim do tratamento em alta pressão e alta temperatura o sistema de aquecimento é desligado e em seguida diminui-se a pressão até a pressão ambiente. O DAP é aberto, sendo a amostra retirada para realização da limpeza e caracterização.

Estes parâmetros de pressão e temperatura foram escolhidos com base em outros trabalhos já realizados no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF (Skury, 2001; Hespanhol, 2004; Medeiros, 2005; Sá, 2009; Oliveira, 2010; Sideris, 2013; Rodrigues, 2011).

Os parâmetros que foram inseridos no comando computadorizado da prensa utilizou o diagrama A, Figura 25, e os mesmos foram registrados pelo software de supervisão executados e armazenados automaticamente para análises posteriores.



(b)

Figura 25: (a) Diagrama A de manutenção de P e T; (b) Tabela de operação utilizando o diagrama A.

De acordo com Bobrovnichii (1998), o diagrama A é utilizado para síntese simples com curta duração. O início do processo é realizado com aproximação do

cilindro em direção ao DAP (sem aumento de pressão) em seguida tem o aumento da pressão inicial com aumento da velocidade. Depois do ponto 1, a velocidade de aumento da pressão diminui para estabelecer a formação adequada da gaxeta deformável. No ponto 2, a transmissão hidráulica é desligada e, do ponto 2 ao 4 o nível de pressão “p” é mantido constante por meio de vários tipos de regulagem. A ligação do sistema de aquecimento pode ser efetuada no ponto 1’ ou um pouco depois e continua até o ponto 2’, antes do início da redução de pressão. No ponto 3 o aquecimento é desligado (2’). No ponto 4, inicia-se a redução da pressão com velocidade que possa garantir a não despressurização da câmara de compressão, bem como a resistência da bigorna. No ponto 5, inicia-se o curso acelerado de volta dos elementos da prensa.

Existem algumas variações da durabilidade da execução das etapas do diagrama e também dos valores da pressão ou potência (força da corrente elétrica).

3.4- Técnicas para Caracterização das Amostras Sintetizadas

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como objetivo analisar a região de fratura dos aglomerados, ou seja, os detalhes morfológicos tanto do grafite quanto do diamante sintetizado. Foi utilizado o MEV, marca SHIMADZU, modelo Superscan – SSX – 550 com EDS acoplado.

As amostras obtidas foram aderidas em um suporte metálico com auxílio de uma fita dupla face à base de carbono. Devido à condutividade elétrica da amostra não foi necessário metalizá-la.

Os diamantes sintéticos obtidos foram observados em MEV em duas etapas distintas; antes e após a purificação.

3.4.2 Análise via EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

Foi realizada uma análise química pontual via EDS de cada amostra, acoplado ao MEV. Foi possível identificar, pontualmente, as composições químicas de certas regiões na amostra permitindo explicar aparências relacionadas à

influência do catalisador-solvente metálico sobre o processo de síntese, igualmente como os mecanismos de transformação.

3.4.3 Extração e Purificação dos Diamantes a partir dos Aglomerados

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

O processo de extração e purificação dos diamantes foi feito através da utilização de métodos baseados em ataques ácidos. A Figura 26 apresenta o esquema com as etapas básicas do processo de purificação dos diamantes.

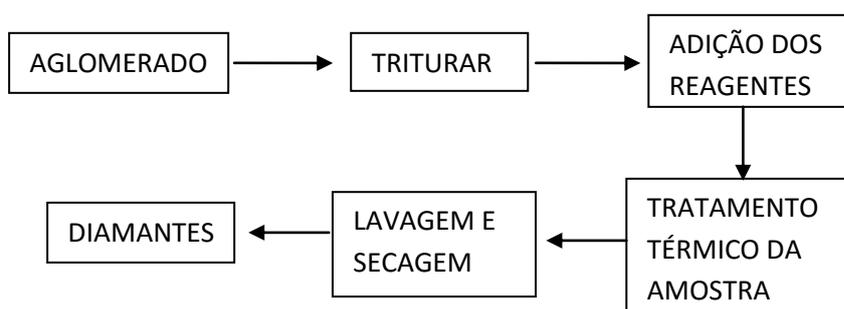


Figura 26: Esquema geral do processo de purificação (adaptada Skury, 2001).

O processo de extração, no qual foi utilizado um ataque ácido, segue a seguinte rota:

1. Triturar mecanicamente o aglomerado com pistilo e almofariz até obter granulometria abaixo de 2,0 mm.
2. Adicionar água no aglomerado triturado em um Becker de 100 mL e deixar no ultrassom tratar por 30–60 min.
3. Após tratamento, repetir a operação de lavagem por 3 vezes até que a água do recipiente com o aglomerado no ultrassom esteja clara.
4. Ao resíduo adicionar 5 g de dicromato de potássio em seguida adicionar 100–200 cm³ de água e 11 mL de ácido sulfúrico. Adicionar o ácido cautelosamente a fim de

evitar efervescência forte na parede do Becker. A água adicionada deve ser fria e com auxílio de um pissete para evitar transbordamento.

5. levar para o forno (caixa de areia).

6. Ao fim do tratamento, resfriar, adicionar água, esperar decantar e lavar o resíduo. Se necessário, repetir o procedimento descrito no Item 4.

7. Secar em temperatura de 100–150 °C.

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

3.4.4 Difração de Raios X

A técnica Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para investigar as fases cristalinas presentes em cada amostra obtida, sendo desejável que as amostras apresentem o carbono diamante como principal constituinte.

O difratômetro de pó vertical θ - θ , da marca RIGAKU, modelo ÚltimA IV, do LCFIS, e equipado com monocromador de grafite foi utilizado para estudar as amostras policristalinas (método do pó) numa fonte de raios x monocromáticos com voltagem de 40 kV e amperagem 30 mA com varredura de 2θ .

Nesse equipamento, tanto o detector quanto o tubo são movimentados sincronizados de modo que para cada ângulo de incidência na posição θ , o detector é posicionado na difração 2θ e, conseqüentemente, registrada a intensidade de difração $I(2\theta)$.

A varredura da amostra feita com 2θ variou de 20° a 100° usando o passo de 0,02° por 5 segundos. As interpretações qualitativas do difratograma foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados ICDD-PDF (*International Centre for Diffraction Data*), com auxílio do software *search-matth* da Rigaku. A partir das intensidades dos picos de cada amostra analisada foi possível calcular o grau de transformação do grafite em diamante e os parâmetros estruturais do grafite e do diamante.

3.4.5 Cálculo do grau de transformação do grafite em diamante

Skury *et al.* (2003) fizeram a avaliação da produtividade de diamantes da seguinte relação que também será utilizada pelo presente trabalho:

$$G_T = \frac{I_{D_{111}}}{I_{G_{002}}} \cdot 100 \quad (7)$$

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 das amostras sintetizadas na prensa 630t.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

4.1 Compactação das Misturas

A Figura 27 apresenta as dimensões do compacto obtidos após síntese do sistema Ni-Mn-C na presença do Mg em formato cilíndrico, com 0,5 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura. Foram fabricadas 15 amostras sintetizadas na prensa 630 t, com as diferentes concentrações apresentadas na Tabela 7. A produção foi destinada apenas à caracterização.

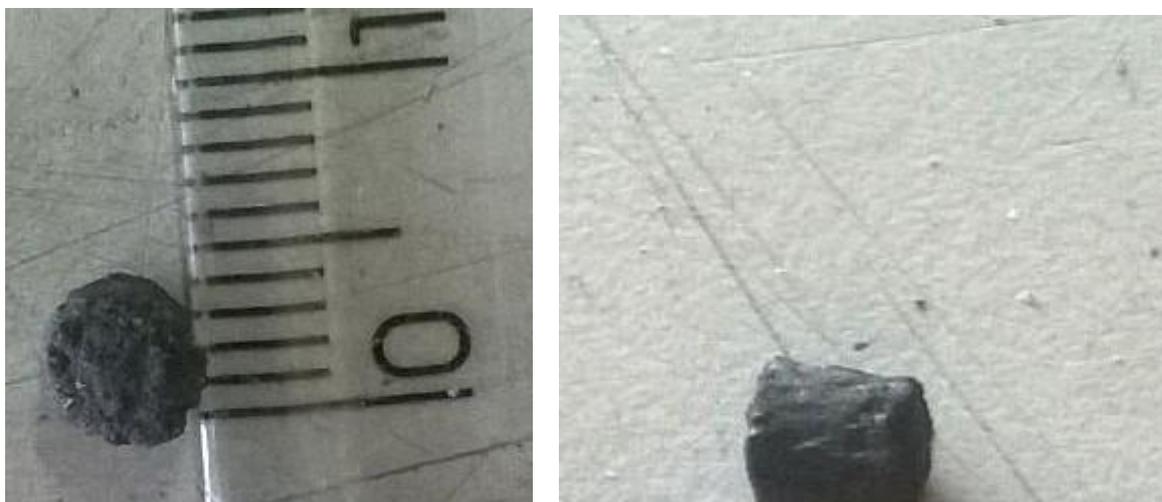


Figura 27: Cilindros fabricados a partir da mistura em camadas com 0,5 mm de diâmetro e 0,5 mm de altura.

4.2 Caracterização da Liga usada como Catalizador-Solvente

Com o objetivo de identificar as fases presente na amostra, foi realizado análise de raios x. As caracterizações estruturais e morfológicas do grafite e da liga estão apresentadas a seguir. As Figuras 28, 29 e 30 mostram os difratogramas do

grafite, do magnésio e da liga Ni-Mn. Nas Figuras 31 e 32 as micrografias exibindo a morfologia do grafite e da liga utilizadas neste trabalho.

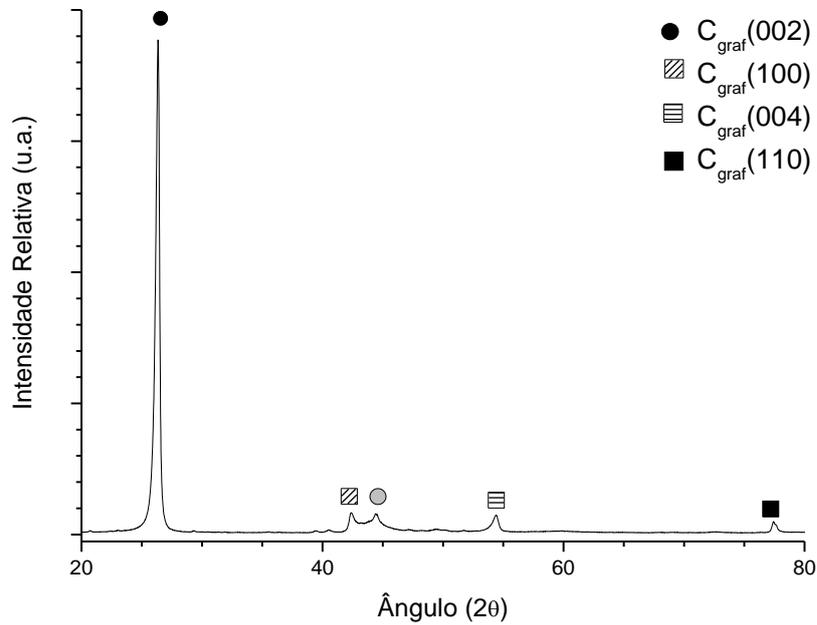


Figura 28: Difratograma de raios X do grafite.

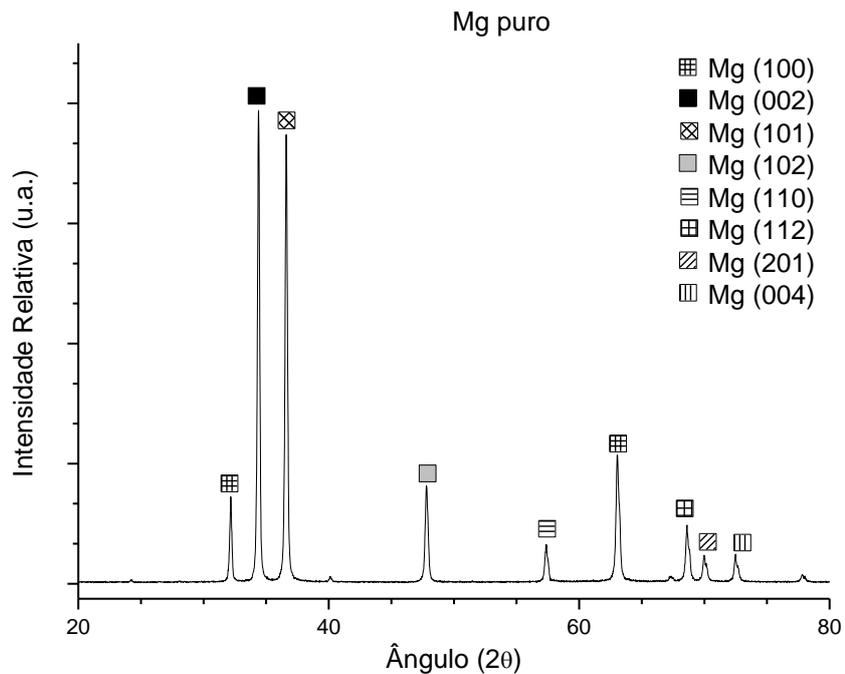


Figura 29: Difratograma de raios X do magnésio

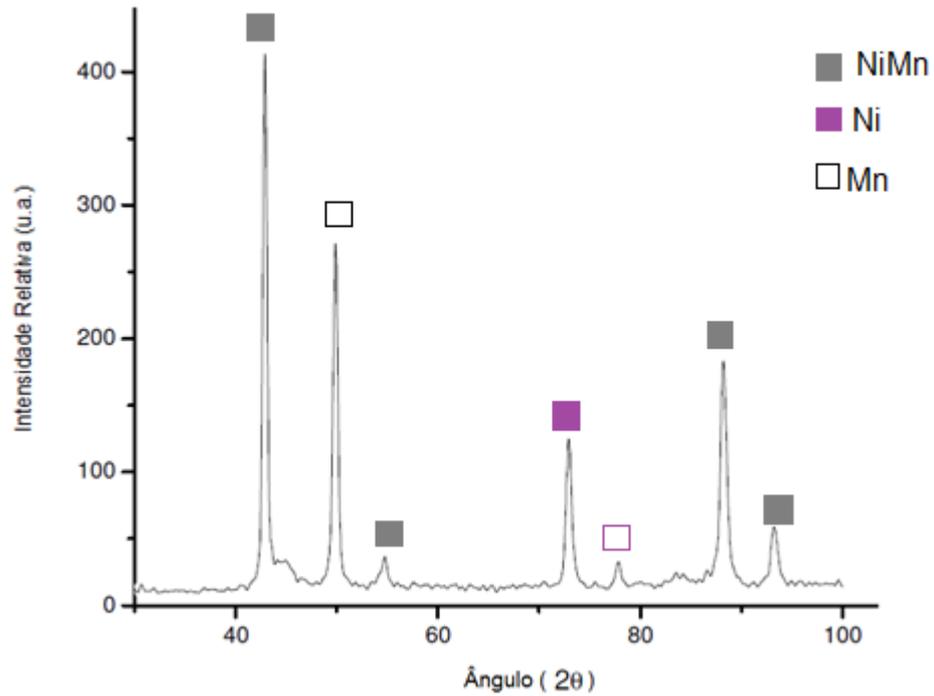
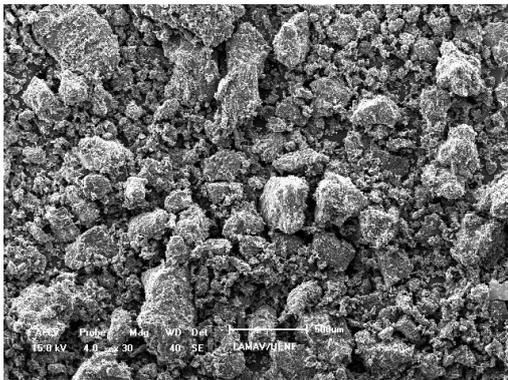
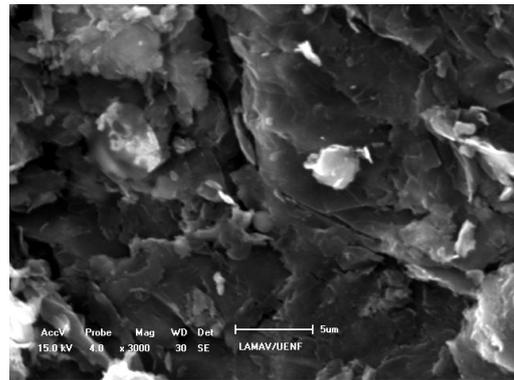


Figura 30: Difratoograma de raios X da liga Ni-Mn.



