

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DIRETOS E
INDIRETOS SOBRE A PRODUTIVIDADE DO PROCESSO DE
SÍNTESE DE DIAMANTES USANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO
DESENVOLVIDO

WILLIAM DA SILVA VIANNA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO - 2006

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS
SOBRE A PRODUTIVIDADE DO PROCESSO DE SÍNTESE DE
DIAMANTES USANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO DESENVOLVIDO

WILLIAM DA SILVA VIANNA

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

ORIENTADOR: PROF. GUEROLD S. BOBROVNITCHII – PH.D

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO - 2006

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS
SOBRE A PRODUTIVIDADE DO PROCESSO DE SÍNTESE DE
DIAMANTES USANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO DESENVOLVIDO**

WILLIAM DA SILVA VIANNA

Tese de doutorado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 12 de dezembro de 2006

Comissão Examinadora:

Prof^a. Naira Maria Balzaretto – D.Sc. – Inst. Física/UFRGS

Prof^a. Ana Lúcia D. Skury – D.Sc. – LAMAV/CCT/UENF

Prof. Sergio Neves Monteiro – Ph.D. – LAMAV/CCT/UENF

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

AO AMIGO PROF. GUEROLD S. BOBROVINTCHII.

AGRADECIMENTOS

A FAPERJ pelo apoio financeiro, sem o qual seria impossível concluir este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Guerold S. Bobrovintchii, que com toda sua sabedoria e experiência soube conduzir, incentivar e criticar para que este trabalho fosse concluído. Também pela demonstração de vida, esperança, força interior e profissionalismo, que em muitos momentos serviu-me de espelho para que prosseguisse nesta jornada.

Ao pessoal da T & T, em especial ao Daniel e Leonardo Tavares.

Aos membros da banca que permitiram enriquecer este trabalho.

A Fabiana Pessôa Vianna pelos momentos de compreensão e paz que permitiram concluir este trabalho.

A Prof^a. Ana Lúcia, pela amizade, purificação e momentos de reflexão.

Ao D.Sc. Alan Monteiro, responsável técnico das prensas do laboratório Superduros, pela amizade e sugestões.

A todos os professores do LAMAV pelos conhecimentos adquiridos nas suas aulas.

Ao Prof. Sila do CEFET, pelo empréstimo de medidores e presteza.

A todos amigos do CEFET, principalmente Leandro, Eugênio, Sérgio Galito e Rogério Atem que nos momentos de minha ausência souberam compreender.

A todos os amigos que de forma positiva me ajudaram a concretizar este trabalho.

Por último, mas não menos importante, aos meus pais Nely e Jonathas (em memória), por minha existência, por sempre estarem comigo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

RESUMO

ABSTRACT

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.2	JUSTIFICATIVA	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	BREVE HISTÓRICO.....	3
2.2	DESCRIÇÃO GERAL DAS TECNOLOGIAS ENVOLVIDAS COM A PRODUÇÃO EM MASSA DE DIAMANTES SINTÉTICOS:	7
2.2.1	<i>Tipos de dispositivos utilizados para produção de diamantes</i>	<i>7</i>
2.2.2	<i>Volume da câmara de compressão do DAP</i>	<i>8</i>
2.2.3	<i>Prensas hidráulicas e seus comandos</i>	<i>10</i>
2.2.4	<i>Condições de geração da alta pressão e alta temperatura</i>	<i>11</i>
2.2.5	<i>Características dos materiais da cápsula deformável e gaxeta</i>	<i>11</i>
2.2.6	<i>Características do grafite.....</i>	<i>12</i>
2.2.7	<i>Características do metal/liga solvente/catalisador.....</i>	<i>12</i>
2.2.8	<i>Parâmetros utilizados tais como: pressão, temperatura e tempo.</i>	<i>12</i>
2.2.9	<i>Diagrama de fase do carbono</i>	<i>13</i>
2.2.10	<i>Parâmetros de síntese no sistema Ni-Mn-C</i>	<i>14</i>
2.3	TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DO DIAMANTE SINTÉTICO EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES ESTÁTICAS NO SISTEMA NI-MN-C.....	16
2.3.1	<i>Apresentação geral.....</i>	<i>16</i>
2.3.2	<i>Particularidades da Utilização do DAP Tipo Bigorna</i>	<i>19</i>
2.4	MÉTODOS E TÉCNICAS PARA EFETIVAR A SÍNTESE DE DIAMANTES:.....	24
2.4.1	<i>Calibração da pressão e temperatura</i>	<i>24</i>
2.4.1.1	<i>Calibração de P_2 em função da pressão hidráulica.....</i>	<i>25</i>
2.4.1.2	<i>Calibração de P_2 em função da altura da gaxeta</i>	<i>26</i>
2.4.1.3	<i>Curva de calibração da temperatura</i>	<i>28</i>
2.4.2	<i>Falhas durante o processo de síntese de diamantes.....</i>	<i>28</i>
2.4.2.1	<i>Ejeção rápida em forma de estouro</i>	<i>29</i>
2.4.2.2	<i>Curto circuito</i>	<i>30</i>
2.4.2.3	<i>Eletro erosão não controlada</i>	<i>30</i>
2.4.3	<i>Reprodutibilidade do processo de síntese de diamantes</i>	<i>32</i>
2.4.4	<i>Particularidades de formação da altura crítica da gaxeta</i>	<i>32</i>
2.4.5	<i>Diagramas de controle da P e T do processo de síntese.....</i>	<i>36</i>
2.4.6	<i>Sistema de comando, controle e monitoração do processo de síntese.....</i>	<i>41</i>
2.4.7	<i>Morfologia dos cristais diamante a partir dos parâmetros da síntese.....</i>	<i>43</i>
2.5	COMENTÁRIOS SOBRE REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA.....	44
3	METODOLOGIA DO TRABALHO	47
3.1	METODOLOGIA PARA DESENVOLVIMENTO DA NOVA AUTOMAÇÃO DA PRENSA DE 2500 TONELADAS	47
3.1.1	<i>Considerações a respeito da prensa de 2500 Ton.....</i>	<i>48</i>
3.1.2	<i>Propostas de diagramas para manutenção de P e T.....</i>	<i>50</i>
3.1.3	<i>Proposta do macro algoritmo de funcionamento da prensa</i>	<i>54</i>
3.1.4	<i>Projeto de automação da prensa de 2500 ton.....</i>	<i>57</i>

3.1.4.1	<i>Materiais, instrumentos, acessórios e softwares</i>	58
3.1.4.2	<i>Medição dos parâmetros diretos e indiretos</i>	59
3.1.4.3	<i>Determinação das características e requisitos do sistema de automação</i>	60
3.1.5	<i>Especificação dos requisitos de segurança</i>	61
3.1.6	<i>Execução do projeto de automação</i>	63
3.1.7	<i>Testes de funcionamento do novo sistema de automação</i>	64
3.1.8	<i>Atividades para desenvolvimento do projeto de modernização</i>	64
3.2	METODOLOGIA PARA ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE SÍNTESE	65
3.2.1	<i>Materiais</i>	66
3.2.2	<i>Equipamentos e acessórios</i>	66
3.2.3	<i>Procedimento para obtenção de cápsula, liga solvente/catalisadora e grafite</i>	67
3.2.4	<i>Procedimento para calibração da indicação de altura crítica</i>	68
3.2.5	<i>Procedimento para calibração da pressão na câmara de compressão do DAP</i>	70
3.2.5.1	<i>Montagem dos metais sensores Bi e PbSe</i>	71
3.2.5.2	<i>Registro da resistência elétrica dos metais sensores</i>	71
3.2.5.3	<i>Construção da curva de calibração da pressão P_2 em função da pressão P_1</i>	72
3.2.5.4	<i>Determinação da curva de compressão da cápsula deformável</i>	72
3.2.5.5	<i>Construção da curva de calibração da pressão P_2 em função da altura da gaxeta</i>	72
3.2.6	<i>Procedimento para calibração da temperatura na câmara de compressão do DAP</i>	73
3.2.6.1	<i>Montagem do Termopar na Cápsula</i>	73
3.2.6.2	<i>Registro da Temperatura</i>	74
3.2.6.3	<i>Construção da curva de calibração da temperatura</i>	75
3.2.7	<i>Procedimento para determinar a influência da vazão de refrigeração sobre a temperatura na câmara de compressão</i>	75
3.2.8	<i>Procedimento para determinar a influência da temperatura sobre a altura crítica da cápsula deformada</i>	76
3.2.9	<i>Procedimento para purificar as amostras</i>	76
3.2.10	<i>Procedimentos para otimizar os parâmetros diretos e alguns indiretos</i>	78
3.2.10.1	<i>Procedimento para otimizar os parâmetros P e T da síntese de diamantes</i>	78
3.2.10.2	<i>Procedimento para otimizar peso e altura inicial da cápsula</i>	79
3.2.10.3	<i>Procedimento para otimizar a temperatura inicial do DAP sobre a produtividade</i>	80
3.2.10.4	<i>Procedimento para determinar a influência do processo com e sem controle de corrente sobre a produtividade da síntese</i>	81
3.2.10.5	<i>Procedimento para avaliar a dinâmica do controle de pressão em função da produtividade</i>	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	RESULTADOS DO PROJETO DE AUTOMAÇÃO	81
4.1.1	<i>Particularidades da instalação dos medidores dos parâmetros diretos e indiretos</i>	82
4.1.2	<i>Particularidades da instalação e funcionamento das unidades do novo sistema de comando e controle</i>	86
4.1.3	<i>Segurança com bloqueios, intertravamentos e avisos</i>	91
4.1.4	<i>Aspectos relevantes dos programas de comando e controle</i>	93
4.1.5	<i>Seleção e parametrização dos diagramas de manutenção de P e T para execução do processo de síntese</i>	95
4.1.6	<i>Sistema de registro e controle durante o processo de síntese de diamantes</i>	97
4.2	RESULTADOS DO ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES EM PÓ UTILIZANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO DESENVOLVIDO	98
4.2.1	<i>Calibração da pressão P_2 na câmara de compressão do DAP</i>	98
4.2.1.1	<i>Curva de calibração da altura crítica da gaxeta da cápsula deformada em função da pressão P_1</i>	98
4.2.1.2	<i>Curvas de calibração da pressão na câmara de compressão do DAP</i>	101
4.2.2	<i>Calibração da temperatura na câmara de compressão do DAP</i>	105
4.2.2.1	<i>Curva de calibração da temperatura na câmara de compressão do DAP</i>	105
4.2.3	<i>Influência da vazão de refrigeração sobre o aquecimento da célula reativa</i>	109
4.2.4	<i>Curva de compressão da cápsula deformável</i>	111
4.2.5	<i>Avaliação da altura da cápsula em função do aumento da temperatura</i>	112