(a)



(b)

Figura 31: Micrografia característica do pó de grafite. (a) aspecto geral das partículas (aumento x 30); (b) detalhe da morfologia (aumento x 3000).

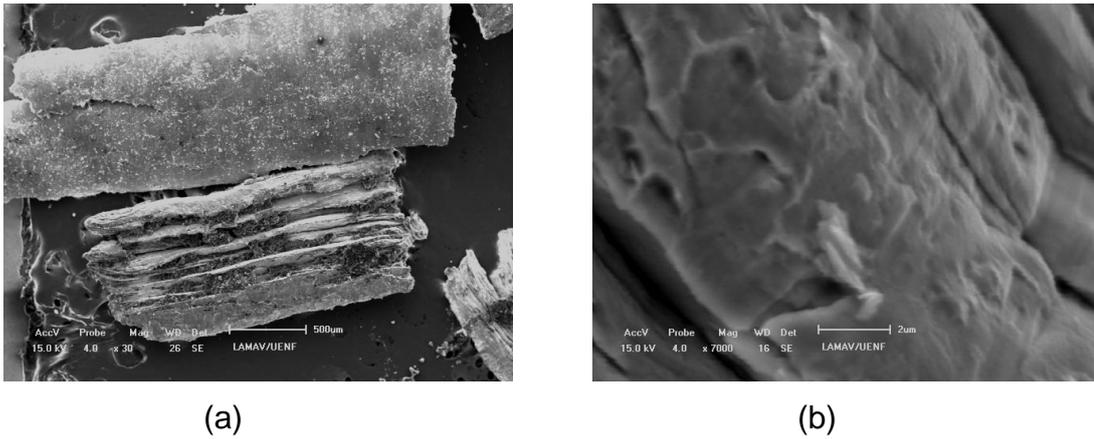


Figura 32: Morfologia característica da liga Ni-Mn: (a) aspecto geral (aumento x 30) (Oliveira, 2010); (b) detalhe da microestrutura (aumento x 7000).

Conforme observado na Figura 31(a), o grafite utilizado nesta dissertação constitui-se de partículas com tamanho $\leq 212 \mu\text{m}$. A morfologia das partículas, mostrada na Figura 31(b), consiste de pequenas escamas e placas. Na Figura 32 a liga Ni-Mn é constituída por cavacos de forma retangular com tamanho das partículas variando de $0,35$ a $2,5 \text{ mm}^2$, onde formam centros de nucleação de diamantes (Oliveira, 2010; Skury, 2001).

4.3 Comportamentos do Processo de Síntese

A Figura 33 apresenta o gráfico genérico durante o processo de síntese sem adição de Mg em função do tempo de síntese.

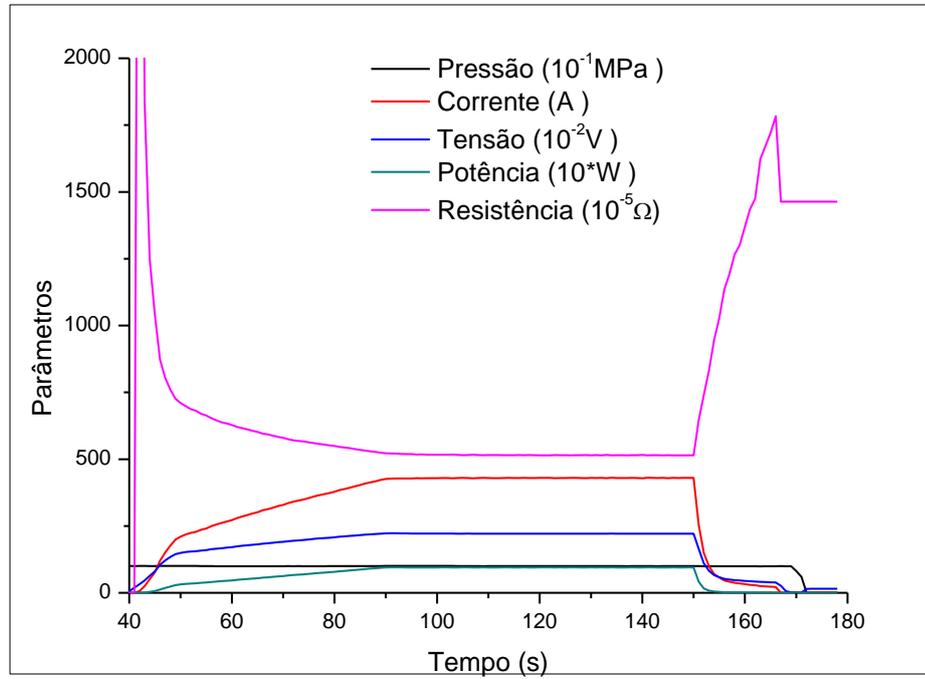


Figura 33: Variação dos parâmetros em função do tempo de síntese na prensa 630 t.

Como já foi mencionado na metodologia, cada ciclo de síntese foi automaticamente monitorado pelo registro dos parâmetros indiretos do processo, ou seja, potência, resistência, corrente elétrica e pressão hidráulica, na prensa 630 t.

Os parâmetros elétricos exibiram alterações sensíveis à presença do magnésio na mistura reativa. Proporcionalmente, após acionamento do circuito elétrico (Figura 33), a resistência dos diferentes compactos com adição do Mg sofreu uma queda com duração de 10 s, entre o intervalo de tempo de 40 a 50 s, e em seguida sofreu uma ligeira variação. Este comportamento é visualizado no detalhe do gráfico mostrado na Figura 34. Vale salientar que neste intervalo ainda não foi atingida a corrente de síntese, e que para manter a corrente controlada, de modo forçado, terá variação na diferença de potencial elétrico (voltagem) e na potência, conforme mostrado na Figura 35. A justificativa se dá pelo fato de que a resistência da célula de reação varia continuamente durante todo o processo devido às consecutivas transformações que vão ocorrendo no interior da câmara de

compressão, principalmente devido à fusão dos metais e posterior nucleação e crescimento dos cristais, caracterizando assim a mudança de fase que altera a resistência.

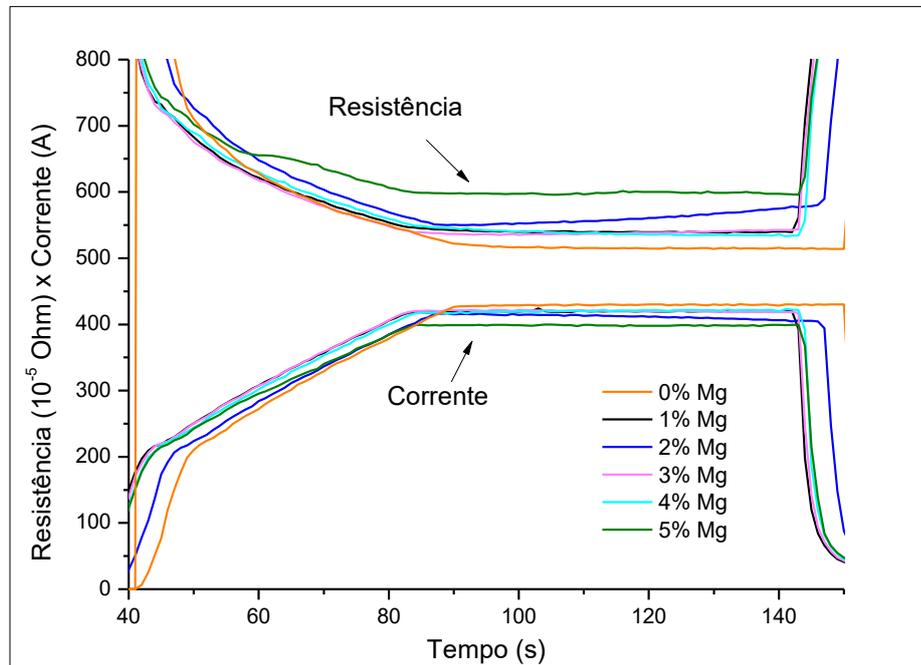


Figura 34: Comportamento da resistência elétrica durante o processo de síntese.

A Figura 34 mostra que no início do processo, em torno de 80 s, as amostras apresentam o mesmo comportamento para corrente e resistência, exceto a amostra com 0 e 5% de Mg apresentam um deslocamento. Para os teores de 2 a 4% Mg observa-se após o alcance do parâmetro estabelecido um comportamento constante das curvas até atingirem um valor mínimo.

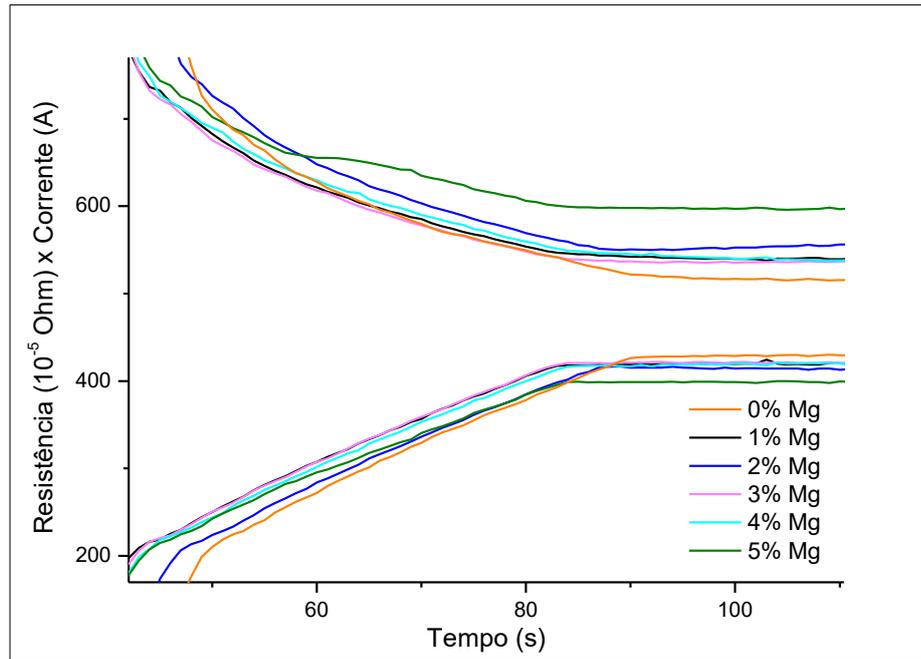


Figura 35: Detalhe do comportamento da resistência elétrica relativo à Figura 34.

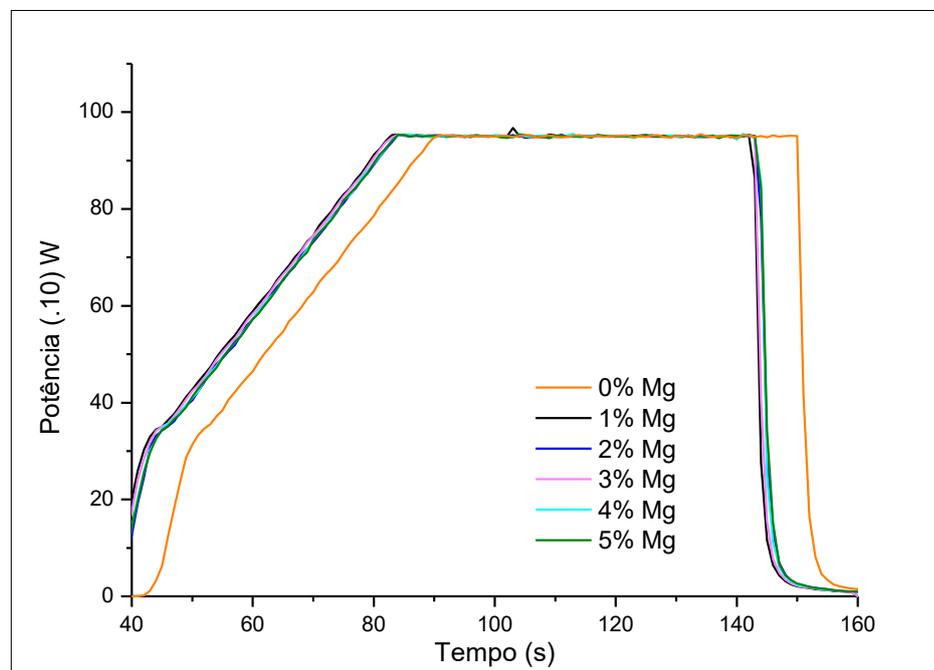


Figura 36: Comportamento da potência durante o processo de síntese.

Nota-se um aumento momentâneo da potência somente para adição de 1% Mg no intervalo de aproximadamente 103 a 107 s, em seguida retorna ao

comportamento das outras amostras até o final do processo. Eventualmente pode estar associado a um pico de energia na rede elétrica uma vez que o processo é sensível aos parâmetros elétricos (aquecimento).

O alcance da potência máxima utilizada, Figura 36, no aquecimento ajusta-se 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. Deste modo, o comportamento observado nas Figuras 34 e 35 sugere que a adição de magnésio provoca um retardo no tempo de subida da potência até o ponto de máximo seguido de um comportamento constante, com aumento momentâneo para o teor 1% cuja velocidade é dependente do teor de magnésio. Isto pode ser um indicativo do valor para alcance de maior produtividade; a presença do estágio inicial de crescimento dos cristais e/ou velocidade de crescimento alta.

4.5 Análise da Região de Fratura dos Aglomerados

Em cada ciclo os aglomerados foram fraturados no sentido radial e levados para observação em MEV.

Na Figura 37 observa-se a região da fratura característica para os aglomerados obtidos sem adição de magnésio.

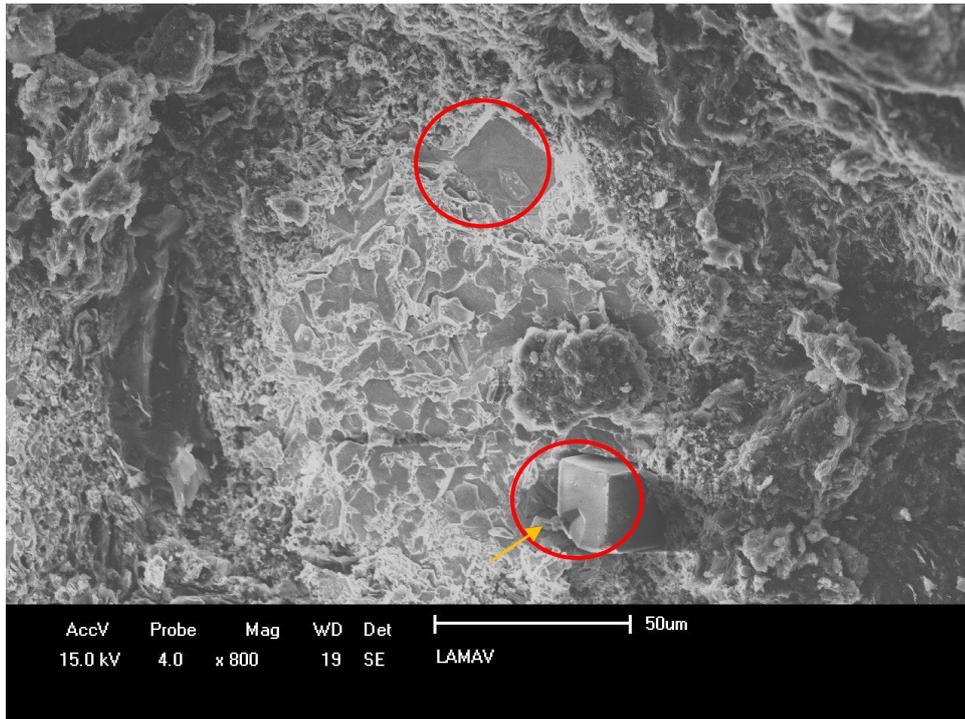


Figura 37: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido sem adição de magnésio com defeitos superficiais (aumento x 800).