4.2.6	<i>Otimização dos parâmetros de síntese</i>	113
4.2.6.1	<i>Otimização dos parâmetros corrente e pressão P_1 da síntese de diamantes</i>	113
4.2.6.2	<i>Otimização da massa e altura inicial da cápsula montada</i>	115
4.2.6.3	<i>Otimização da temperatura inicial do DAP</i>	116
4.2.6.4	<i>Avaliação da produtividade considerando os parâmetros diretos e indiretos durante a síntese com e sem controle de corrente</i>	118
4.2.6.5	<i>Avaliação dos parâmetros diretos e indiretos para processos de síntese com corrente elétrica controlada e produtividade alta e baixa</i>	122
4.2.6.6	<i>Avaliação da dinâmica do controle de pressão em função da produtividade</i>	127
4.2.6.7	<i>Comportamento da h_c em função da produtividade</i>	132
4.2.6.8	<i>Diagrama D de manutenção de P e T</i>	134
4.2.6.9	<i>Eletro erosão, estouros e curto-circuito versus produtividade</i>	135
4.2.7	<i>Análise morfológica e granulométrica dos diamantes</i>	136
5	CONCLUSÕES:	141
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquemas dos dispositivos de alta pressão. (a) do tipo Belt. (b) tipo multipistões (Bundy, 1977, Hall, 1976).....	7
Figura 2 – Esquema do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade (Vereschagin <i>et al.</i> , 1974).8	
Figura 3 - Imagem de prensa e painel de comando (A) fabricados pela Asea e detalhe da programação realizada por cartão (B).....	11
Figura 4 - Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante obtidas a partir dos principais dados reportados na literatura (Bundy, 1995, Kennedy e Kennedy, 1976, Strong e Chrenko, 1971, Strong e Henneman, 1967). 14	
Figura 5 - Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais para síntese de diamantes encontrados na literatura (Skury, 2001).....	15
Figura 6 – Fluxograma simplificado da tecnologia em geral de produção de diamantes sob altas pressões estáticas no sistema Ni-Mn-C.....	18
Figura 7 - DAP tipo bigorna com concavidade e cápsula antes (a) e durante compressão (b).	20
Figura 8 – Distribuição axial da pressão na superfície de trabalho da bigorna (Ø 20 mm) do DAP (Prikhna, <i>et al.</i> , 1975).....	21
Figura 9 – Distribuição do campo de temperaturas para o aquecimento direto. (Samoylovitch, <i>et al.</i> , 1987)	22
Figura 10 - Perfil do gradiente de temperatura para aquecimento direto e camadas alternadas. Dimensões: diâmetro 10 mm ; altura = 3,4 mm. Tempo = 11,93 min (Abreu, 2001).	22
Figura 11 – Distribuição da concentração de diamantes (A - %), pressão (B – GPa linha contínua) e temperatura (B - °C linha tracejada) na célula reativa para diferentes tempo (Levitas, <i>et al.</i> 1989, Novikov, <i>et al.</i> , 1983).	23
Figura 12 – Relação entre a pressão da célula e a altura da gaxeta (Potemkin, <i>et al.</i> , 1998).	27
Figura 13 - Cone de proteção fundido por eletro erosão (Abreu, 2001).....	31
Figura 14 - Exemplos típicos de deslocamentos da bigorna durante a síntese de diamante (Fukunaga, <i>et al.</i> , 1999).....	33
Figura 15 - Variação da pressão na câmara de compressão e altura de gaxeta no período de aquecimento com pressão P_1 constante (Potemkin, 1998).....	34
Figura 16 - Diagrama de compressão da cápsula deformável $h_2=f(P_1)$ (Vinogradov, 1987).....	35
Figura 17 - Diagrama da pressão e temperatura para síntese de diamantes (Wakatsuki, 1998).	37
Figura 18 – Intervalo da pressão de nucleação de diamantes versus tempo de tratamento t_1 (Wakatsuki, 1998). 37	
Figura 19 – Diagrama dos parâmetros de síntese durante o processo. 1 – Diagrama simples. 2 – Diagrama complexa (Pink, 1987).....	38
Figura 20 – Diagrama de manutenção dos parâmetros do processo de síntese (Vianna, 2001).	40
Figura 21 - Esquema prensa hidráulica (Máquina Kamata Cia., Saitama, Japão) com DAP tipo Flat-Belt (Fukunaga, <i>et al.</i> , 1999).....	42
Figura 22 - Esquema de sistema de aquisição de dados (Borimsky, <i>et al.</i> , 2003).	42
Figura 23 – Alteração da morfologia de mono cristais de diamante crescidos com solvente/catalisador Ni-5%Ti a 6 GPa. Temperaturas: (a) 1414°C, (b) 1457°C, (c) 1516°C, e (d) 1533°C (Fukunaga, <i>et al.</i> , 1999).....	43
Figura 24 – Prensa hidráulica para a produção de materiais superduros com força de 2500 ton. 1 – Prensa; 2 – DAP; 3 – Mecanismo de carregamento; 4 – Painel de comando local; 5 – Bomba hidráulica auxiliar; 6 – Unidade hidráulica (2 bombas); 7 - Multiplicador de pressão; 8 – Cápsula deformável.....	48
Figura 25 – Diagramas A de manutenção de P e T.	51
Figura 26 - Diagramas B de manutenção de P e T.	52
Figura 27 - Diagramas C de manutenção de P e T.	53
Figura 28 - Diagramas D de manutenção de P e T.	54
Figura 29 - Esquema de funcionamento da malha de controle de aquecimento.	55
Figura 30 – Fluxograma do algoritmo de seleção de diagrama, DAP e velocidade de aumento da pressão.	56
Figura 31 - Cápsula de alumínio fabricada para calibração da altura crítica: A – desenho; B – cápsula montada com mistura reativa e tampas.	70
Figura 32 - Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.	73
Figura 33 - Termopar tipo K de isolamento mineral (MgO) utilizado na calibração de temperatura.	74
Figura 34 - Imagem da bigorna com canal usinado para calibração de temperatura.	74
Figura 35 - Planejamento para determinar a curva de nível da produtividade em função dos parâmetros pressão e temperatura (cinco repetições no ponto central).	79
Figura 36 - Planejamento para determinar a superfície de resposta da produtividade em função dos parâmetros indiretos altura e peso total da cápsula montada (cinco repetições no ponto central).	80
Figura 37 - Esquema da arquitetura do sistema SCADA utilizado no prensa de 2500 ton.	82
Figura 38 - Sensor de distância (A) e local da instalação (B).....	83
Figura 39 - Módulo de calibração e ajustes do sensor de distância.	83

Figura 40 -Termopares tipo K para medição de temperatura superficial (A) e detalhe da junta quente (B).	84
Figura 41 - Sensores do fluido de refrigeração do DAP.....	84
Figura 42 - Transmissor de pressão hidráulica P_1 do cilindro principal.	85
Figura 43 - Controlador Festo FPC 606 (A) e Phoenix Contact IBS 24 RFC-430 ETH (B).....	86
Figura 44 - Pannel interno durante (A) e depois (B) da montagem do novo sistema de comando e controle.	87
Figura 45 - Esquema da arquitetura física do CLP.....	88
Figura 46 - Pannel de comando antes (A) e depois (B) da instalação dos novos indicadores.	88
Figura 47 - Tela de operação no regime manual.	89
Figura 48 – Tela de operação no regime semi-automático utilizando diagrama A.	91
Figura 49 – Interface gráfica de sinalização das causas e efeitos.	92
Figura 50 - Principal rotina de programação utilizada para executar o diagrama A de manutenção de P e T.....	94
Figura 51 - Interface gráfica de seleção do diagrama de manutenção de P e T.....	95
Figura 52 - Interface gráfica para parametrização do diagrama A de manutenção de P e T.	96
Figura 53 - Curvas típicas dos parâmetros registrados pelo sistema SCADA.....	97
Figura 54 - Deformação elástica do DAP e base de apoio até 100 MPa de pressão hidráulica.....	98
Figura 55 - Curva da altura crítica da cápsula deformada em função da pressão P_1	99
Figura 56 - Desvio entre os valores real da altura crítica e indicado no sistema SCADA.....	101
Figura 57 - Curvas de registro da variação da resistência elétrica do Bi e pressão hidráulica em função do tempo.	101
Figura 58 - Curvas de registro da variação da resistência elétrica do PbSe e pressão hidráulica em função do tempo.....	102
Figura 59 - Curva de calibração da pressão no interior da câmara de compressão em função da pressão hidráulica no cilindro principal da prensa.	103
Figura 60 - Curvas da altura da cápsula e pressão P_2 em função da pressão hidráulica P_1	104
Figura 61 - Curva da pressão P_2 em função da altura da gaxeta.....	105
Figura 62 - Esquema da diferença de redução área de passagem de corrente elétrica entre as montagens com termopar industrial (3,1 %) e convencional (17,0 %).	106
Figura 63 – Exemplo de registros da temperatura, corrente elétrica e altura crítica a 43,1 MPa.....	107
Figura 64 - Curvas de calibração de temperatura a 20, 30 e 40 MPa com 2,5 m ³ /h de vazão de refrigeração. ...	108
Figura 65 - Curvas de calibração de temperatura em função da corrente elétrica de aquecimento para 20, 30, 40 e 100 MPa de pressão hidráulica.	109
Figura 66 - Curvas de nível da temperatura para vazões de 1 m ³ /h (A) e 2,5 m ³ /h (B) em função da pressão e corrente elétrica de aquecimento. Temperatura da água de refrigeração 26 °C.....	110
Figura 67 - Diagrama de compressão da cápsula deformável de calcita $H = f(P_1)$	112
Figura 68 - Variação da medição da h_c da gaxeta em função da pressão P_1 e corrente elétrica de aquecimento.	113
Figura 69 – Curva de nível da produtividade do PCC.....	115
Figura 70 – Superfície de resposta da produtividade versus peso e altura iniciais da cápsula montada com uso do diagrama A e corrente elétrica controlada.	116
Figura 71 - Temperatura inicial do DAP versus produtividade percentual do processo de síntese.	118
Figura 72 - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica (P_1), corrente não controlada (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica (h_c), temperatura de entrada (T_e) e saída (T_s) para síntese realizada a 104 MPa, 960 A, amostra com altura 30,48 mm, peso total 154,22 g e 33,23 % de produtividade.....	119
Figura 73 - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica (P_1), corrente (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica (h_c), temperatura de entrada (T_e) e saída (T_s) para síntese realizada a 104=MPa, corrente livre $I_i=855A$, $I_{max}=963A$, $I_f 930A$, amostra com altura 30,26 mm, peso total 154,01 g e 35,67% de produtividade.	120
Figura 74 - h_c para processos sem (A) e com (B) corrente elétrica controlada. $T_i = 28^\circ C$	121
Figura 75 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1=102$ MPa e $I=960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,48 mm e peso total 154,22g. Síntese com 33,23% de produtividade....	123
Figura 76 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1=102$ MPa e $I=960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,86 mm e peso total 150,42g. Síntese com 21,42 % de produtividade... ..	123
Figura 77 – Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1=102$ MPa e $I=890$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,98 mm e peso total 152,51g. Síntese com 1,44 % de produtividade.....	124
Figura 78 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1=98$ MPa e $I=960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,26 mm e peso total 155,61g. Síntese com 2,48 % de produtividade.....	124
Figura 79 - Exemplos das curvas de resistência elétrica da célula reativa durante síntese de 10 minutos para processos com produtividades alta, baixa e nula.	125
Figura 80 - Exemplos das curvas de potência elétrica da cápsula deformada durante a síntese para processos com produtividades alta, baixa e nula.	126
Figura 81 - Curva típica de manutenção da pressão P_1 (diagrama A) para processos sem aquecimento e com aquecimento e alta produtividade.	128

Figura 82 - Número médio de ciclos de acionamento por minuto do multiplicador de pressão para três sínteses (104 MPa e 955 A) com produtividade alta (> 20%), três baixa (< 10%) e processo sem aquecimento...	129
Figura 83 - Curvas da altura da gaxeta para processos sem aquecimento, produtividade nula, baixa e alta. Cápsulas deformáveis, respectivamente, com as dimensões: 29,92 mm - 150,76 g; 31,0 g - 153,01; 30,80 mm - 149,17 g e 30,00 mm - 154,69 g.	132
Figura 84 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de P ₁ 102 MPa e I 920 A, diagrama D, cápsula deformável com altura 29,90 mm e peso total 149,49g. Síntese com 33,89 % de produtividade (op. 611).	135
Figura 85 - Eletro erosão das bigorna com (A) e sem (B e C) sistema de detecção.	136
Figura 86 - Fotografia dos diamantes obtidos após processo de purificação.	137
Figura 87 - Micrografia (50x) com diamantes de várias formas: cúbica, octaédrica, cubo octaédricos, entre outros.	138
Figura 88 - Micrografia (200x) com detalhe dos defeitos apresentados nos diamantes octaédricos.	138
Figura 89 - Micrografia (350x) com diamantes cubo octaédricos contendo faces assimétricas.	139
Figura 90 - Histograma da granulometria do processo de síntese com controle de P ₁ 103 MPa e I 960 D, diagrama D, cápsula deformável com altura 30,10 mm e peso total 154,61g. Síntese com 39,16 % de produtividade (35,3 quilates).	140
Figura 91 - Histograma da granulometria do processo de síntese com controle de P ₁ 103 MPa e I 960 A, diagrama A, cápsula deformável com altura 29,70 mm e peso total 146,69g. Síntese com 44,19 % de produtividade. 35,9 quilates.	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Características básicas das formas geométricas da câmara de compressão do DAP.	9
Tabela 2 - Parâmetros de síntese para o sistema Ni-Mn-C reportados na literatura.	15
Tabela 3 - Listagem dos principais bloqueios implementados no novo sistema de comando e controle.	62
Tabela 4 - Listagem dos principais intertravamentos implementados no novo sistema de comando e controle.	62
Tabela 5 - Listagem dos principais avisos implementados no novo sistema de comando e controle.	63
Tabela 6 - Grupos com faixas de peso e altura utilizadas para seleção das cápsulas deformáveis montadas e vazias.	68
Tabela 7 - Planejamento para determinar parâmetros de síntese.	78
Tabela 8 - Valores da pressão hidráulica (P ₁) para transformação física do Bi e PbSe.	102
Tabela 9 - Comparativo de custo entre os termopares utilizados na calibração de temperatura (fonte: Ecil).	106
Tabela 10 - Diferença de temperatura de 300 a 900 A com vazão de refrigeração de 1,0 e 2,5 m ³ /h para nível de pressão de 100 MPa.	111
Tabela 11 - Produtividade percentual (massa diamante/massa grafite) resultado do planejamento composto central.	114
Tabela 12 - Comparativa entre parâmetros do processo de síntese com e sem controle da corrente elétrica após rampa de aquecimento do diagrama A.	122
Tabela 13 - Comparativa entre parâmetros indiretos do processo de síntese após rampa de aquecimento do diagrama A.	127
Tabela 14 - Número médio de acionamentos por minuto do multiplicador de pressão para processo com produtividades baixa e alta e sem aquecimento.	130
Tabela 15 - Taxa e redução média da altura da gaxeta para processo com produtividades nula, baixa e alta.	133

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

APAT – alta pressão e alta temperatura
CLP – controlador lógico programável
DAP – dispositivo de alta pressão
DAPB – dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade central
DAS – sistema de aquisição de dados
F.E.M. - força eletro motriz
FB – Flat Belt
G – grafite
GE - General Eletric
 h_c – altura crítica da cápsula deformada
I – corrente elétrica
I/O – entrada e saídas
IHM – interface homem máquina
MSD – material superduro
P – pressão
PCC – Planejamento Composto Central
PID – proporcional, integral derivativo
 Q_0 - produtividade por operação
R – resistência elétrica
SCADA – Sistema de Supervisão Controle e Aquisição de Dados
T – temperatura
t – tempo
TC – transformador de corrente
 t_s – tempo da ação simultânea de P e T
UCP – unidade central de processamento
UENF – Unversidade Estadual do Norte Fluminense
V – tensão elétrica
W – potência elétrica

Resumo

O aperfeiçoamento de qualquer tecnologia para obtenção de diamantes exige desenvolvimento de pesquisas relacionadas com o aumento da produtividade e qualidade do diamante sintético. Muitos fatores e parâmetros podem influenciar no processo de síntese. Sem a análise dos parâmetros que influenciam direta e indiretamente nesse processo, é difícil obter resultados significativos para o aperfeiçoamento da tecnologia.

Neste trabalho, visando otimizar o processo de obtenção de diamantes sintéticos desenvolvido no Brasil, foi projetado e implementado um sistema inovador de automação para prensa industrial destinada à produção de diamantes sintéticos. O novo sistema possibilitou realizar estudos para determinar a influência dos parâmetros diretos e indiretos sobre a produtividade do processo. Para tal, foram implementados recursos para aquisição, registro, armazenamento e controle dos dados relacionados com os parâmetros: pressão, corrente, voltagem, potência, resistência elétrica da mistura reativa, além das temperaturas, vazão e altura crítica da gaxeta da cápsula deformada instalada no dispositivo de alta pressão (DAP).

O novo sistema desenvolvido permitiu a escolha e parametrização, através de interface gráfica, dos principais valores de pressão (P), temperatura (T) e tempo (t) dos diagramas pré-programados e identificar as particularidades do processo de síntese anteriormente desconhecidas. Além disso, as condições de segurança e seqüências de acionamento foram obedecidas e melhoradas na implementação. Foi possível realizar calibração mais rápida da pressão e temperatura no (DAP), identificar e interromper o processo no início dos fenômenos de estouro, curto circuito e eletro erosão. Dessa forma, aumentando a produtividade do processo e vida útil dos DAP. O número de acionamentos do sistema de controle de pressão, altura crítica da gaxeta, resistência e potência elétrica foram identificadas como parâmetros para determinar a formação de cristais de diamante durante a síntese. Também foi determinado que a temperatura inicial do DAP tem grande influência na produtividade do processo e deve ser melhorada a eficiência do sistema de refrigeração do DAP. De modo geral, o presente trabalho possibilitou criar direções para otimizar os parâmetros do processo da síntese de diamantes e, conseqüentemente, aumentar a produtividade.

Palavras chaves: diamante, alta pressão, automação, processo de síntese, prensa, dispositivo de alta pressão.

Abstract

The progress in industrial diamond technology demands the development of research on increasing productivity and quality. Many processing factors and parameters can influence in synthesis process. Without data analysis of parameters that generate direct and indirectly process influence, it is difficult to obtain significant results for improving the technology.

In order to develop optimized Brazilian technology for industrial diamond synthesis, modernization projects based on automation systems were implemented in a special hydraulic press model D0044 with 2500 tons power. This new system along with the proposed methodology made it possible to improve the efficiency of the main synthesis parameters, as well as obtaining significant data that were of helpful for the optimization as, for example: approximation value of high pressure apparatus (HPA) parts, flux and temperature of refrigeration water, current, tension, heating electric resistance of the mixture reactivates during pressure maintenance, and hydraulic pressure.

The new press control and command system allowed the choice and parametrization, through a graphic interface, of the main values of pressure, temperature and time in control diagrams, and to identify the particularities of the synthesis process previously not known. Besides that, safety conditions and command sequences were followed, improving the design. It was possible to accomplish faster pressure and temperature calibration in HPA, in order to identify and interrupt the processes in the event of a short circuit, blowout or uncontrolled electro erosion. This way, increasing the productivity process and life spam of the HPA. The activation number in pressure control system, critical height gask, resistance and electric power were identified as parameters to determine the formation of diamond crystals during process synthesis. The start temperature HPA was verified to have big influence on process productivity and it should improve efficiency of refrigeration system HPA. In general, this work allowed the optimization of parameters for diamond synthesis process, increasing productivity.

Key words: synthetic, high pressure, automation, synthesis process, presses, high pressure apparatus.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS SOBRE A PRODUTIVIDADE DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES USANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO DESENVOLVIDO

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias industriais para obtenção de diamantes por altas pressões estáticas são realizadas sob parâmetros de pressão e temperatura na faixa de 4,5 GPa e 1250 °C até 6,5GPa e 1800 °C (Bundy, 1995). Junto com uma prensa especial, os dispositivos de alta pressão (DAP) são capazes de gerar e manter estes valores por períodos de tempo que variam de segundos a dias (Bobrovnichii *et al.*, 2000, Novikov, 1999). De acordo com o DAP utilizado, os níveis de pressão e temperatura são pré-estabelecidos em função da mistura grafite/solvente-catalisador, outros componentes da síntese, incluindo a cápsula deformável, e produto a ser obtido (monocristais, policristais ou pó de diamante). Isso significa que os principais parâmetros (diretos) da síntese são: pressão no interior da câmara de compressão do DAP (P_2), temperatura (T) e tempo (t). A otimização do processo, considerando esses e outros parâmetros, significa aumentar a produtividade e/ou qualidade gerando redução de custos por agregação de valor no produto de maior qualidade e/ou aumento na quantidade dos diamantes obtidos por operação e/ou por minuto de síntese. Isso pode determinar o sucesso ou fracasso dos recursos investidos.

Diante do exposto e de acordo com alguns dados raros da literatura (Fukunaga, *et. al.*, 1999), o controle da P e T do processo é uma etapa fundamental para permitir a repetibilidade da síntese de diamantes, desta forma, obtendo qualidade e quantidade do diamante sintético adequado às aplicações. Entretanto, a produtividade e qualidade do produto obtido pela técnica da alta pressão dependem de muitos outros fatores e parâmetros que geram instabilidade na síntese (Skury, 2001). Por exemplo: é impossível fabricar industrialmente os componentes da síntese (cápsula deformável, discos de proteção, aquecedores, mistura reativa, condutor de grafite, quantidade de metal solvente/catalisador) com exatamente as mesmas densidades, dimensões e propriedades para todas as operações de síntese; é impossível realizar a instalação da cápsula montada no DAP do mesmo

jeito em todas operações; variações de temperatura e características ambientais, como umidade, também podem influenciar o processo. Além disso, a instabilidade do processo também pode estar relacionada com outros parâmetros “indiretos” da síntese como:

- tipo de arranjo da mistura reativa na cápsula deformável;
- tipo de aquecimento (direto ou indireto);
- deformação plástica da superfície de trabalho da bigorna do DAP;
- temperatura e vazão do líquido de refrigeração do DAP;
- temperatura inicial do DAP e
- condição de formação da altura crítica da gaxeta deformada.