Nota-se que os cristais exibem morfologia cúbica com aresta definida apesar de apresentarem defeitos superficiais (Palyanov, 2015). Esta é uma das características dos cristais obtidos no sistema Ni-Mn-C utilizando o DAP do tipo bigorna com concavidade com os parâmetros aplicados neste trabalho usando a mistura em camadas alternadas. Cristais semelhantes foram encontrados nos trabalhos realizados por Oliveia (2010) e Rodrigues (2011).

O aspecto da região de fratura dos aglomerados obtidos a partir da síntese com 1% de magnésio está ilustrado na Figura 38.

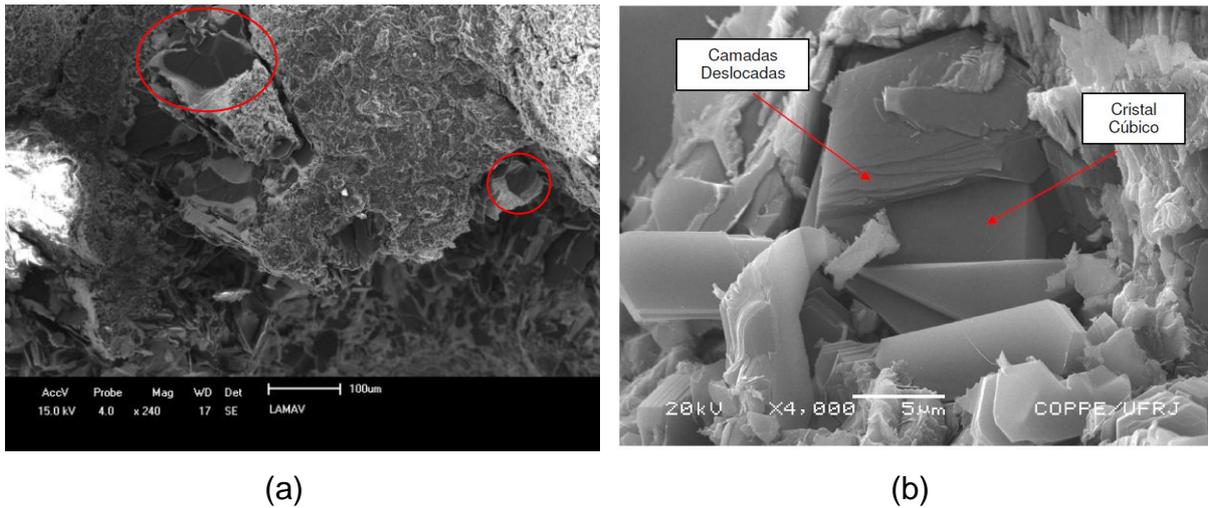


Figura 38: Micrografia da região de fratura do aglomerado: (a) com adição de 1% de magnésio (aumento x 240); (b) Sideris (2010), amostra 0,15 %at. Mg + 0,85 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

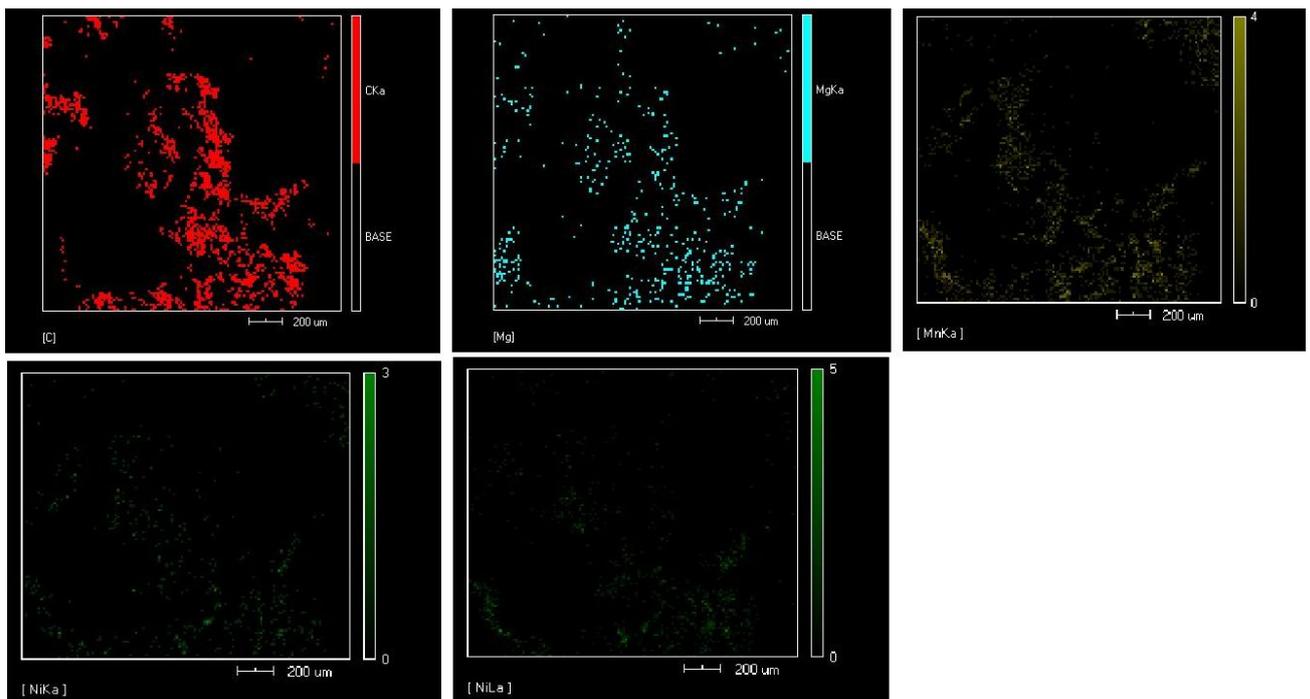


Figura 39: Mapeamento da região de fratura da Figura 36(a).

Pode-se observar que a introdução do magnésio provocou uma ligeira mudança na morfologia dos cristais. Segundo Sideris (2007), Figura 38(b), um cristal de diamante com morfologia cúbica é típico de diamantes obtidos na presença de magnésio (Figura 39). Embora ainda defeituosos, a natureza dos defeitos superficiais aparentemente é distinta daquela observada para os cristais produzidos sem a adição do magnésio.

Com a adição de 1% de Mg a morfologia é modificada parcialmente de cúbica para octaédrica.

Para adição de 2% de magnésio foi possível identificar, na Figura 40, que a distribuição dos cristais no aglomerado sofreu aumento do número de microcristais, conforme visto em maior aumento na Figura 41 .

Na Figura 40 os defeitos superficiais são distintos daqueles observados nos cristais obtidos com 1% de Mg. Nota-se que a superfície da face é mais plana.

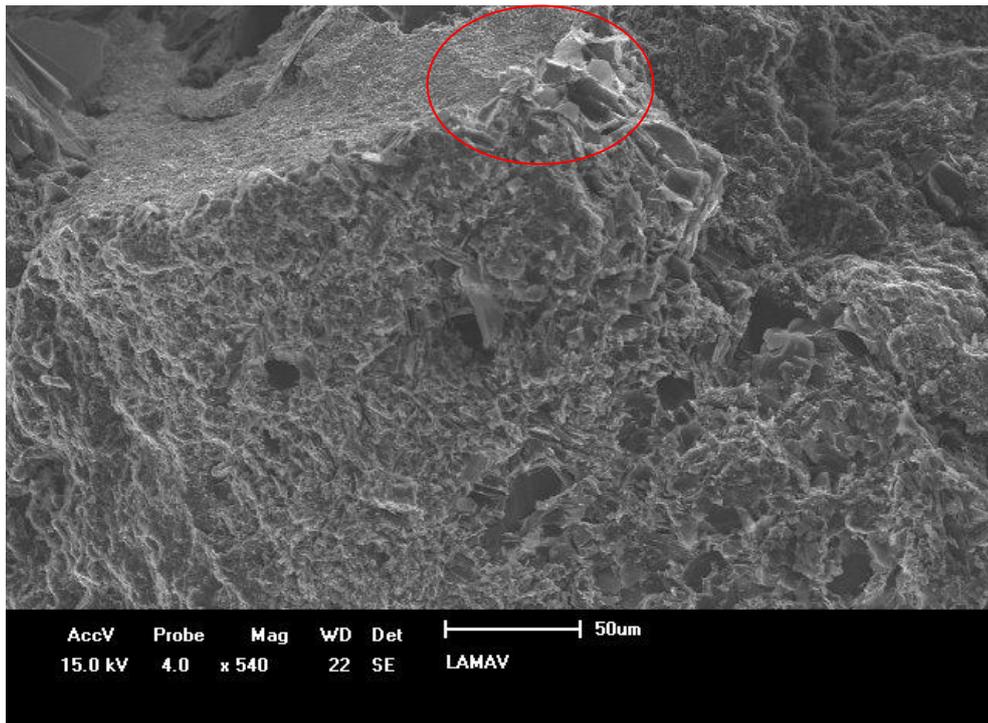


Figura 40: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 2% de magnésio.

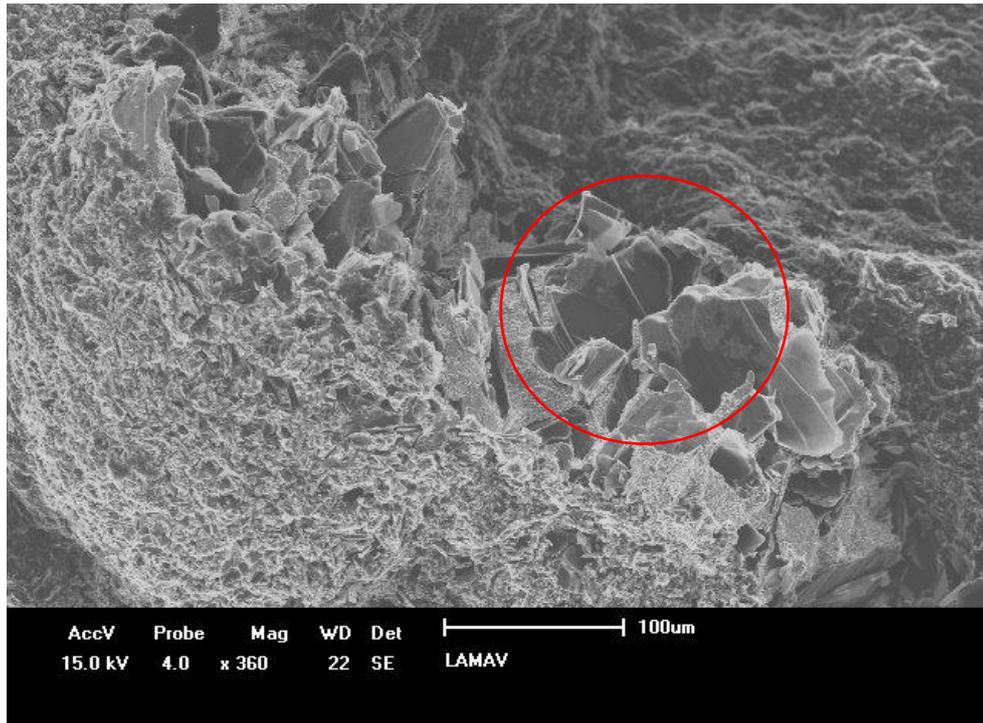


Figura 41: Micrografia com detalhe da superfície dos cristais com 2% Mg e marcas de crescimento.

A Figura 42 ilustra o EDS da região circulada em vermelho da Figura 38.

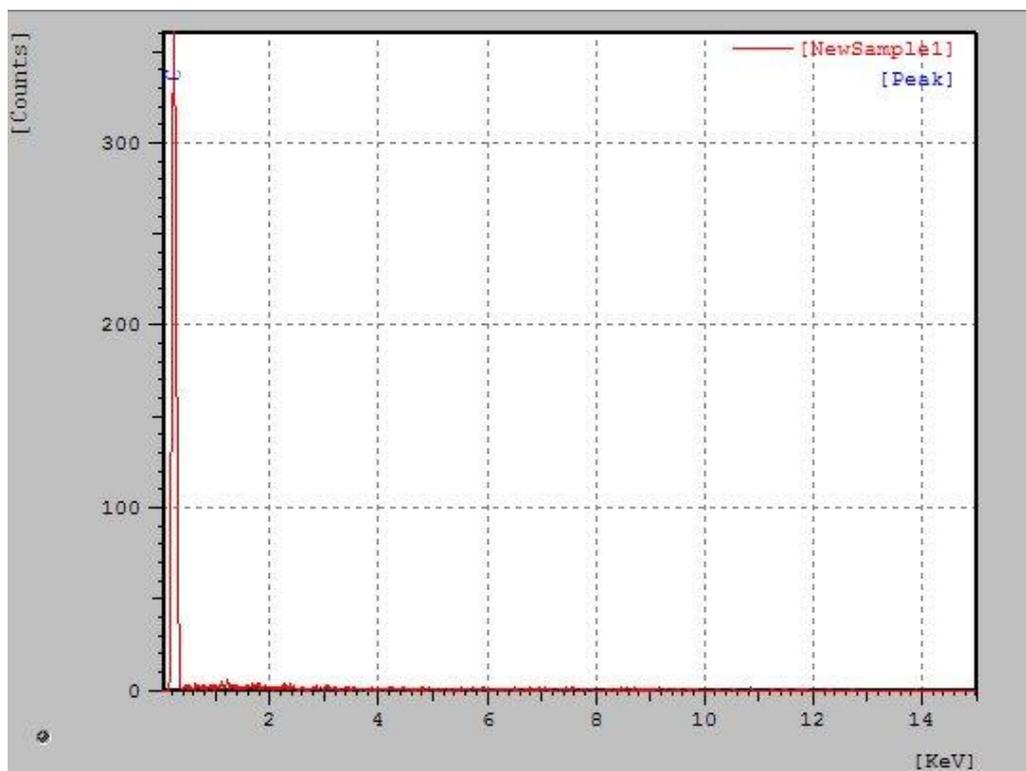


Figura 42: EDS da região circulada da Figura 40.

Nota-se que há presença predominante do carbono na região circulada. Em conjunto com os resultados de raios X no Item 4.6, Figura 48, conclui-se que a presença de carbono, provavelmente, deve-se ao arranjo cristalino do diamante.

Na Figura 43 está ilustrado o aspecto geral da região de fratura dos aglomerados obtidos a partir da síntese com adição de 3% de magnésio.

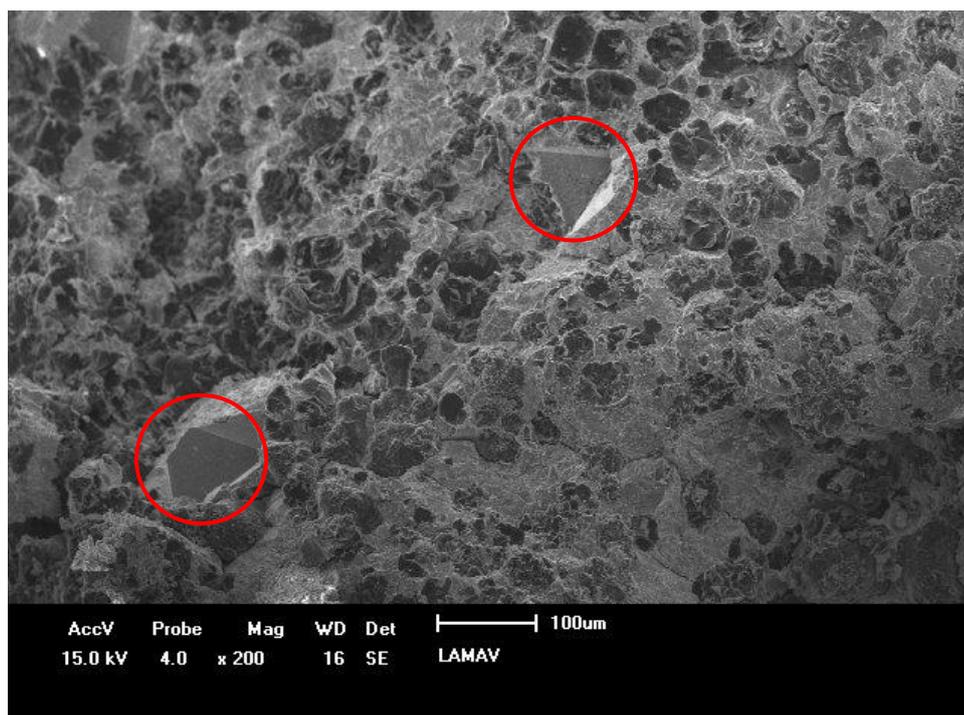


Figura 43: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 3% de magnésio.