Controlar todos os parâmetros diretos e indiretos é uma tarefa inviável considerando o custo e complexidade. Porém, o controle automático dos parâmetros diretos, monitoração de alguns indiretos e a descoberta de novas particularidades do processo podem resultar em melhoria significativa na produtividade e qualidade dos diamantes. Portanto, há necessidade de desenvolver um sistema de automação, baseado em sistemas de informática moderna, que permita automaticamente controlar os parâmetros diretos e registrar o maior número possível dos parâmetros diretos e indiretos. Os dados obtidos podem auxiliar na otimização e revelar novas particularidades relacionadas com o processo de síntese.

1.1 OBJETIVOS

Com base na tecnologia experimental, desenvolvida na UENF utilizando sistema Ni-Mn-C, determinar a possibilidade de otimização do processo de síntese utilizando sistema computacional desenvolvido para controle automático e monitoração de prensa especial de 2500 toneladas de força; criar condições para controle dos parâmetros diretos e determinar a influência destes, e de alguns parâmetros “indiretos”, sobre eficiência da produção efetiva de diamantes sintéticos.

Os objetivos específicos são listados a seguir:

1. Baseado em novas tecnologias de instrumentação e automação, elaborar um sistema de automação que proporcione aquisição dos dados, controle e parametrização de forma eficiente e segura para produção de diamantes em tecnologias que utilizam DAP tipo bigorna com concavidade central (DAPB);
2. Determinar a influência dos parâmetros diretos (P, T e t) e alguns indiretos (temperatura inicial do DAP, vazão de refrigeração, altura crítica da gaxeta da

cápsula deformada, resistência, potência e tensão elétricas) sobre a produtividade da obtenção dos diamantes para posterior otimização do processo de síntese de diamantes no sistema Ni-Mn-C utilizando DAP bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm.

1.2 JUSTIFICATIVA

O trabalho proposto justifica-se pelo fato de que a rentabilidade geral do processo de obtenção dos diamantes é diretamente proporcional à produtividade e à qualidade dos diamantes obtidos em cada operação de síntese. Além disso, o desenvolvimento de novas pesquisas direcionadas para produção de qualquer material superduro (MSD) necessita da obtenção de dados que possam ser posteriormente analisados e utilizados para melhorar o processo. Ter o sistema computacional para o controle automático e monitoração significa obter, além da melhoria na repetibilidade do processo de síntese, uma ferramenta que possibilite a otimização dos processos e desenvolvimento de pesquisas tecnológicas.

A prensa hidráulica industrial de força 2500 Ton, modelo D0044 fabricada pela empresa Russa RayzanTyazhPressMash, instalada na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) e utilizada no desenvolvimento da tecnologia nacional de obtenção de MSD, não disponibilizava recursos para facilitar a reprogramação de novas operações. Assim, não foram previstos sistemas de registro e monitoração dos dados do processo destinados aos fins científicos. Só existia a possibilidade de realização de síntese semi-automática com único diagrama simples de manutenção da pressão e temperatura. A alteração dos parâmetros no programa era complexa e demorada devido ao uso de linguagem de programação codificada em base oito. Essas características tornavam os trabalhos científicos morosos para definir a influência dos parâmetros no resultado final do processo de obtenção de MSD, incluindo diamante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BREVE HISTÓRICO

A história do desenvolvimento tecnológico da síntese de diamantes teve início há cerca de 50 anos. Por volta da década de 1940, três fatores convergiram para embasar uma maneira que permitisse síntese com sucesso uma década mais tarde:

nova capacidade experimental, uma sensação exaltada da necessidade de obtenção de diamantes e as novas teorias envolvendo diagramas de fase do carbono, altas pressões e temperaturas (Leipunskii, 1938). O pesquisador Percy Bridgman, de Universidade de Harvard, ganhador do Prêmio Nobel de física, iniciou estudos abrindo caminho para geração de pressões entre 0,1 e 10 GPa. Durante a década de 1940, com apoio de um consórcio industrial, Bridgman executou experiências sob altas pressões e altas temperaturas (APAT), objetivando converter grafite em diamante (D'Evelyn, 2001) utilizando meio compressível sólido. Embora pressões de 4 GPa e temperaturas de até 3000 °C tenham sido alcançadas, nenhum diamante foi produzido e as experiências foram abandonadas.

Durante a Segunda Guerra Mundial, houve aumento significativo na demanda de diamantes naturais por parte da indústria militar. Sabendo que o diamante é um material raro, os pesquisadores retomaram as pesquisas objetivando a produção de diamantes sintéticos. Com o fim da Segunda Guerra Mundial e o começo da Guerra Fria, criou-se uma dependência industrial dos diamantes para o processamento de materiais: usinagem de ferramentas de corte feitas de carboneto de tungstênio; usinagem e retífica de motores, fabricação de ferramentas para serrar, perfurar e polir pedras duras e concreto; entre outros. As principais fontes de diamante industrial (Sul África e a União Soviética) eram a longo prazo de confiabilidade incerta, e sutilmente sentiu-se a necessidade de desenvolver uma fabricação doméstica de diamante sintéticos industriais, particularmente nos Estados Unidos (D'Evelyn, 2001).

Cálculos utilizando o estado termodinâmico do carbono, na Agência Nacional de Padrões dos Estados Unidos, e dados publicados por Rossini e Jessup (1938), conduziram a uma predição por Leipunskii (1939) que pressões de 4 a 6 GPa seriam requeridos para síntese de diamante com temperaturas entre 1000 e 1700 °C. O diagrama de fase Rossini-Jessup-Leipunskii subestimou a pressão requerida para a estabilidade do diamante, porém foi particularmente importante como guia para outros pesquisadores.

Oficialmente, em 1951, a Companhia General Elétric (GE), a partir da disponibilização de um nível significativo de recursos, criou condições para desenvolver um processo para produção de diamante sintético. Refinando os projetos de Bridgman, os pesquisadores e especialistas da companhia gastaram considerável esforço no desenvolvimento do equipamento para gerar alta pressão,

culminando no dispositivo Hall's "Belt". O Belt incluía uma série de anéis de aço que tensionavam radialmente uma matriz de carboneto de tungstênio. Um ângulo oblíquo entre a cunha de carboneto de tungstênio e a matriz, em conjunto com material apropriado para gaxeta (por exemplo, pirofilite), proveu confinamento de forma a atingir pressões superiores, além das que o carboneto de tungstênio suportaria. Este DAP tinha o volume da câmara de compressão cem vezes maior do que o DAP de Bridgman. Durante o ano de 1954, pesquisadores e especialistas consideraram as teorias de Rossini-Jessup-Leipunskii para experimentar vários grafites e catalisadores com objetivo de facilitar a transformação do grafite em diamante. Finalmente, Hall tentou (por acaso) sulfeto de ferro e, em 16 de dezembro de 1954, produziu alguns cristais de diamante esverdeados e amarelados (Bundy, et. al., 1955).

As experiências foram cuidadosamente repetidas, a equipe da GE arquivou as aplicações patenteadas e publicou os resultados da pesquisa. Ironicamente, pesquisas conduzidos por Von Platen e Lundblad, da ASEA na Suécia, tinham sintetizado diamante à alta pressão e alta temperatura um ano antes, em fevereiro 1953, mas a ASEA não publicou ou patenteou os resultados até o anúncio da GE (Berman, et. al. 1955). A partir desta data houve um desenvolvimento rápido nas pesquisas relacionadas com esta área e a síntese de diamante foi reproduzida em vários laboratórios pelo mundo.

Em 1957, a GE havia iniciado comercialmente a fabricação de diamantes sintéticos, seguida alguns anos depois pela De Beers e empresas da antiga USSR. A partir desta data não foram divulgadas informações relacionadas com as particularidades tecnológicas, principalmente o sistema de comando das prensas destinadas à produção de diamantes sintéticos.

Atualmente existe um grande número de fabricantes de diamante sintético. Aproximadamente 90% do diamante industrial usado no mundo são sintéticos e o mercado global para a indústria dos superabrasivos é de aproximadamente um bilhão de dólares norte-americanos por ano e crescendo (D'Evelyn, 2001). A política de comercialização atualmente não está controlada pelo cartel da antiga "De Beers" (Element Six), os preços estão de certa forma, determinados pelo mercado (DNPM, 2003). Dependendo do tamanho, morfologia e resistência são vendidos por aproximadamente US\$0,20 a US\$7,00 por quilate (1 quilate = 0,2 gramas) (D'Evelyn, 2001).

No Brasil o consumo anual de ferramentas diamantadas é estimado em vários milhões de dólares. Entretanto, o aspecto mais importante desta dependência do exterior, principalmente dos EUA, não é o econômico e sim estratégico, uma vez que importantes segmentos da indústria, tais como o setor automobilístico e petrolífero, entrariam em colapso caso a importação destas ferramentas, ou de materiais superduros, fosse interrompido (Bobrovnitchii *et al.*, 2000).

Em 1986, no Brasil, os primeiros experimentos para obtenção de diamantes foram realizados pelo Instituto de Física da UFRGS (Jornada, 1987). Em 1997, na UENF, foram iniciadas pesquisas para desenvolvimento da tecnologia nacional de produção de diamantes sintéticos. Os pesquisas tiveram como base a tecnologia de obtenção dos diamantes usando sistema Ni-Mn-C desenvolvido na antiga URSS. Por essa razão foi comprada prensa industrial de 2500 toneladas de força, modelo D0044 adquirida de empresa Russa em 1993. O comando da prensa obtida não possuía capacidade de controle adequado para fins científicos e inovações tecnológicas. Como consequência, os trabalhos científicos iniciais apresentaram dificuldades na obtenção de novos dados para o desenvolvimento da tecnologia de produção de diamantes. Apesar disso, no ano de 2002, a UENF desenvolveu a tecnologia experimental modernizada de produção própria de diamantes (Bobrovnitchii, *et. al*, 2005).

Analisando os dados das publicações sobre o desenvolvimento tecnológico da produção de diamantes, pode ser confirmado que as tecnologias de cada país ou empresa diferenciam-se em geral pela:

- Utilização do tipo de construção do DAP;
- Volume da câmara de compressão do DAP;
- Tipo de prensa hidráulica e comando;
- Condições para geração da alta pressão e temperatura;
- Características da matéria-prima fonte do carbono (grafite);
- Tipo e características do metal/liga solvente/catalisador;
- Parâmetros utilizados tais como: pressão, temperatura e tempo;
- Métodos de extração e purificação dos diamantes;
- Métodos de classificação e testes.

Desses fatores depende a produtividade, qualidade e aplicabilidade dos diamantes sintéticos obtidos pelas tecnologias guardadas pelas empresas fabricantes.

2.2 DESCRIÇÃO GERAL DAS TECNOLOGIAS ENVOLVIDAS COM A PRODUÇÃO EM MASSA DE DIAMANTES SINTÉTICOS:

2.2.1 TIPOS DE DISPOSITIVOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DE DIAMANTES

As indústrias que produzem comercialmente os materiais superduros utilizam, essencialmente, três tipos de DAP: Belt, Multipistões e Bigorna com concavidade central (Ramalho, 1998, Bobrovitchii, 1972, Bundy *et al.*, 1973). A figura 1 mostra os esquemas dos dispositivos de alta pressão do tipo Belt (a) e Multipistões (b). A pressão, nos diferentes tipos, é gerada quando as bigornas são simultaneamente aproximadas. Nestes dois tipos de DAP, a gaxeta é previamente formada e atua como retentor da pressão constituindo parte essencial para geração da alta pressão (Bundy, 1977, Hall, 1976).

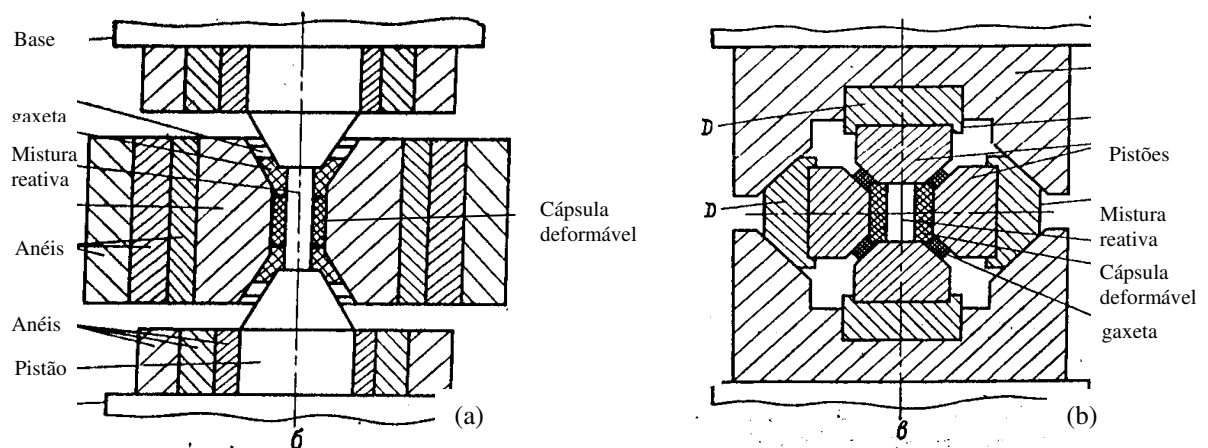


Figura 1 – Esquemas dos dispositivos de alta pressão. (a) do tipo Belt. (b) tipo multipistões (Bundy, 1977, Hall, 1976).

Na figura 2, é apresentado o esquema do DAP do tipo bigorna com concavidade central. Nesse tipo de dispositivo a gaxeta é formada por extrusão do material da cápsula. Para aumentar a pressão P_2 , a gaxeta deve ser comprimida formando a altura crítica (h_c). A pressão na câmara de compressão e h_c dependem do volume da mistura reativa, densidade da cápsula deformável, volume e densidade da mistura reativa, diâmetro externo da gaxeta deformada e força aplicada no DAP.

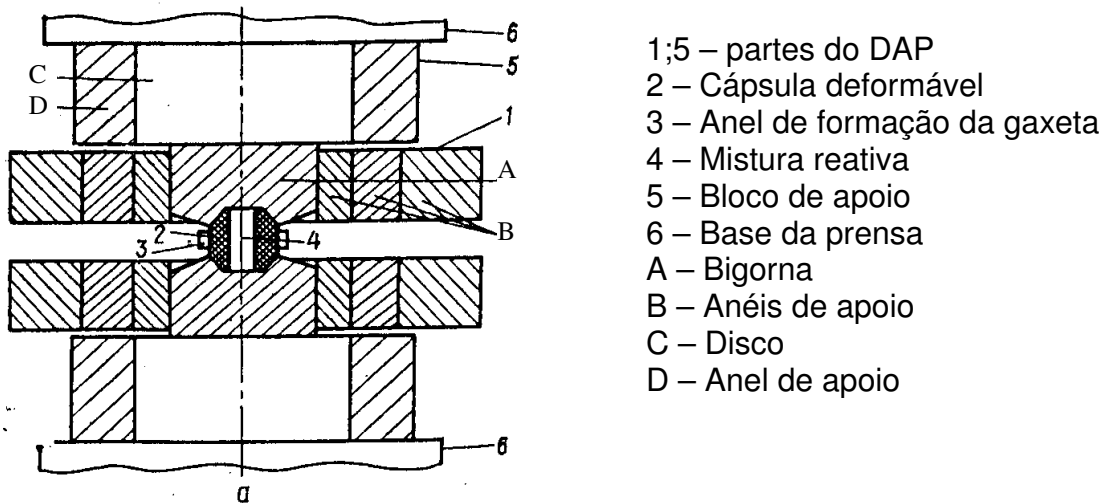


Figura 2 – Esquema do dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade (Vereschagin *et al.*, 1974).

Nas indústrias de alguns países, por razões práticas e econômicas, a aplicação dos DAP tipo bigorna com concavidade está relacionada com a obtenção do materiais superduros (MSD) de determinada qualidade, baixo custo e grande produtividade (Prikhna, *et al.*, 1975).

2.2.2 VOLUME DA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

Por razões econômicas, houve necessidade da construção de DAP com volume da câmara de compressão relativamente grande (da ordem de algumas dezenas de cm^3), dentro do qual a pressão e a temperatura podem ser mantidas por certo período de tempo (até algumas horas) (Vereshagin, 1982). Entretanto, o volume da câmara de compressão pode possuir diferentes formas geométricas como apresentado na tabela 1 (Novikov, 1986). Comparando os dados da tabela 1, pode ser observado que o volume ideal da câmara de compressão é esférico, mas difícil de ser implementado na prática. O índice V_0/S (volume dividido pela área da seção transversal) indica que poucas formas são aproximadas à esfera: cilindro $H=D$, cubo, cones com fundo arredondado e segmentos esféricos. Por estas razões os DAP industriais têm forma e volume da câmara de compressão limitados. Além disso, a forma do volume da câmara de compressão exige projetos específicos para o DAP, gaxeta e prensa. Também é necessário destacar que com o aumento do volume da câmara de compressão, a vida útil das bigornas do DAP está diminuindo (Bacul *et al.*, 1974).

Tabela 1 - Características básicas das formas geométricas da câmara de compressão do DAP.

Forma	V_0 – Volume inicial	S - Área	V_0/S
Esfera	$\frac{\pi}{6}.D^3$	$\pi.D^2$	$0,2068.V_0^{1/3}$
Cilindro	$\frac{\pi}{4}.D^2.H$	$\pi.D\left(H + \frac{D}{2}\right)$	$\frac{D.H}{4.H + 2.D}$
Cilindro H=D	$\frac{\pi}{4}.D^3$	$\frac{3}{2}.\pi.D^2$	$0,1806.V_0^{1/3}$
Cilindro H=5D	$\frac{\pi}{4}.5.D^3$	$5,5.\pi.D^2$	$0,1441.V_0^{1/3}$
Cilindro H=0,2D	$\frac{\pi}{20}.D^3$	$0,7.\pi.D^2$	$0,1324.V_0^{1/3}$
Tetraédro	$\frac{\sqrt{2}}{12}.a^3$	$\sqrt{3}.a^2$	$0,1388.V_0^{1/3}$
Cubo	a^3	$6.a^2$	$0,1667.V_0^{1/3}$
Toroidal	$2.\pi^2.R'.r^2$	$4.\pi^2.R'.r$	$\frac{r}{2}$
Tor fundo esférico $R'=5r$	$10.\pi^2.r^3$	$20.\pi^2.r^2$	$0,1082.V_0^{1/3}$
Cones com fundo arredondado	$\frac{2.\pi}{3}.\frac{R^3}{\operatorname{tg}\beta}$	$\frac{2.\pi.R^2}{\sin\beta}$	$\frac{R.\cos\beta}{3}$
Cones com fundo arredondado $\beta=50^\circ$	$\frac{2.\pi}{3}.\frac{R^3}{\operatorname{tg}\beta}$	$\frac{2.\pi.R^2}{\sin\beta}$	$0,1776.V_0^{1/3}$
Segmentos esféricos unidos pela base	$\frac{2.\pi}{3}.(1 - \sin\beta)^2.(2 + \sin\beta).R^3$	$4.\pi.R^2.(1 - \sin\beta)$	$\frac{R}{6}.(1 - \sin\beta)^2.(2 + \sin\beta)$
Segmentos esféricos unidos pela base $\beta=50^\circ$	$\frac{2.\pi}{3}.(1 - \sin\beta)^2.(2 + \sin\beta).R^3$	$4.\pi.R^2.(1 - \sin\beta)$	$0,1582.V_0^{1/3}$
Segmentos esféricos unidos pela base $\beta=60^\circ$	$\frac{2.\pi}{3}.(1 - \sin\beta)^2.(2 + \sin\beta).R^3$	$4.\pi.R^2.(1 - \sin\beta)$	$0,1345.V_0^{1/3}$

Para comparação da efetividade do DAP de diversas construções, são utilizadas as seguintes características (Spain, 1977):

- volume da câmara de compressão;
- curso da bigorna;
- condições de apoio dos elementos de força (bigorna).

Também é necessário destacar que os DAP's diferenciam-se pelo coeficiente de efetividade da geração da alta pressão que pode ser equacionado da seguinte forma considerando a pressão constante (Spain, 1977):

$$E_f = \frac{\pi \cdot P_2 \cdot D_c^2}{4 \cdot F},$$

onde:

- P_2 é a pressão no interior da câmara de compressão do DAP;
- D_c é o diâmetro da concavidade;
- F é a força da prensa para gerar a pressão P_2 .

Esta equação mostra que a efetividade depende inversamente da força aplicada na gaxeta.

2.2.3 PRENSAS HIDRÁULICAS E SEUS COMANDOS

Avaliando de forma geral, a indústria mundial mostra capacidade de projetar e fabricar prensas hidráulicas com grande capacidade, até 50000 toneladas. Na década de 80, a empresa ASEA lançou para mercado prensas de força de 1600, 2000 e 10000 toneladas. Na Alemanha as empresas *Klockner-Wilhelmsburger* e *Sack and Kiesselbach* fabricaram prensas com capacidade de até 3500 toneladas. A Rússia (TyazhPressMash) fabrica as prensas para síntese e sinterização de materiais superduros com forças de 630, 1000, 2500 e 5000 toneladas (Bobrovnitchii *et al.*, 2001). Entretanto, as atuais tecnologias para síntese de diamantes são limitadas para força de 3000 toneladas. Esse fato está ligado como a capacidade do DAP, cujos elementos são fabricados de metal duro, e modo de gerar as altas pressões. A China e Japão também possuem fabricação de prensas para síntese. As empresas fabricantes de prensa possuem comandos concebidos para atender ao processo que será realizado e raramente disponibilizam estas informações. Por exemplo, a figura 3 apresenta imagem de prensa de 1600 ton fabricada pela ASEA e detalhe da programação realizada por cartão.

As informações apresentadas mostram que o esquema da prensa e comando são relacionadas com a produtividade do processo. Entretanto, se a construção básica de qualquer prensa não mudou no tempo, ao contrário ocorreu grande desenvolvimento na tecnologia que permite implementar o comando. Desta forma, implementar o comando com tecnologia atual pode oferecer mais vantagens do que há 10 anos atrás.