Neste caso, as alterações observadas referem-se tanto à distribuição dos cristais no aglomerado quanto às alterações da morfologia, Figura 45 e 46. Os cristais exibem muitos defeitos superficiais e marcas de crescimento.

No EDS apresentado, Figura 44, pode-se observar a predominância do carbono e um aumento da presença do magnésio.

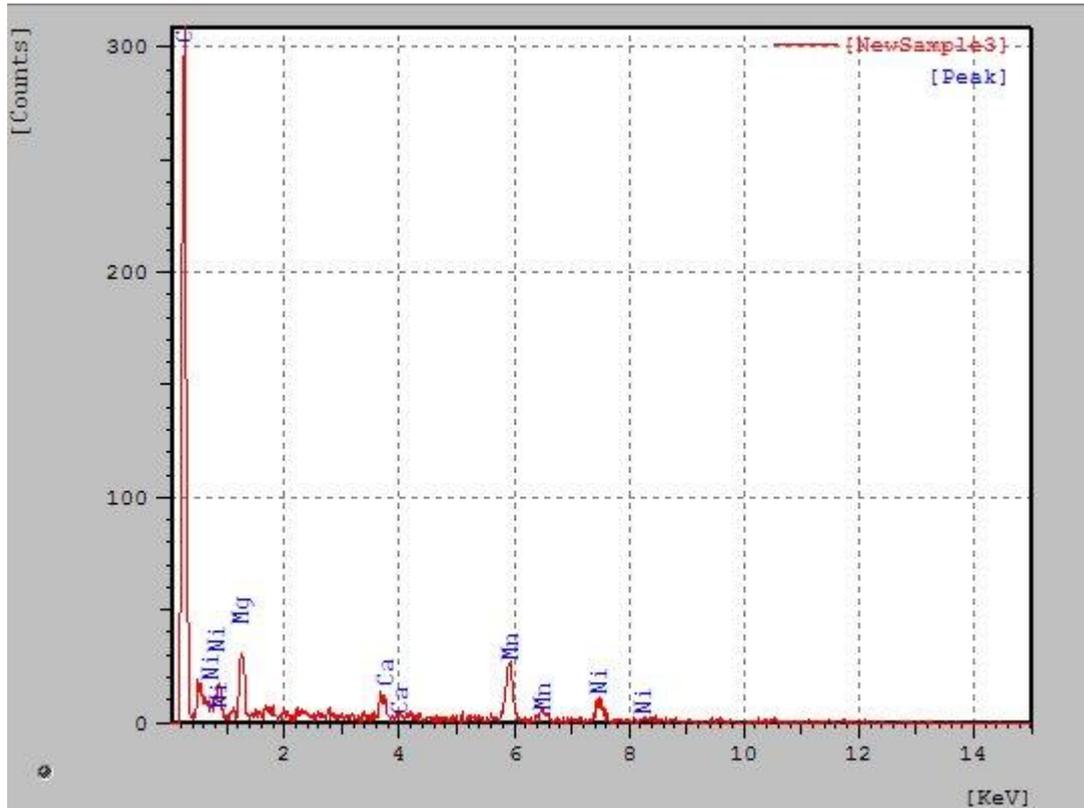


Figura 44: EDS da Figura 40 da amostra com 3% Mg.

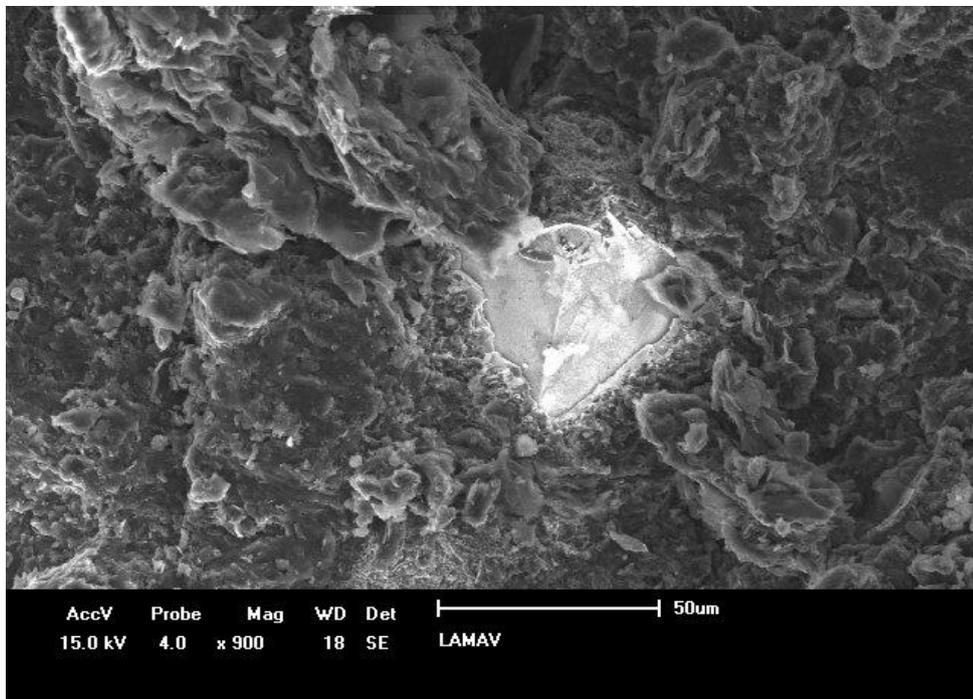


Figura 45: Micrografia do detalhe do crescimento do cristal com adição de 3% de Mg

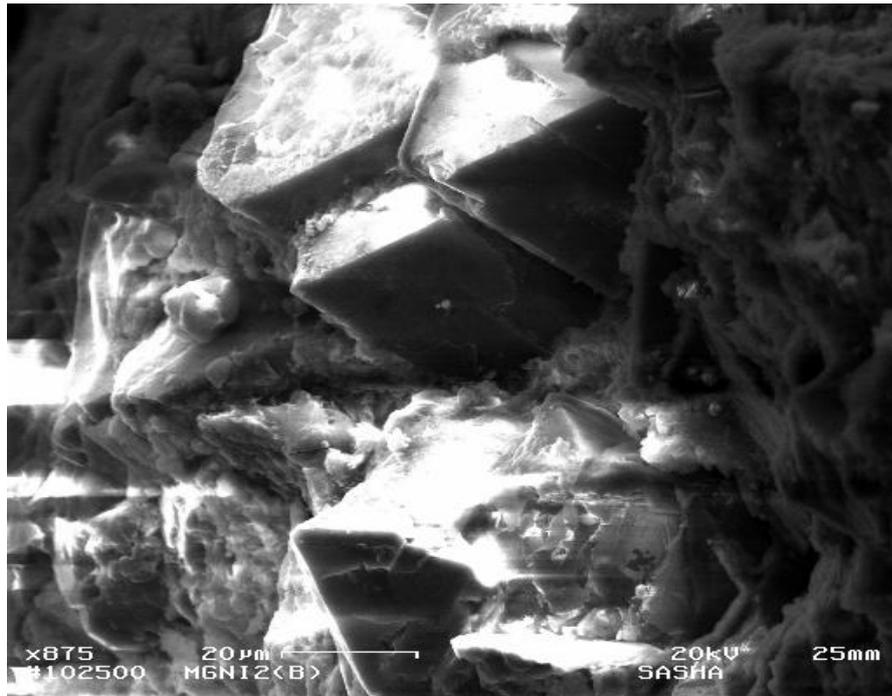


Figura 46: Sideris (2007) amostra 0,33 %at. Mg + 0,67 %at. Ni (7,7 GPa, 1550 °C).

O brilho exibido pelo cristal (Figura 45) pode evidenciar que houve incorporação do Mg na rede do diamante de acordo com o trabalho de Sideris (2008).

Cristais de diamante obtidos com adição de 4% de Mg podem ser observados nas Figuras 47 e 49, alterações bastante significativas da morfologia do cristal. Nota-se que a morfologia do cristal é distinta daquela observada para os outros teores de magnésio.

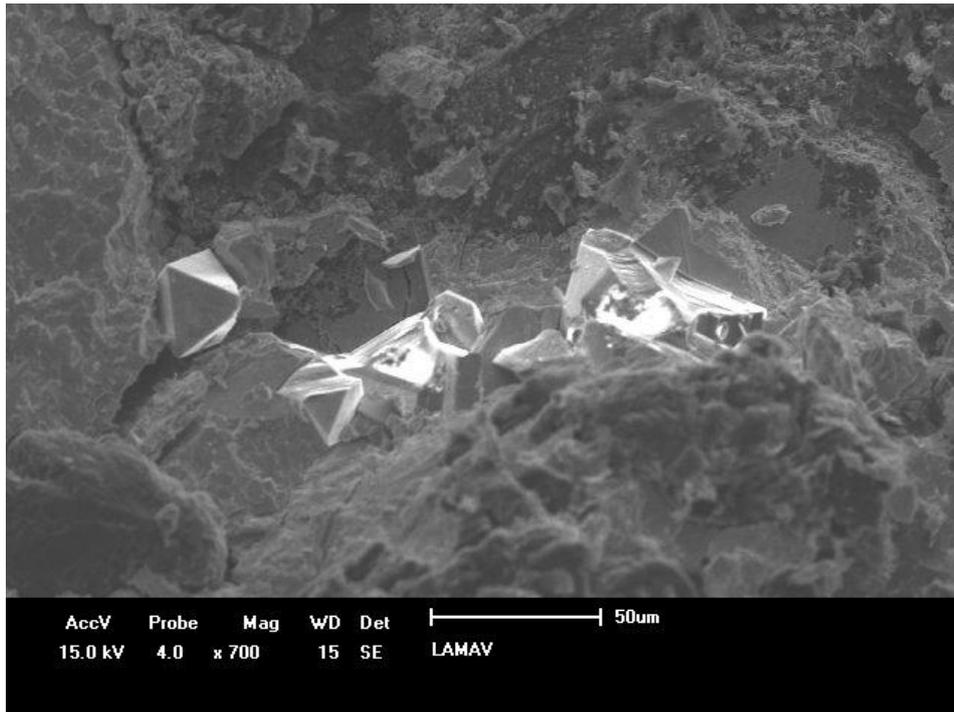


Figura 47.1: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de magnésio.

A maioria dos cristais torna-se do tipo resinoide (Figura 47.2), ou seja, sem morfologia definida de acordo com o critério de classificação (Bundy, 1995). Embora ainda possam ser observados cristais facetados, Figuras 47.1(a) e 49. Este efeito será melhor discutido nas seções posteriores deste capítulo. Aparentemente, além da transformação em diamante, esta mudança pode possivelmente estar associada ao processo de recristalização do grafite.

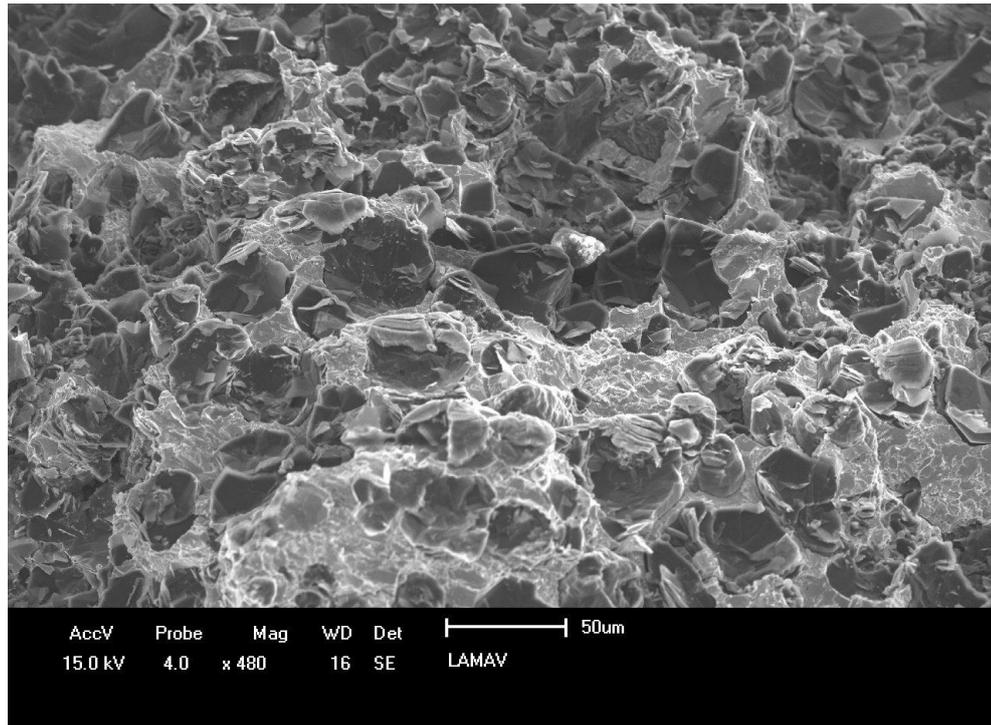


Figura 47.2: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 4% de magnésio.

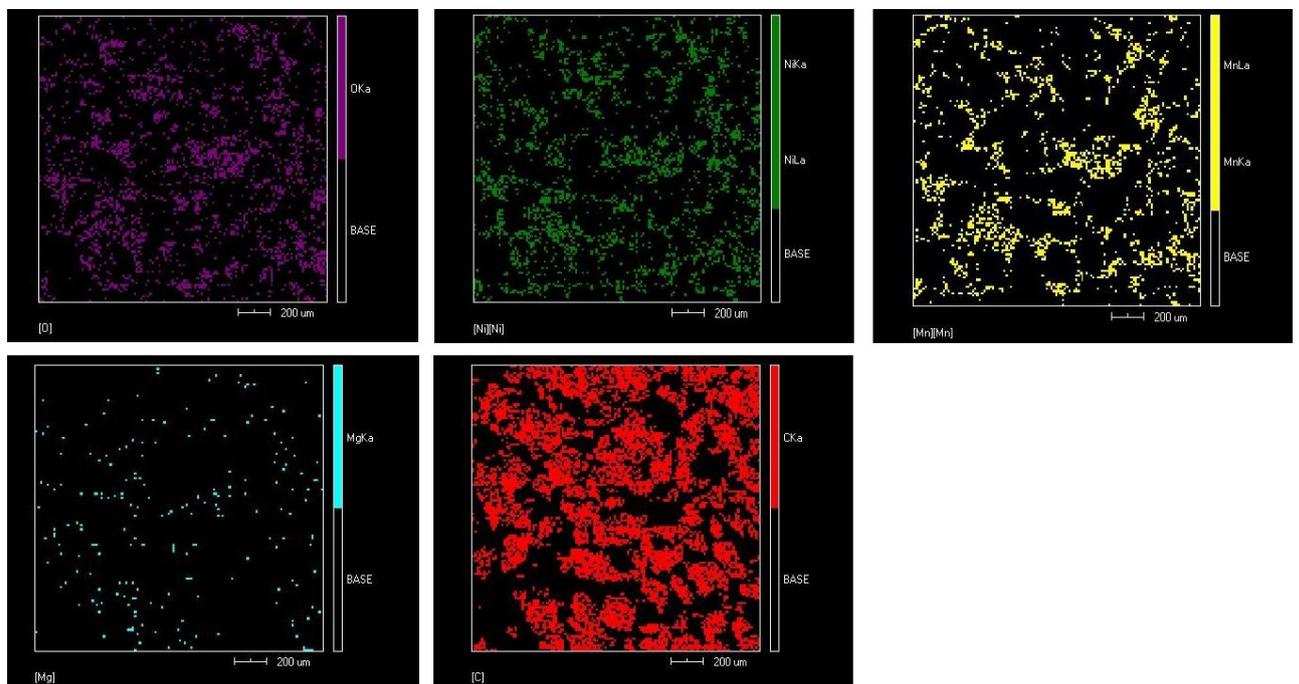


Figura 48: EDS da micrografia da região de fratura do aglomerado (Figura 47.2)

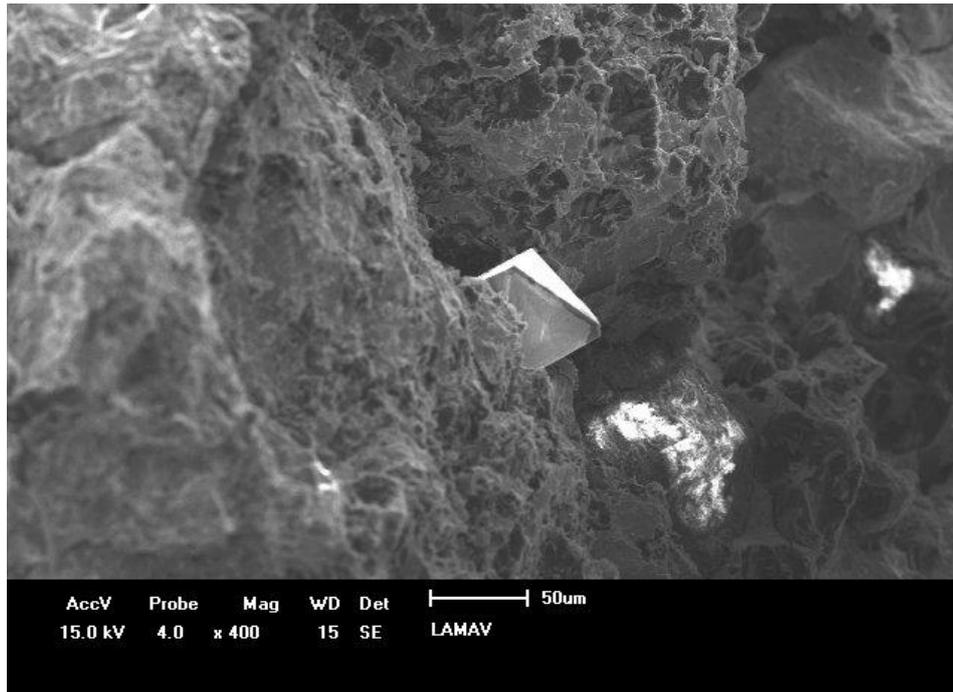


Figura 49: Micrografia do detalhe da superfície do cristal.

Na Figura 50 podem-se observar muitos cristais com tamanho inferior a 10 µm e aglomerados nas regiões próximas ao grafite recristalizado (Figura 51).

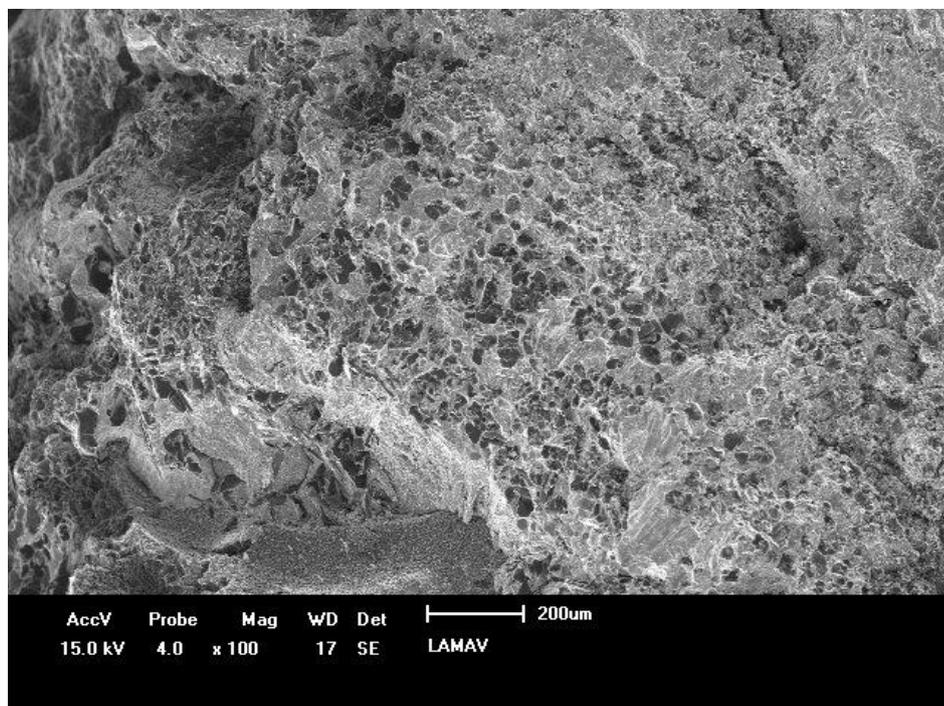


Figura 50: Micrografia da região de fratura do aglomerado obtido com adição de 5% de magnésio.

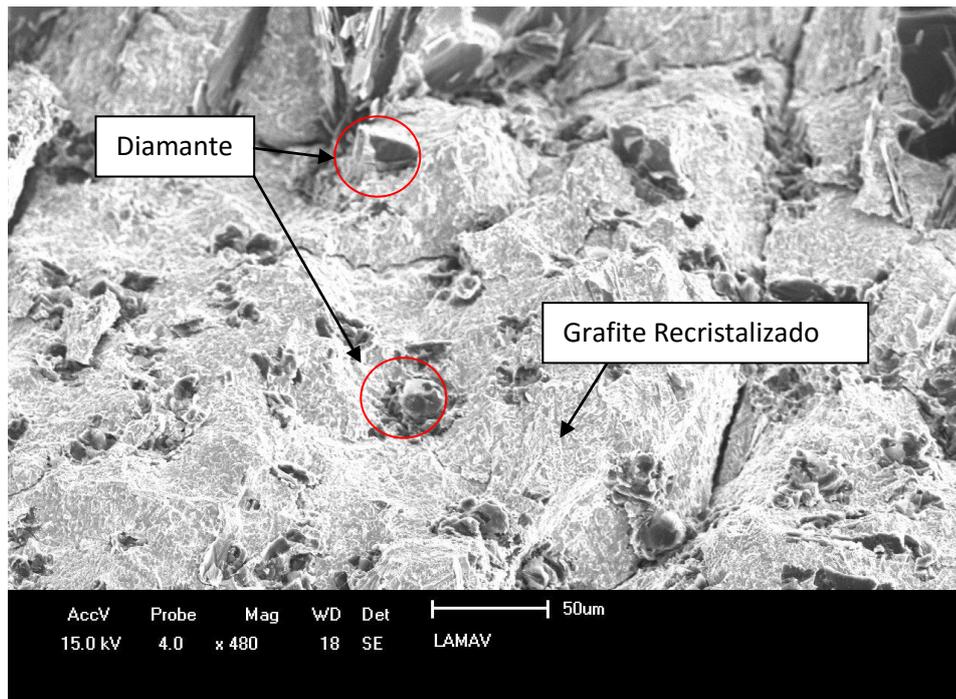
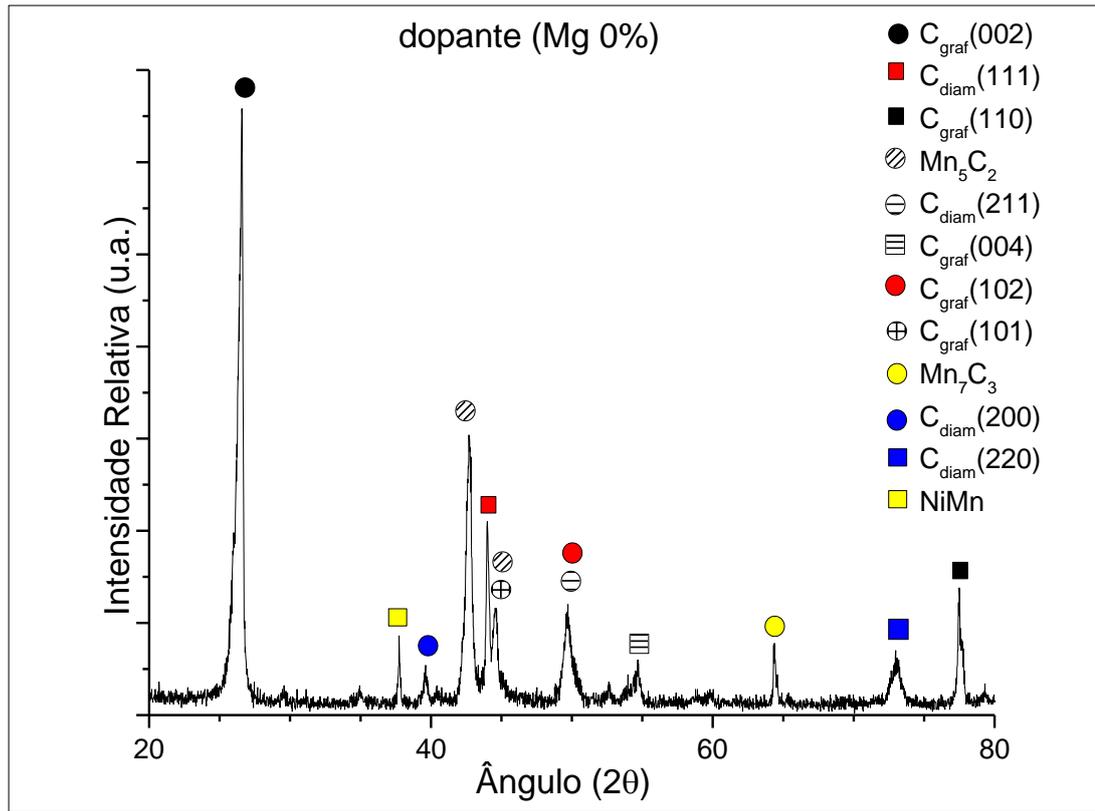


Figura 51: Micrografia do detalhe da região de fratura da amostra com adição 5% Mg.

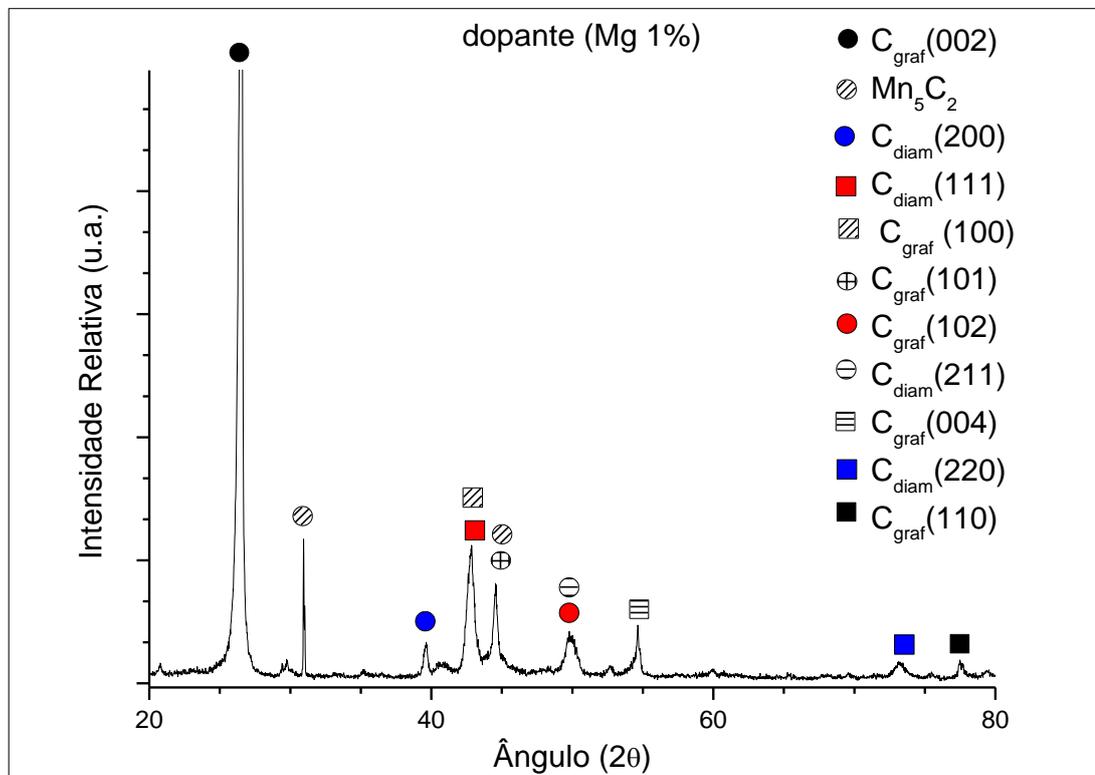
Isto, provavelmente, justifica o baixo rendimento do processo (Oliveira, 2010; Skury, 2001). A nucleação do diamante e o processo de recristalização são concorrentes e simultâneos. O que vai predominar irá depender das condições termodinâmicas e cinéticas do processo, cuja discussão foge ao escopo deste trabalho.

4.6 Avaliação de Raios X das Amostras

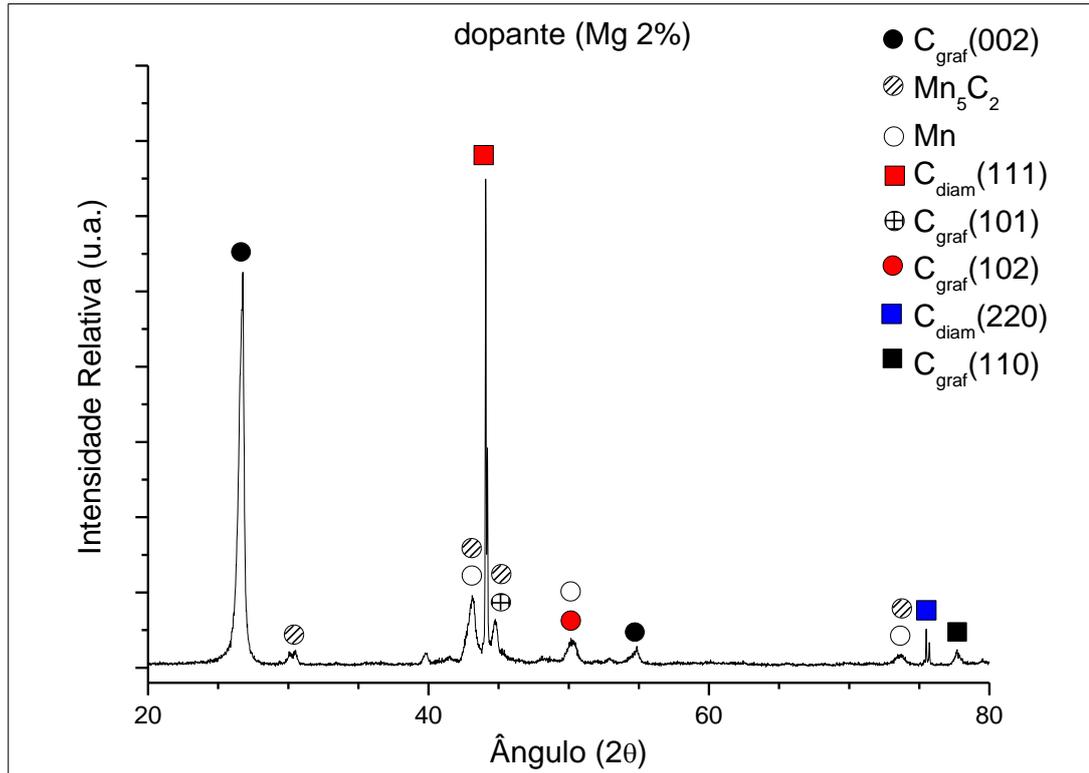
Os difratogramas obtidos para as amostras após a síntese de diamantes apresentaram resultados bastante próximos, ocorrendo variação apenas nas intensidades dos picos referentes à grafite e ao diamante. Na Figura 52 ((a) a (f)) estão ilustrados os difratogramas de cada amostra e na Figura 53 a comparação dos picos de acordo com a variação do magnésio.