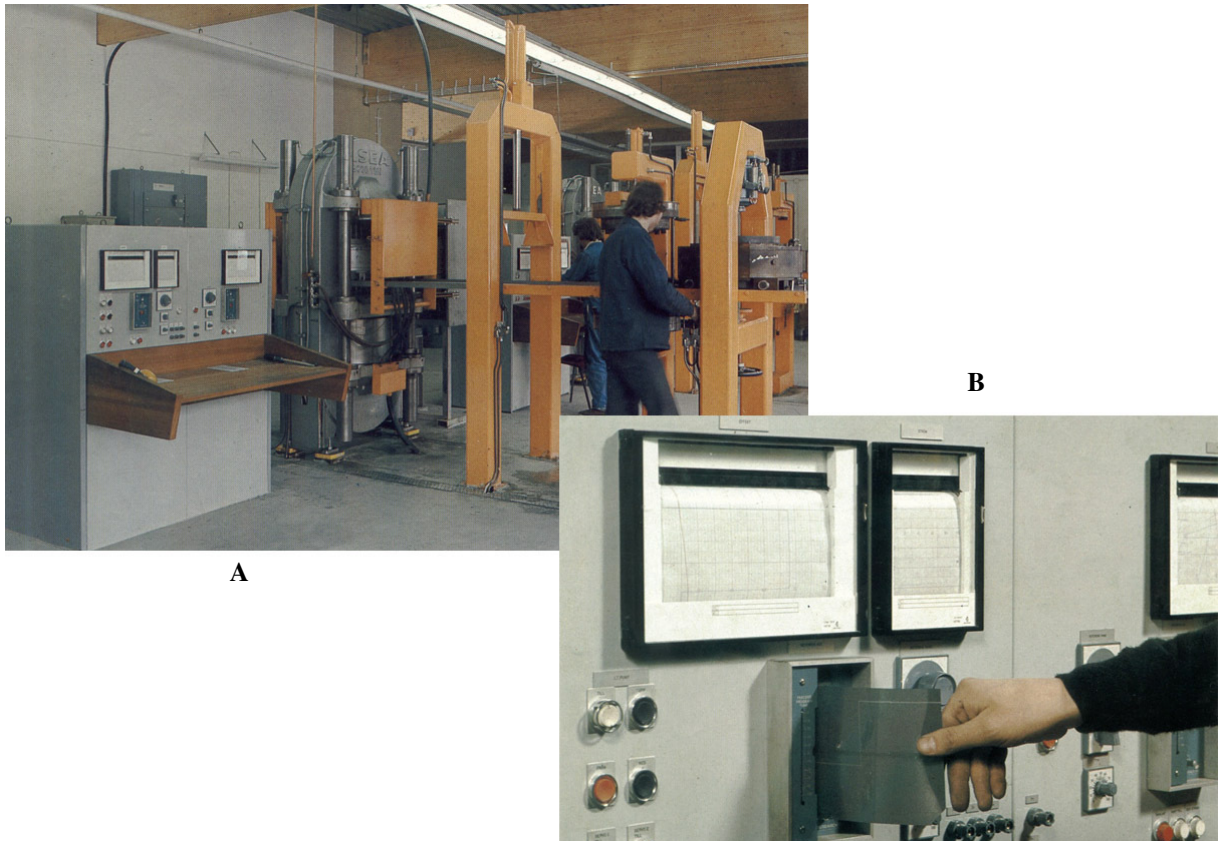


Figura 3 - Imagem de prensa e painel de comando (A) fabricados pela Asea e detalhe da programação realizada por cartão (B).

2.2.4 CONDIÇÕES DE GERAÇÃO DA ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA.

As condições para geração da alta pressão e alta temperatura dependem:

- do tipo de câmara de compressão do DAP;
- da gaxeta do ponto de vista da vedação (altura crítica) da câmara de compressão;
- da densidade dos elementos que compõem a cápsula deformável e célula reativa;
- da resistência e condutividade elétricas dos elementos da célula reativa.

Entre as condições relacionadas somente a segunda foi apresentada e estudada em algumas publicações (Novikov, 1986, Borimsky, et. al., 1998).

2.2.5 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS DA CÁPSULA DEFORMÁVEL E GAXETA.

As tecnologias para produção de diamantes sob APAT utilizam diferentes materiais para o meio compressível. Devido à resistência ao cisalhamento, resistência térmica e elétrica e porosidade, o pirofilita normalmente é utilizado na tecnologia que utiliza o DAP tipo Belt e multipistão. As características deste material

possibilitam a obtenção de diamantes de alta resistência (Gerasimovitch & Borimsky, 1998).

O DAP tipo bigorna funciona com cápsula deformável feita de calcita. As propriedades deste material, empregado nas condições de geração da alta pressão, permitem a formação da gaxeta por extrusão e com alto valor de altura crítica. Esta tecnologia possibilita produzir diamantes com determinada friabilidade (Novikov, 1983).

2.2.6 CARACTERÍSTICAS DO GRAFITE

As características do grafite utilizado na tecnologia de fabricação de diamantes influenciam sob a geração da temperatura, grau de transformação do grafite em diamante, granulometria e morfologia dos diamantes obtidos. São utilizados grafites bem estruturados com ou sem porosidade inicial em forma de pó ou discos, dependendo do arranjo da célula reativa.

2.2.7 CARACTERÍSTICAS DO METAL/LIGA SOLVENTE/CATALISADOR.

Interessante notar, até o momento, que cada tecnologia desenvolvida no mundo utiliza solventes/catalisadores de forma conservativa. Para obter o diamante com as características desejadas, cada fabricante utiliza sua própria combinação de metal/liga na mistura reativa. São utilizados os sistema de dois componentes: Ni-C; Co-C; Fe-C; Mn-C; Ta-C; Mg-C; Cu-C; Zn-C. Entretanto, os sistemas de três componentes são mais eficientes: Fe-Ni-C; Fe-Co-C; Ni-Mn-C; Fe-Al-C; Fe-Si-C (Turkevich *et al.*, 1995, Kanda *et al.*, 1994, Kocherzhinsky *et al.*, 1993, Putyatin *et al.*, 1992, Muncke, 1979). Não foram encontradas informações detalhadas sobre como estes sistemas são utilizados na produção de diamantes, mas graças aos estudos realizados na UENF, existem informações tecnológicas sobre o sistema Ni-Mn-C (Skury, 2001).

2.2.8 PARÂMETROS UTILIZADOS TAIS COMO: PRESSÃO, TEMPERATURA E TEMPO.

Raramente são publicadas informações detalhadas sobre os parâmetros utilizados nas tecnologias existentes. Os parâmetros P e T estão relacionados com a região de estabilidade termodinâmica do diamante perto da linha de equilíbrio do “diamante e grafite” do diagrama de fase do carbono e aplicação do tipo de solvente/catalisador. O conhecimento já consolidado mostra que o sistema Ni-Mn-C

apresenta parâmetros menos severos (4,3 - 5,0 GPa e 1150 - 1350°C), ao contrário do sistema Fe-Co-C que apresenta os parâmetros mais severos de P e T (5,6 - 6,5 GPa e 1350 - 1600 °C) (Kocherzhinsky *et al.*, 1993). O primeiro sistema produz maior parte de diamantes frágeis e o segundo diamantes resistentes. Entretanto, os valores reais dos parâmetros, por quanto tempo e com qual precisão devem ser mantidos, são determinados em pesquisas específicas para cada caso.

2.2.9 DIAGRAMA DE FASE DO CARBONO

O primeiro e mais completo diagrama de fase do carbono foi apresentado por Berman e Simon (1955). Esse diagrama foi proposto logo após a primeira síntese de diamante realizada com sucesso e, cuidadosamente, foi verificado a partir de vários experimentos.

Todas as tecnologias de obtenção de diamantes sintéticos, em altas pressões, utilizam como referência para determinação da pressão (P_2) e temperatura (T) as linhas de equilíbrio grafite (G) diamante (D) do diagrama de fase do carbono. A figura 4 apresenta linhas de equilíbrio experimentais de diversos pesquisadores (Bundy, 1995, Strong and Hanneman, 1967, Strong and Chrenko, 1971, Kenedy e Kenedy, 1976). Pode ser observado que as linhas são distintas, isto pode ser justificado por uma série de razões como: condições da medição, precisão dos instrumentos de medida, técnicas utilizadas, características do grafite, tipo de DAP, qualidade dos sensores de pressão e temperatura, entre outras.

Observando as linhas, pode-se concluir que a síntese de diamantes pode ser realizada em torno da região de P e T entre 4,4 GPa e 1150 °C a 6,3 GPa e 1700 °C.

Na prática, para reduzir os valores de P e T do processo de síntese e obter cristais de alta qualidade, é realizada síntese catalítica dos diamantes. Nesse método a mistura de grafite-metal é aquecida até a fusão do metal, ao mesmo tempo é submetida à alta pressão suficiente para atingir a região de estabilidade do diamante. Os valores de P e T são mantidos por determinado tempo. Assim, o grafite é então dissolvido pelo metal, com posterior formação dos diamantes (Mantel, 1968). Na síntese catalítica, a posição da linha de equilíbrio depende das características do material carbonáceo e metal solvente/catalisador (Cannon, *et. al.*, 1974).

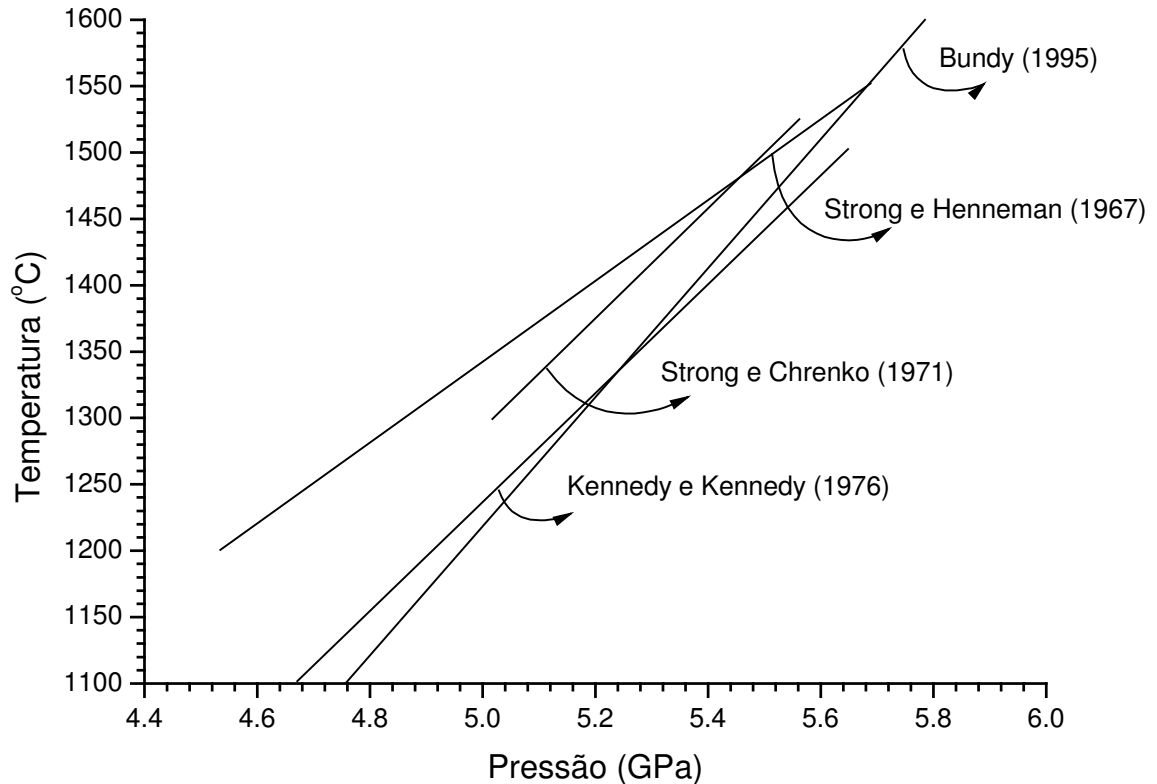


Figura 4 - Linhas de equilíbrio de fase entre grafite e diamante obtidas a partir dos principais dados reportados na literatura (Bundy, 1995, Kennedy e Kennedy, 1976, Strong e Chrenko, 1971, Strong e Henneman, 1967).