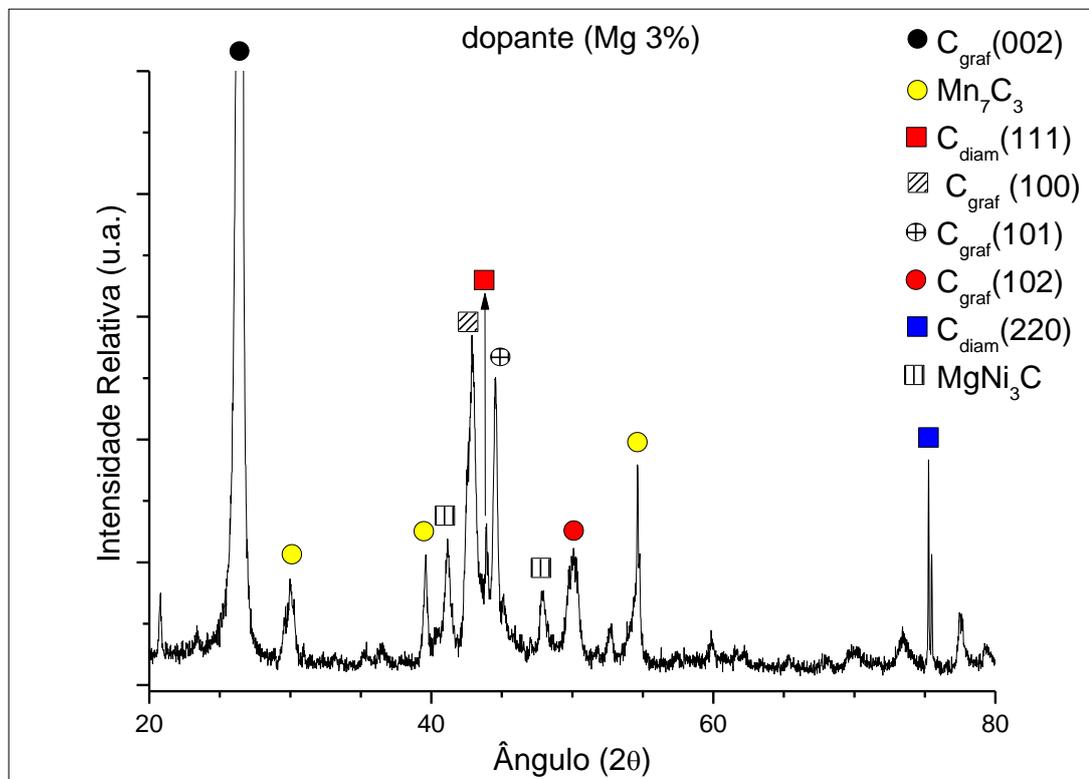
(a)



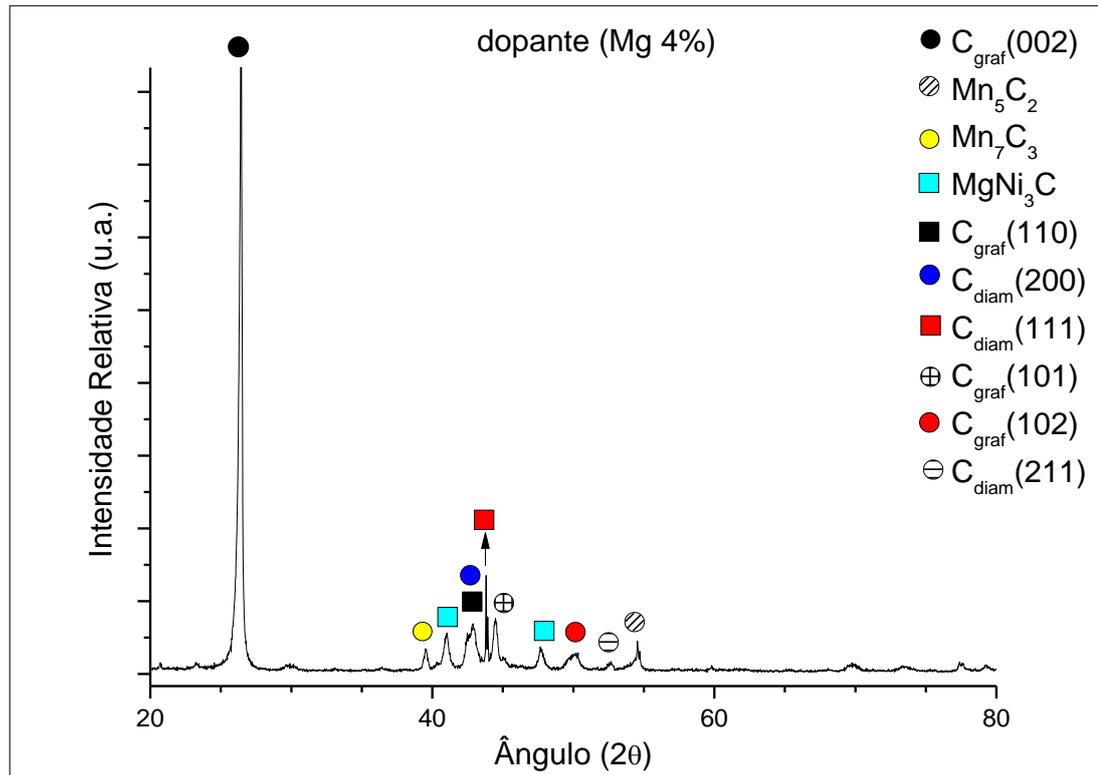
(b)



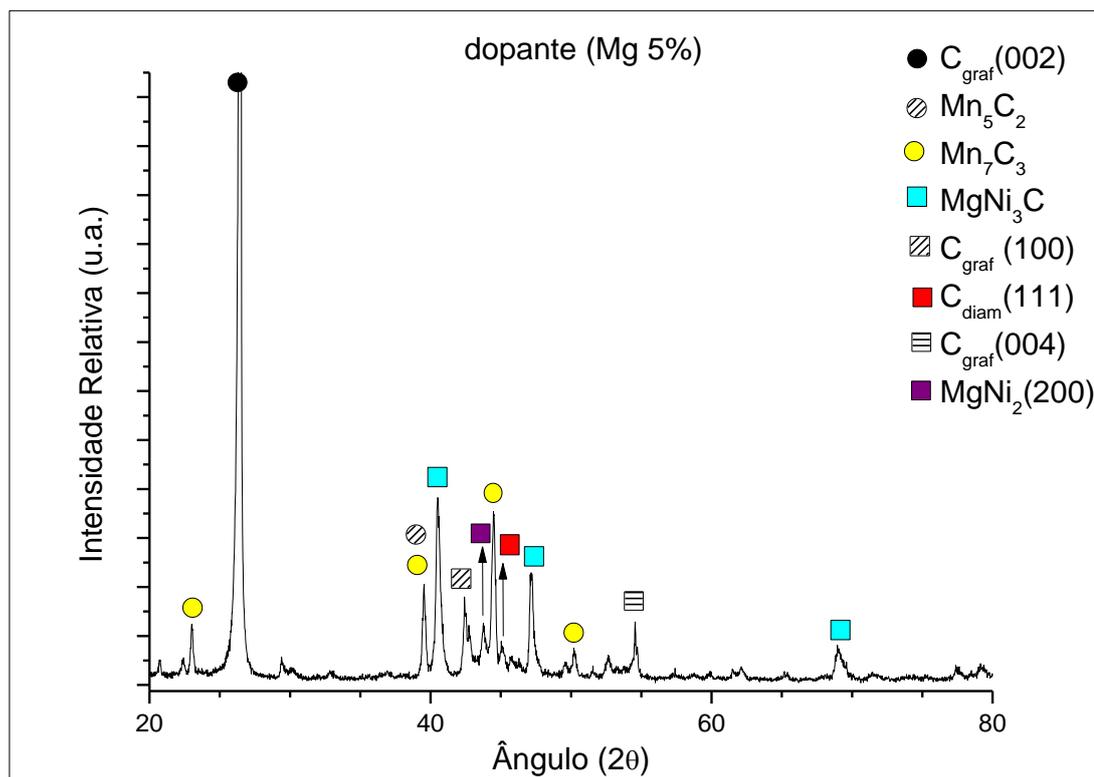
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 52: Difratogramas de raios X representativo das amostras após processo de síntese.

Além de diamante e grafite, a Figura 52(f) mostra a presença de Mn_5C_2 , Mn_7C_3 e $MgNi_3C$. A formação da fase de produção $MgNi_3C$, provavelmente, ocorreu após o processo de produção dos diamantes e com aumento da porcentagem do dopante. Na Figura 52(b) foi possível identificar um pico com maior intensidade para a amostra com 2% de Mg indicando maior produção de diamantes comparado a outras amostras.

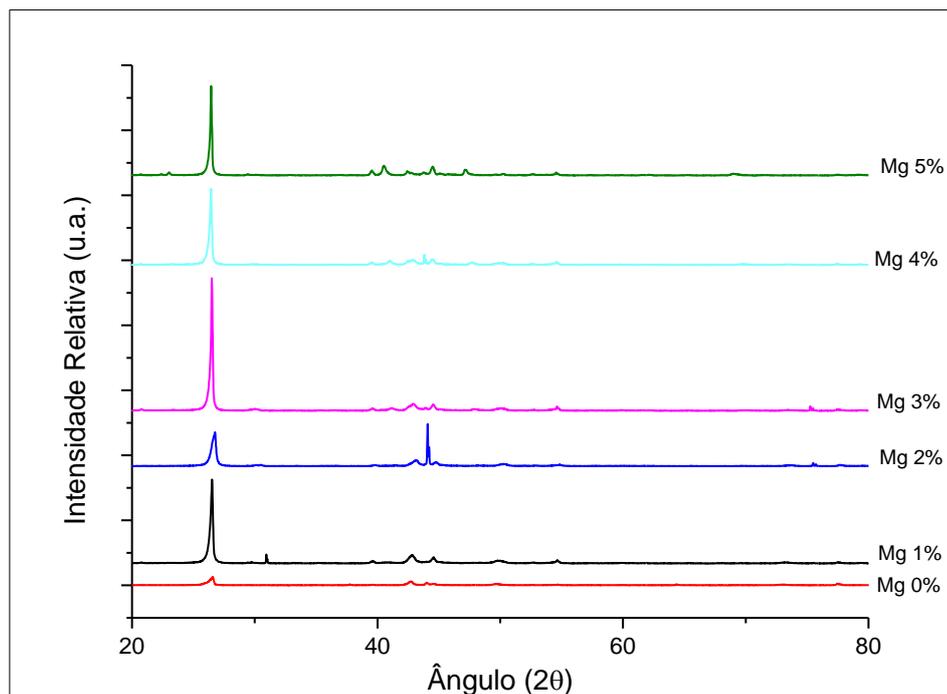


Figura 53: Comparação dos difratogramas dos raios X das amostras sintetizadas.

A Figura 53 reúne os difratogramas das seis amostras analisadas comparando os picos de maior intensidade do carbono grafite (002) e do diamante (111) nas concentrações de 0 a 5% de Mg.

A partir dos difratogramas obtidos, foi possível calcular, para cada amostra sob mesmos parâmetros de pressão e temperatura, o grau de transformação do grafite em diamante de acordo com o Item 3.4.5 da metodologia.

4.7 Avaliação da Produtividade

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados relativos à produtividade do processo para os diferentes teores de magnésio sintetizado na prensa 630 t. Conforme podem ser observados, os valores de menor produtividade foram promovidos para adições de 3 a 5% Mg, sendo o 3% de Mg responsável pela menor produtividade encontrada. O comportamento da mudança da produtividade pode ser bem visualizado na Figura 54.

Tabela 9: Grau de transformação do grafite em diamante e rendimento em função do teor de Mg na prensa 630 t.

Teor de Mg (%)	Produtividade (G _T)
0	44,07
1	17,12
2	42,85
3	1,26
4	4,32
5	1,62

Com uso de 1% de Mg houve uma queda brusca da produtividade em comparação com a produtividade sem adição de Mg, e com a adição de 2%. No entanto, o processo alcança o maior valor de produtividade com teor de 2%. O comportamento da mudança da produtividade pode ser bem visualizado na Figura 54.

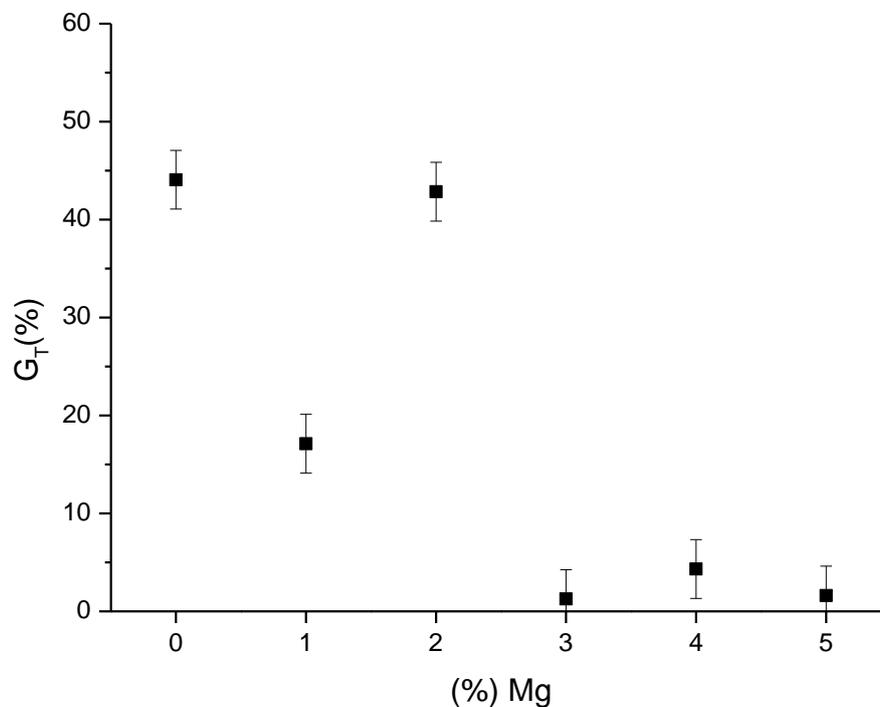


Figura 54: Avaliação da produtividade.

4.8 Morfologia dos Cristais após Purificação

A morfologia dos cristais foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os dados reportados na literatura (Skury, 2004; Medeiros, 2005; Bobrovnichii, 2007; Oliveira, 2010), 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, drusas e resinóides (cristais não facetados).

Na Figura 55, em maior aumento, podem ser vistos cristais sem adição de magnésio. Todos os cristais apresentam imperfeições nas faces. Os cristais se caracterizam por possuir superfícies irregulares. Foram identificados também cristais resinóides.

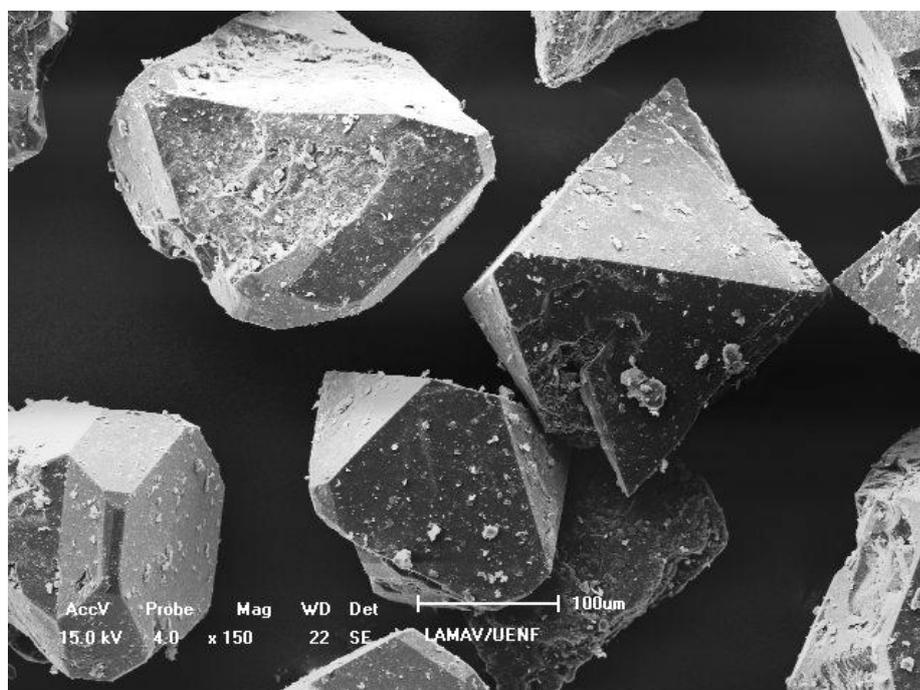


Figura 55.1: Morfologia dos cristais obtidos sem adição de Mg com cristais facetados.