2.2.10 PARÂMETROS DE SÍNTESE NO SISTEMA Ni-Mn-C

Vários pesquisadores estudaram experimentalmente e teoricamente os equilíbrios de fase para o sistema Mn-Ni-C (Turkevich, et. al., 1995; Butylenko, et. al., 1977; Ignatieva, et. al., 1977; Prikhna, et. al., 1975).

No trabalho de Skury (2001), foram comparados os dados experimentais de diversos pesquisadores. A figura 5 apresenta os valores de P e T utilizados na síntese de diamantes, no sistema Ni-Mn-C, reportados na literatura. Na tabela 2, são apresentadas as respectivas origens.

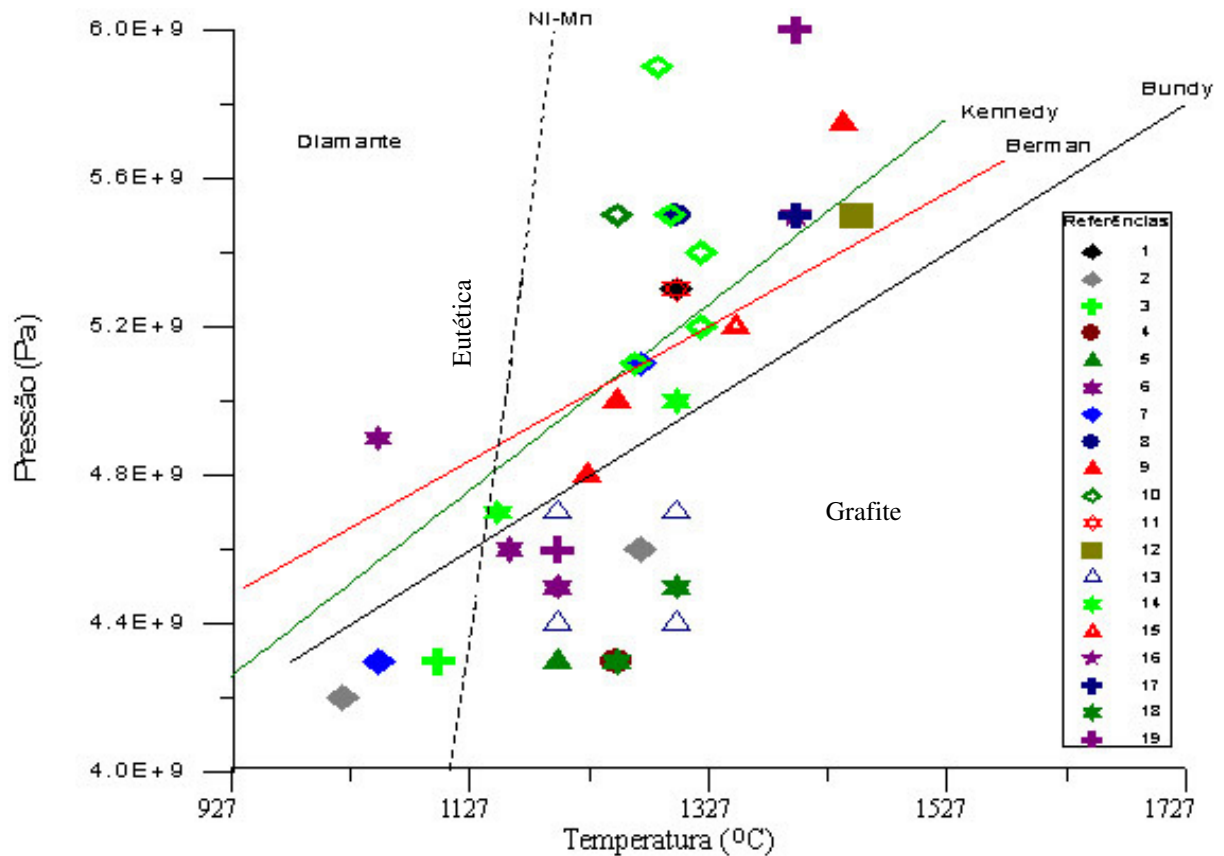


Figura 5 - Diagrama de equilíbrio mostrando diversos pontos experimentais para síntese de diamantes encontrados na literatura (Skury, 2001).

Tabela 2 - Parâmetros de síntese para o sistema Ni-Mn-C reportados na literatura.

Legenda	Referência	Legenda	Referência
1	(Norton, 1978)	11	(Fedoseev, 1979)
2	(Litvin, 1968)	12	(Yazu, 1985)
3	(Bogatyreva, 1978)	13	(Skury <i>et al.</i> , 2000a)
4	(Kotcherginsky, 1996)	14	(Skury, 2000b)
5	(Fedoseev, 1979)	15	(Siqing, 1996)
6	(Prikhna, 1974)	16	(Shuda <i>et al.</i> , 1986)
7	(Bezrukov, 1976)	17	(Samoylovich, 1987)
8	(Ivakmenko, 1989)	18	(Skury, 2001)
9	(Cannon, 1971)	19	(Kindlein, 1999)
10	(Korolev, 1976)		

Teoricamente todos os valores de P e T deveriam estar acima da linha de equilíbrio. Entretanto, no gráfico apresentado na figura 5, comparando os dados com as linhas de equilíbrio de Berman e Simon (1955), Kennedy e Kennedy (1976) e Bundy (1996), pode-se concluir que vinte e um dos pontos estão abaixo da linha de Kennedy e Kennedy e quinze estão acima. O oposto ocorre com a linha de Bundy.

Esta discrepância de valores provavelmente está relacionada com: imprecisão na calibração; falta de controle dos parâmetros P e T; desconsideração dos gradientes de P e T, os quais podem chegar a 100 graus/mm (Samoylovitch, et. al., 1987); contaminação do material fonte de carbono; aparelhos de medida com leitura imprecisa; diferentes tipos de DAP e ainda alterações ocasionadas pelos parâmetros indiretos tais como: vazão e temperatura do fluido de refrigeração, eficiência do sistema de refrigeração, deformação nas superfícies de trabalho da bigorna, tipo de aquecimento, densidade da mistura reativa, tipo de montagem da cápsula deformável, proporção da mistura, propriedades do metal solvente/catalisador, propriedades do grafite, alterações dimensionais das cápsulas deformáveis, diferenças entre as montagens de uma operação para outra, temperatura e umidade ambiente, entre outras.

Na maioria dos trabalhos analisados para construção do gráfico da figura 5, não foi mencionado o rendimento do processo, sendo somente confirmada a presença dos diamantes a partir da síntese com os parâmetros citados. Também, nestes trabalhos, não foram notadas informações sobre os parâmetros indiretos como: temperatura inicial e final do DAP, vazão do fluido de refrigeração, deslocamento das partes móveis do DAP, entre outras. Não foram citados os métodos de controle da pressão e temperatura. Impedindo, desta forma, uma análise mais profunda sobre os resultados obtidos e sua relação com os parâmetros diretos e indiretos. A partir das informações, pode-se afirmar que não existem dados precisos dos parâmetros de transformação do grafite em diamante. De modo geral, os intervalos de pressão e temperatura estão nas faixas de 4,3 a 6,5 GPa e 1150 e 1600°C. Por esse motivo, para cada tecnologia a ser desenvolvida, devem ser pesquisados os parâmetros que serão utilizados no processo de síntese.

2.3 TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DO DIAMANTE SINTÉTICO EM CONDIÇÕES DE ALTAS PRESSÕES ESTÁTICAS NO SISTEMA Ni-MN-C

2.3.1 APRESENTAÇÃO GERAL

O processo de produção dos diamantes sintéticos utilizando altas pressões estáticas consiste essencialmente na construção de instalação capaz de gerar e sustentar, durante um determinado tempo, pressões superiores a 4,3 GPa e temperaturas acima de 1200°C (Wendlake, 1979). Entretanto, o resultado do

processo de síntese depende da precisão de outras etapas e subtecnologias precedentes. A figura 6 apresenta fluxograma simplificado da tecnologia em geral. Pode ser observado que antes da síntese existem as etapas (Skury, 2001):

- preparação da mistura reativa;
- fabricação da cápsula deformável e se necessário a gaxeta;
- fabricação do anel polimérico;
- fabricação das tampas isolantes e condutores de grafite;
- montagem da cápsula deformável;
- montagem da cápsula deformável no DAP;
- calibração da pressão (P) e temperatura (T).

A mistura reativa é preparada a partir de grafite com determinadas propriedades, que variam entre lotes, e liga metálica solvente/catalisadora em pequenos pedaços (cavacos) que possuem granulometria variável ou em discos para arranjo em camadas alternadas. A precisão das proporções entre liga solvente/catalisadora e grafite gera mudanças nos parâmetros P e T necessários para síntese.

A cápsula deformável de calcita é fabricada a partir da obtenção de pó com determinada granulometria, mistura com ligante formando agregados com dimensões de 0,8 a 1,0 mm, secagem, peneiração, enchimento da matriz, compressão do pó, retirada da cápsula compactada da matriz e secagem no forno. As propriedades da cápsula dependem do pó preparado e ligante. A densidade depende da precisão de enchimento da matriz, coeficiente de atrito na matriz durante a compressão que varia de uma operação para outra. Logo, devido à mecanização do processo de fabricação, as cápsulas fabricadas apresentam variações nas propriedades, densidade e dimensões.

A montagem da célula de reação consiste na compactação da mistura reativa e transferência do compacto para dentro da cápsula com utilização de prensa e matriz de compactação construída para esta finalidade (Ramalho, 2003). Após, são instaladas as tampas de proteção e condutor de grafite. A precisão de enchimento, força aplicada, coeficientes de atrito, variações dimensionais das tampas isolantes provocarão alterações na densidade e altura da mistura reativa, ou seja, existem variações nas propriedades termo e eletro isolante entre as cápsulas deformáveis montadas.