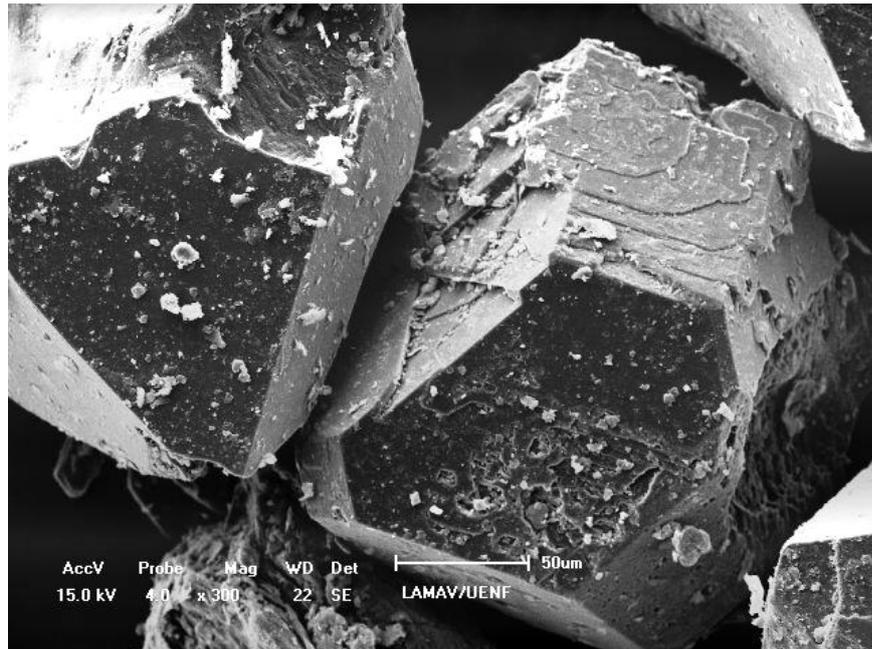


Figura 55.2: Morfologia dos cristais obtidos sem adição de Mg com detalhes da superfície dos cristais (aumento x 300).

Com adição de 1% de magnésio nota-se uma melhor morfologia dos cristais. As irregularidades dos cristais diminuíram significativamente. Comparando as imagens da Figura 55.2 com 56.2 é possível notar que as inclusões também diminuíram, como ilustra a Figura 56.

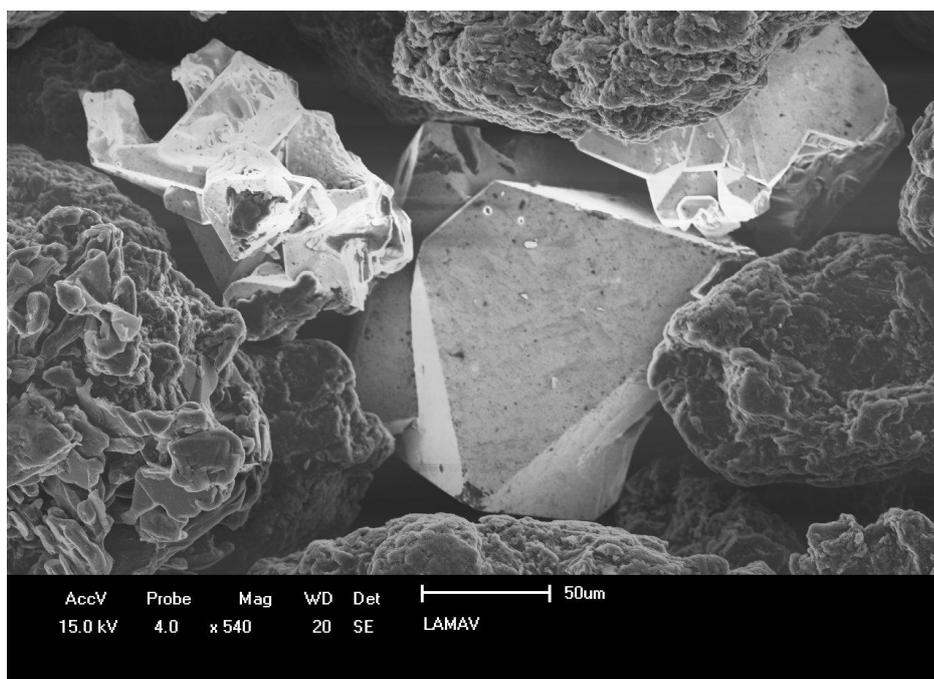


Figura 56.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de Mg com cristais octaédricos e drusas.

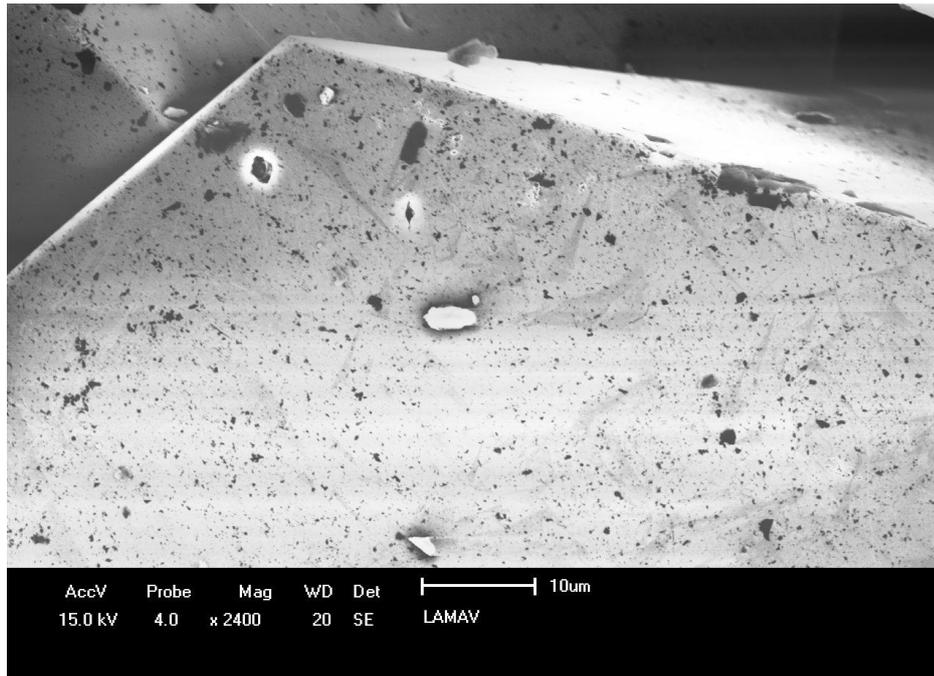


Figura 56.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 1% de Mg com detalhe da face de um cristal.

Com adição de 2% de magnésio promoveu a formação de cristais octaédricos, Figura 57.1. A quantidade de cristais resinoides diminuiu significativamente. As faces apresentam superfícies planas, porém, comparada à Figura 57.2 apresenta pequenas imperfeições.

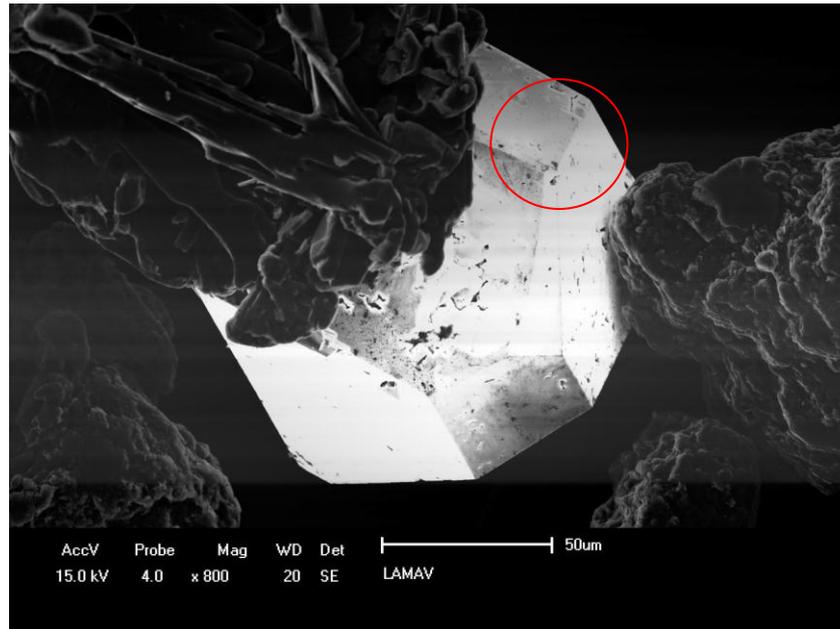


Figura 57.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de Mg cristais com morfologia cubo-octaédrica.

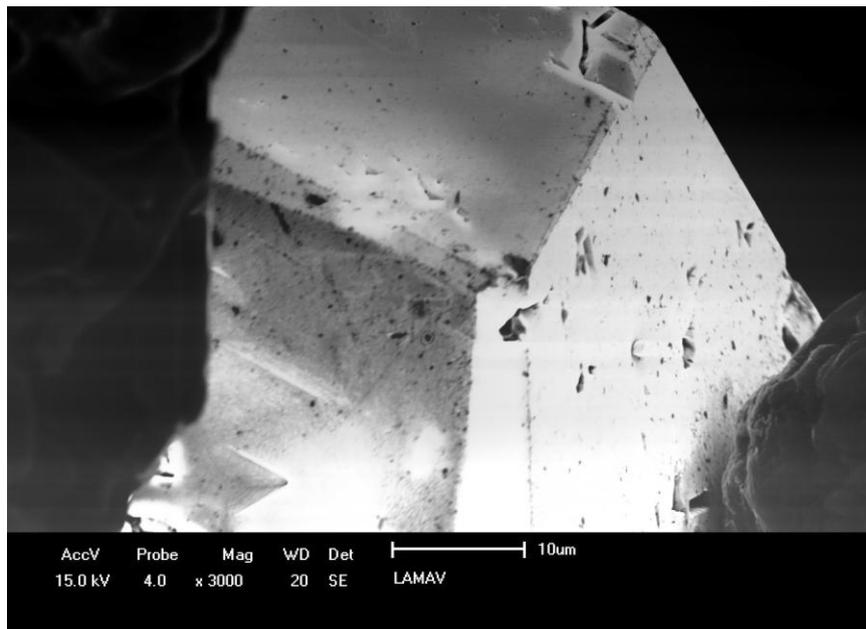


Figura 57.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 2% de Mg com detalhe da superfície de um cristal.

Para os cristais obtidos com adição de 3% de magnésio são caracterizados pela morfologia octaédrica, semelhante aos cristais com 1% de Mg. Uma característica marcante dos cristais é a presença de marcas de crescimento, como destacado na Figura 58.1 e 58.2, além do aumento de imperfeições.

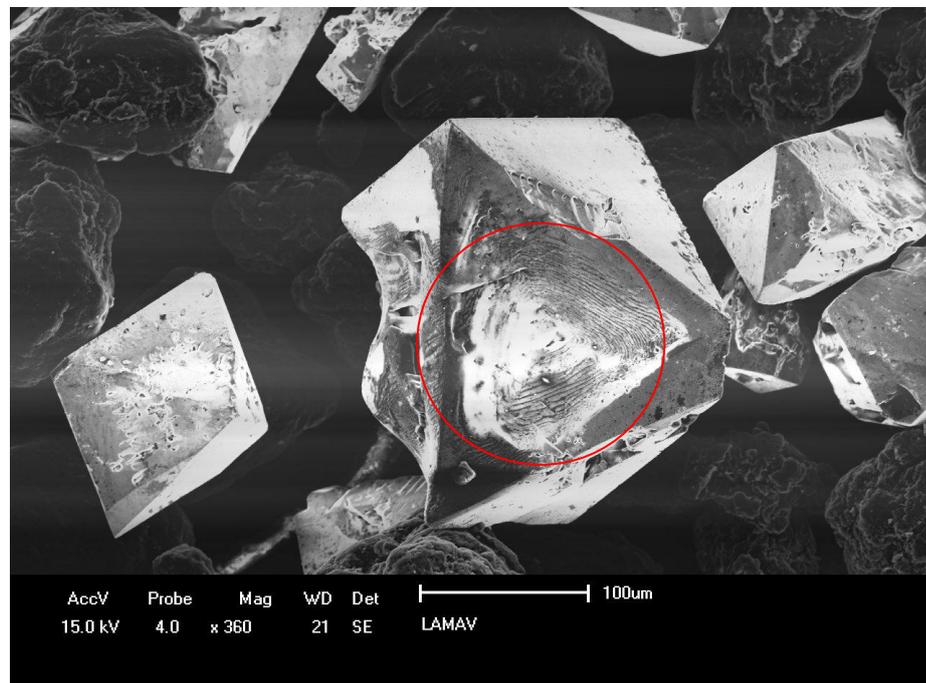


Figura 58.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de Mg cristais com morfologia octaédrica e resinoides.

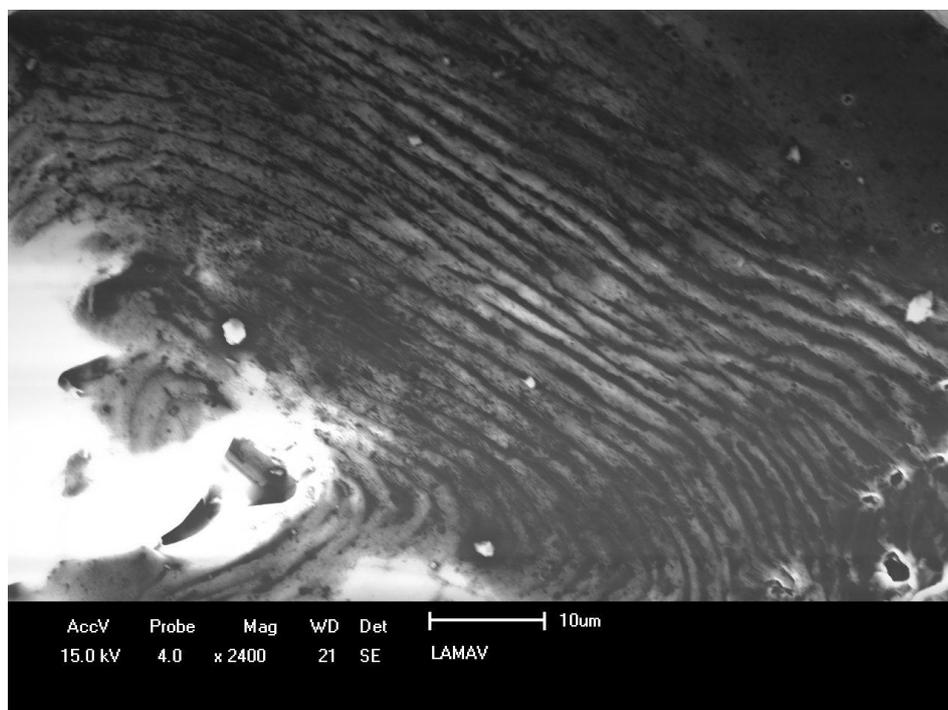


Figura 58.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 3% de Mg com detalhe do centro do cristal octaédrico.

A Figura 58.2 apresenta marcas de crescimento ilustrando as faces desse cristal, mostrando o crescimento de camadas planas, formando um relevo tipo octaédrico. Este comportamento está diretamente associado ao mecanismo de crescimento e a cinética do processo (Oliveira, 2010).

Com adição de 4% de magnésio foi registrado que a morfologia dos cristais é semelhante àquela exibida pelos cristais obtidos com 1% de Mg, Figura 56.

Na Figura 59.1 foi possível identificar cristais em forma de drusas.

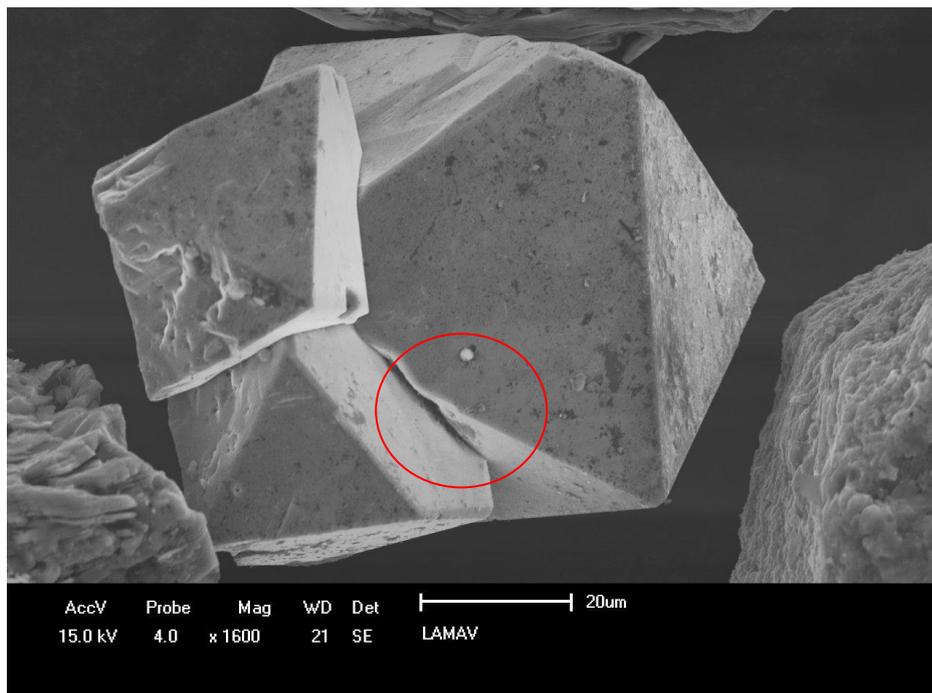


Figura 59.1: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de Mg cristais com morfologia octaédricos e drusas.

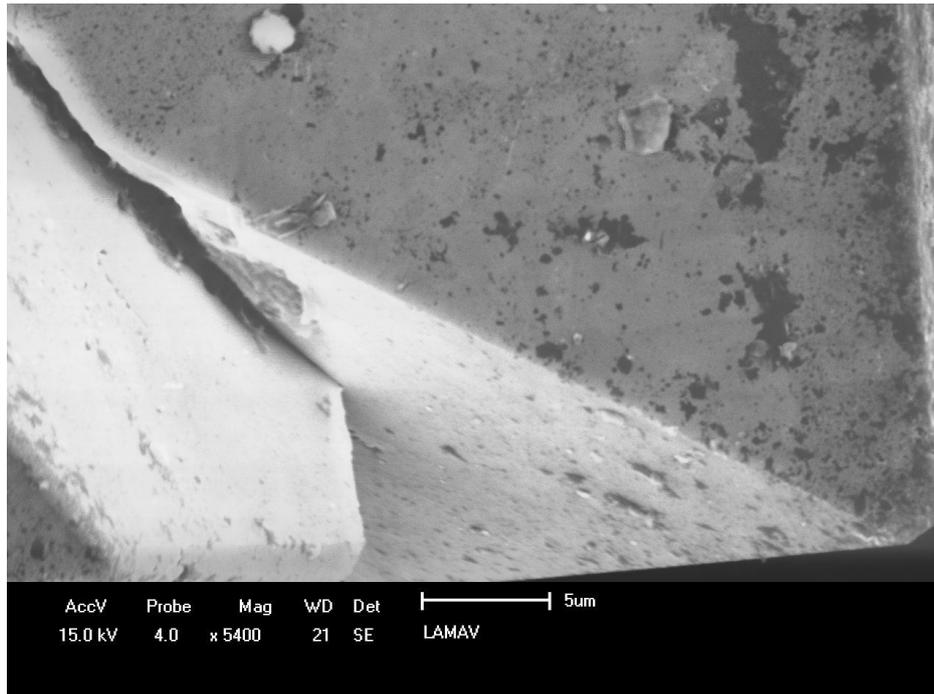


Figura 59.2: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 4% de Mg com detalhes da superfície do cristal.

A adição de 5% promoveu formação de drusas, Figura 60, com alta presença de cristais resinoide. Porém ainda são identificados cristais com morfologia resinoide.

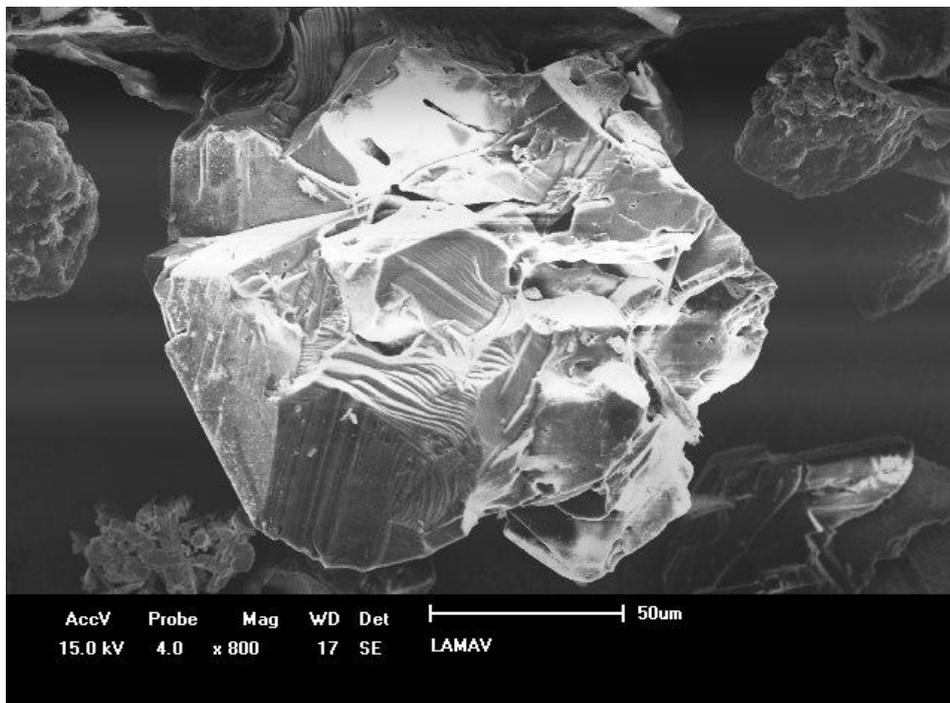


Figura 60: Morfologia dos cristais obtidos a partir da adição de 5% de Mg.

Segundo Oliveira (2010), dependendo da velocidade de crescimento das faces cúbicas, o formato do cristal pode variar de cubo ao octaedro. Ma (2012) demonstrou que o controle da temperatura e pressão altera a morfologia do cristal e que a forma mais estável em altas temperaturas é a octaédrica e para temperaturas mais baixas, a cúbica. Foi possível obter morfologia octaédricas com 1250 °C e 4,5 GPa.

Com o aumento do teor de magnésio, em relação aos cristais obtidos sem magnésio, houve a diminuição da produtividade. No entanto, a qualidade morfológica aumenta com o aumento do teor de magnésio até 2%.

Com a redução dos níveis de pressão e temperatura na presença do Mg no sistema Ni-Mn-C, na prensa 630 t, houve a predominância de morfologia cúbica na ausência de magnésio (Palyanov, 2015). Yamaoka *et al.* (1977) demonstraram 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).

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Neste trabalho que se trata da produção de diamantes dopados com magnésio utilizando o sistema Ni-Mn-C, foram obtidos resultados importantes que permitiram a conclusão que a presença de magnésio na zona de reação promove alterações significativas tanto sobre o rendimento do processo quanto à morfologia dos cristais.

1. Os resultados deste trabalho permitem concluir que foi possível obter microcristais de diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de Mg.
2. Os melhores resultados de produtividade com a utilização da liga Ni-Mn na síntese com adição de Mg, foi obtido com 2% sendo minimizada com 3%. Entre os teores de 3 e 5% não foram observadas diferenças significativas em relação a produtividade, e com 4% a produtividade sobe levemente mas atinge apenas a quarta parte da produtividade de 1% de Mg com morfologia dos cristais inferior.
3. Os resultados da microscopia eletrônica mostraram, que, a morfologia dos cristais de diamantes obtidos com o sistema Ni-Mn-C apresentou menor quantidade de defeitos na superfície para 1% de Mg e com aumento da porcentagem do dopante, houve inclusões. Para teor de 5% houve formação morfológica apenas de drusas.
4. Os diamantes sintetizados sob as condições deste trabalho foram caracterizados por apresentar cristais cúbicos e octaédricos, exceto para 5% de Mg, sendo a octaédrica a morfologia predominante.

5. O crescimento dos cristais foi efetivo e contínuo, apesar de ter tido interrupção durante o processo devido ao tempo de síntese cada ciclo, para a concentração de 3% de Mg, houve a dissolução do carbono na fusão metálica em todas as concentrações.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados do trabalho desenvolvido e, na compreensão do tema apresentado na presente dissertação, fica como sugestão para um próximo trabalho:

1. Investigar a influência do magnésio sobre outras propriedades dos cristais, tais como resistência mecânica e semicondutividade, confirmando a participação do magnésio na rede cristalina do diamante.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Andreev, A. V., (1997). Diamond formation wettability in a Mg-Cu-C system under high pressure and high temperature. *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 28-32.

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

Baranauskas, V. (2000). O Futuro Brilhante dos Diamantes Sintéticos – Física Aplicada. *Ciência Hoje*. Vol: 27. Nº 161.

Benea, I. C. e Griffin, S. (2003) Mechanical Strength e Fracture Characteristics of Micron Dimond. Paper published in *Dimond Technology*.

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

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

Bobrovnitchii, G. S. (1998) Introdução à Tecnologia Industrial da Produção de Materiais Superduros. LAMAV-CCT-UENF. pp. 2-4;26;44-58.

Burns, R. C., (1999). Science and technology of new diamond. KTK, Scientific Publishers, Tokyo.

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

Chong Qiwu. At past, now and future the catalytic material for artificial diamond [A]. Collected Works of Chinese Superhard Materials Development Strategy Forum [C] 1993. Shenzheng, 1993.41-49.

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

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

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

Field, J. E. (1979) *Strength and Fracture Properties of Diamond - The Properties of Diamond*. 2. ed. London: Academic Press, Cavendish Laboratory - University of Cambridge, Cambridge Capítulo 9 pp. 281-323 PCS.

Guimarães, L. M. (2013) “Estudo do processo síntese do nitreto cúbico de boro – cBN utilizando Mg como catalisador”. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes, pp. 5-23.

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

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

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

Liu, W. Q., Ma, H. A., Han, Q. G., Hu, M. H, Li, R., Zeng, M. H., Jia, X. P. (2009) The character of FeMn-1 powder catalyst and its influence on the synthesis of diamond. *Journal of Crystal Growth*, p. 3310-3313.

Liu, X. B., Ma, H. A., Zhang, M., Guo, W., Hu, M. H., Huang, G. F., LI, Y., Jia, X. P.(2011) Effects of zinco additve on the HPHT synthesis of dimond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. *Dimond and Related Materials*.

Liang, Z. Z, Jia,Zhu, P. W. Ma, H. A. *Diamond Relat. Mar.* 15 .(2006) p.10.

Litvin, Yu.A., Aldushin, K.A., Zharikov, V.A., 1999. Synthesis of diamond at 8.5 – 9.5 GPa in the system $K_2Ca(CO_3)_2-Na_2Ca(CO_3)_2-C$ corresponding to the composition of fluid-carbonatitic inclusions diamond from kimberlites. *Dokl. Earth Sci.* 367, 529–532.

Li, S. S., Jia, X., Zang, C. Y., Tian, Y. , Zhang, Y. f., Xia, *et al.* (2008) Effects of I and Effets of Al and Ti/Cu on synthesis of Type-IIa Diamond crystals in Ni₇₀ Mn₂₅ Co₅ - Cat system at HPHT. *V.* 25, n. 10.

Litvin, Yu.A., Aldushin, K.A., Zharikov, V.A., 1999. Synthesis of diamond at 8.5 – 9.5 GPa in the system $K_2Ca(CO_3)_2-Na_2Ca(CO_3)_2-C$ corresponding to the composition of fluid-carbonatitic inclusions diamond from kimberlites. *Dokl. Earth Sci.* 367, 529–532.

LEE, J.D.. Química inorgânica não tão concisa. 4 ed. EEB, 1996.

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.

Ma, H., Hu, m., Jia, X., Yan, B., Li, Y., Zhu, C.. (2012). Understanding of the shape-controlled synthesis of strip shape diamond under high pressure and high temperature conditions. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 30. pp. 85–90

Miller S. G., Bauer J. L., Maryanski M. J., Heimann P. J., Barlow J. P., Gosau J. M., Allred R. E.. (2010). Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, 1120-1125.

Moore, A. W., (1985). “Diamond Morphology”. *Industrial Diamond Review*, Vol. 45, pp 67-71.

Monteiro, S. N., Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Rangel, J. J. A., *Relação entre Morfologia de Defeitos Cristalinos dos Diamantes Sintéticos e a sua Resistência Mecânica. Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.4, n.3, p. 63-68, jan.-mar. 2008

Muncke, G. (1979) *Physics of Diamond Growth. - The Properties of Diamond* . 2.ed. London: Academic Press, Capítulo 15 pp. 473 - 99 .

Nascimento, E.A. *Síntese do nitreto cúbico de boro no sistema nitreto hexagonal de boro-magnésio*. 2003. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF. Campos dos Goytacazes.

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

Oliveira, S. S. S. (2010) Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro –UENF, Campos dos Goytacazes, 74-103; 165p.

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

Palyanov, Y. N.; Kupriyanov, I. N.; Borzdova, Y. M. and Batalevaa, Y. V.. High-pressure synthesis and characterization of diamond from an Mg–Si–C system. CrystEngComm, 2015, n.17, pp. 7323-7331.

Ramalho, A. M. (2003) Cápsulas Deformáveis Utilizadas Nos Processos De Síntese/ Sinterização Dos Materiais Superduros, Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia e Ciência dos materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Campos dos Goytacazes, pp. 7 – 40.

Rodrigues, Q. F. S. F.(2011). Estudo do processo de síntese de diamantes utilizando o sistema Ni - Mn - C com adição de ferro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes.

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

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

Sideris, A. J. (2013). Obtenção de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas utilizando ligas Mg-Ni como catalisadores-solventes. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense –UENF, Campos dos Goytacazes.

Sampaio, J. A.; Andrade, M. C.; Dutra, A. J. B.; Penna, M. T. M., Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia: Usos e Especificações Parte 2 – Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. (2008).Cap 28, pp. 2-6.

Silva, C. C., Revestimentos de liga de níquel depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio - aspectos operacionais e metalúrgicos.2010. 325 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

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

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

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

Shulzhenko, A. A., Novikov, N. V., Chipenko, G. V., (1988). Peculiarities of diamond synthesis in the system growth containing Zn e Mg. *J. Superhard Materials*, vol. 3, p. 10.

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

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

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., Estudo dos Parâmetros do Processo de Formação dos Diamantes e Elaboração de Procedimento Experimental para a sua Produção a partir de Grafites Nacionais no Sistema Ni-Mn-C. Tese Doutorado em Ciências em Engenharia e Ciência dos materiais), Campos dos Goytacazes – RJ, 2001. Universidade Estadual do Norte Fluminense, pp.9.

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

Tonkov, V. Yu., (1988). Transformações físicas de compostos sob alta pressão. Metalurgia, Moscou (em russo).

Turkevich, V. Z. (2002). "Phase diagrams and synthesis of diamond." *International Journal Pressure Reserch*.

Turkevich, V. Z., Kulik, O. G., (1995). Phase Structures and Morphologies of diamond single crystal / metal film interface formed Ni-Mn-C system. *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR*, nº 2, pp. 161-164.

Veprek, S. "The Search for Novel, Superhard Material", *Vacuum Science Technology*, (1999) A 17(5), pp. 2401-2420.

Wedlake, R. J., (1979). *Technology of Diamond Growth. - The Properties of Diamond* 2.ed.London: Academic Press, Capítulo 16 pp. 501-35.

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.

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

Wei, H., Xiao Peng, J., Hong Sheng, et al., (2009). Effects of Ti additive on HPHT diamond synthesis in Fe-Ni-C system, n. 54 p. 2978-2981.

Wentorf, R. H. (1971) Diamond growth rates. *The Journal of Physical Chemistry*, v.75, n. 72, p. 1833-1837.

Wentorf, R.H. (1965) *Advances In Chemical Physics. Diamond Synthesis*, v. 4, p. 25-207.

Xiao, H. Y, HongAn. M, Yu, T. (2010) .Effects of carbon diffusing field in alloy solvent on the growth of tower-shape diamond simple crystal, v. 55, n. 1. 7-10.

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

Yin, L. W., Li, M. S., Sun, D. S., Hao, Z. Y. et al., "Defect formation in diamond single crystals grown from the Fe-Ni-C system at high temperature and high pressure". *Materials Research Bulletin*, volume 36, Issues 13-14, 1 November 2001. Pages 2283-2288.

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

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