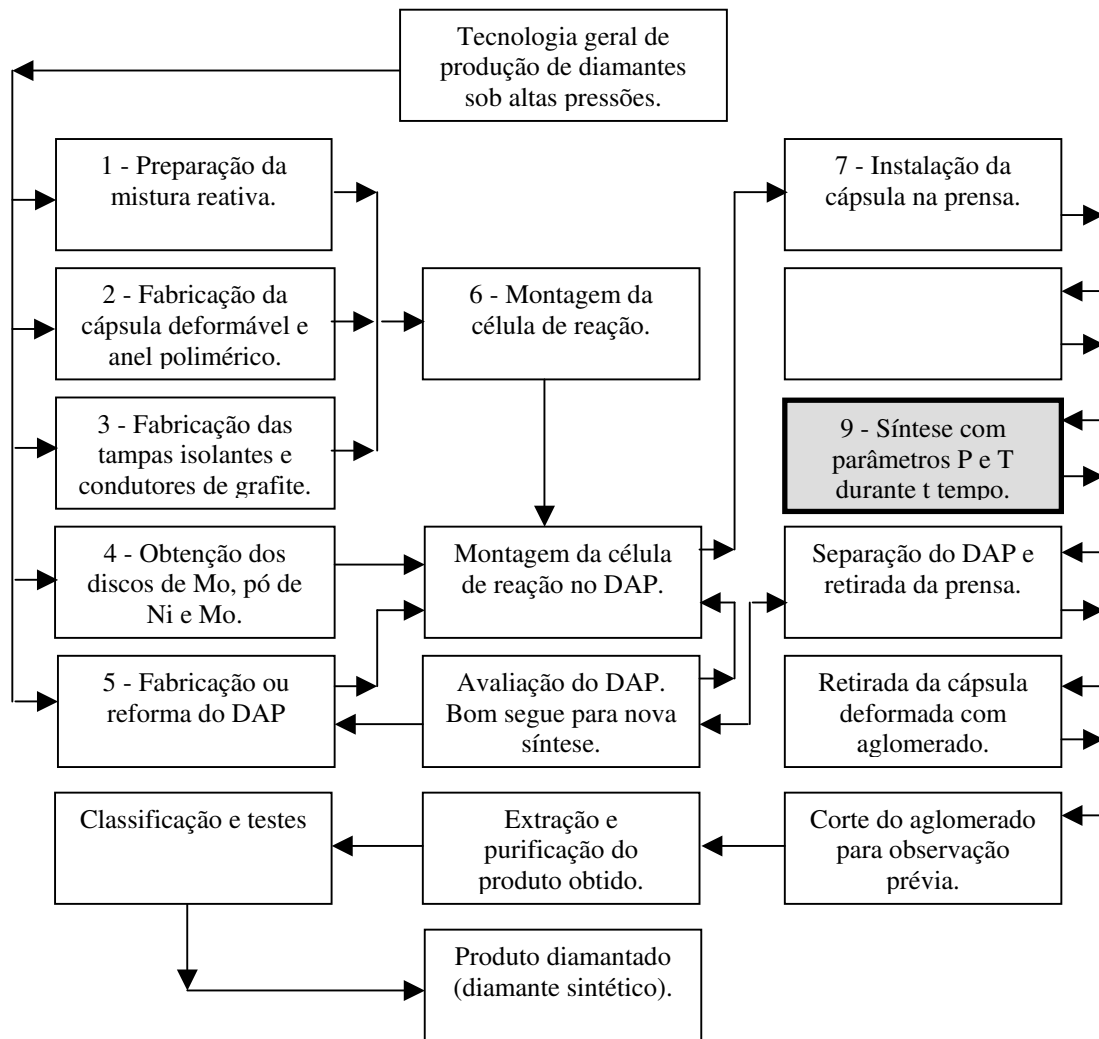


Figura 6 – Fluxograma simplificado da tecnologia em geral de produção de diamantes sob altas pressões estáticas no sistema Ni-Mn-C.

A montagem da cápsula deformável no DAP consiste na instalação dos cones de proteção nas bigornas, pó de molibdênio entre o cone de proteção e disco de Mo e pó de níquel entre o disco de Mo e a cápsula deformável. Devido à produção em série, entre as montagens existem alterações nas quantidades dos pós e precisão de montagem.

A precisão de fabricação do DAP e deformação plástica da superfície de trabalho da bigorna, utilizada na síntese, terão influência nos valores e gradientes da alta pressão e temperatura geradas na câmara de compressão do DAP.

A calibração da pressão e temperatura consiste em construir as curvas que relacionam a pressão no interior da câmara de compressão (P_2) com a pressão hidráulica no cilindro principal da prensa (P_1) e potência, corrente ou tensão com a temperatura na célula de reação. Devido à problemas tecnológicos, as calibrações são realizadas separadamente e podem ocorrer variações nas medições devido a:

presença de impurezas nos sensores, tipo de montagem adotada, precisão dos instrumentos de medida, dimensões da cápsula, entre outras.

Conseqüentemente pode ser concluído que cada etapa ou subtecnologia possui sua própria precisão de execução que terá influência sobre os resultados da síntese.

O processo de síntese é realizado da seguinte forma: no DAP é instalada a cápsula deformável contendo o material fonte de carbono e liga. Esse dispositivo é montado dentro de uma estrutura da prensa hidráulica. Então é gerada a força da prensa pela pressão hidráulica primária (P_1) que deforma a cápsula e gera pressão (P_2) dentro da câmara de compressão do DAP. Depois de atingir o valor da pressão de síntese, P_1 , que corresponde à pressão P_2 no interior da câmara de compressão necessária para a transformação do grafite em diamante, a corrente elétrica de aquecimento é acionada, a qual, por efeito Joule, eleva a temperatura da célula reativa. Após certo tempo, mantendo os parâmetros P e T em determinados níveis são formados os diamantes. Na seqüência, seguem-se o desligamento da corrente elétrica, redução da pressão, desmontagem do dispositivo e a retirada do produto obtido.

O resultado final da síntese, o aglomerado, será triturado e purificado com auxílio de ácidos. Em seguida os diamantes serão caracterizados e testados para classificação do produto.

2.3.2 PARTICULARIDADES DA UTILIZAÇÃO DO DAP TIPO BIGORNA

A síntese, utilizando DAP tipo bigorna observado na figura 7 (itens 1,2,3 e 8), é realizada com cápsula deformável (figura 7 - itens 4,5 e 11) contendo a mistura reativa (figura 7 – item 7). Em torno da cápsula deformável é instalado um anel polimérico (figura 7 – item 6) que tem a finalidade de auxiliar na formação da gaxeta com espessura otimizada.

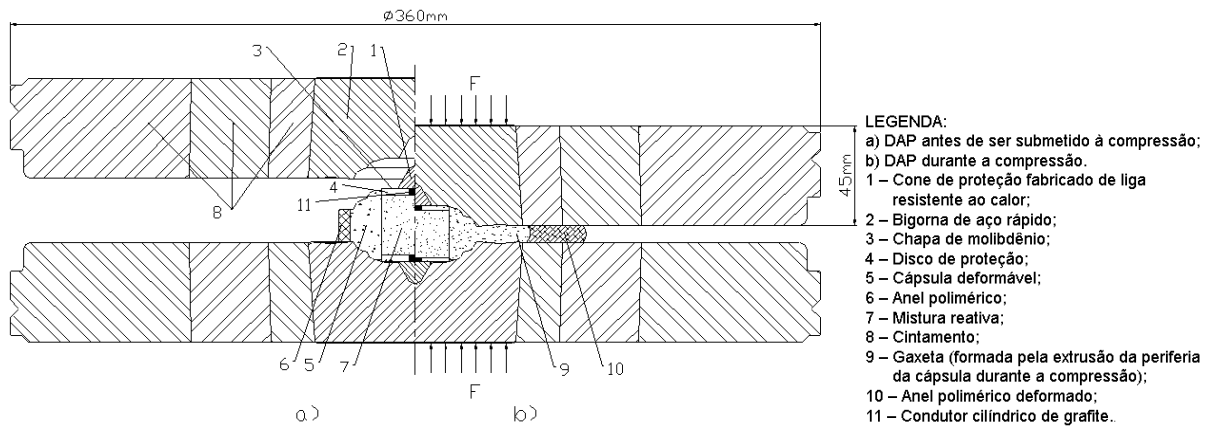


Figura 7 - DAP tipo bigorna com concavidade e cápsula antes (a) e durante compressão (b).

Na etapa (b) de compressão é definido o volume da cápsula deformada, a gaxeta será formada pelo material da cápsula (figura 7 – item 9) e deverá possuir espessura e diâmetro necessários para suportar a pressão gerada no interior da câmara de compressão e apoiar as superfícies carregadas. Portanto, a pressão na zona periférica da concavidade tem que ser maior que a pressão na câmara. Segundo Prikhna, et. al. (1975), a distribuição da pressão na superfície de trabalho do DAP do tipo bigorna apresenta o perfil mostrado na figura 8. Conforme pode ser observado, a região de maior concentração da pressão é na gaxeta, pois a mesma deve estar “travada” garantindo que não haja fuga de material durante o processo de síntese. No estudo de Prikhna foram desconsideradas as características da célula reativa que possui propriedades diferentes comparadas com as do meio compressível. Em geral, dependendo do tipo de DAP, a espessura crítica da gaxeta formada não ultrapassa 1 a 3,5 mm (Bobrovnichii, 1984).

Observando a figura 8, pode-se notar que existe uma uniformidade da distribuição da pressão na superfície de trabalho, principalmente a 4 GPa e 6,6 mm de raio. Entretanto isso não significa que no volume da câmara, na região da célula reativa, também seja. Existem gradientes da pressão nos sentidos axial e radial. Portanto, definir a precisão da regulação da pressão dentro da câmara de compressão é tarefa extremamente difícil (Prikhna, et. al., 1978).

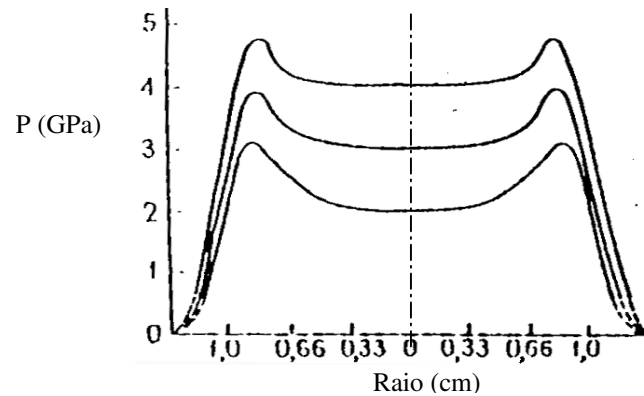


Figura 8 – Distribuição axial da pressão na superfície de trabalho da bigorna (\varnothing 20 mm) do DAP (Prikhna, et. al., 1975).

O aquecimento gera expansão térmica das partes, DAP e cápsula. Devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica, a pressão no interior da câmara de compressão aumenta. Durante a fusão do material catalisador, ocorre preenchimento dos poros do grafite aumentando a densidade com conseqüente redução na pressão interna. Na fase de transformação do grafite em diamante, novamente deve ocorrer redução da pressão, pois o diamante possui densidade maior que a do grafite. O parâmetro indireto, distância entre as bigornas ou altura crítica da gaxeta, pode apresentar dados que indicam o início de cada uma das etapas deste processo de variação da pressão interna.

Com relação à temperatura, pode-se afirmar que os gradientes aparecem no interior da câmara de compressão do DAP, por exemplo, devido à grande perda de calor por condução térmica (Kindlein, 1996). Indicando que os parâmetros indiretos temperatura inicial do DAP, vazão e temperatura do líquido de refrigeração podem influenciar no gradiente de temperatura da célula de reação devido a alterações na intensidade do fluxo térmico. Segundo Lsukrue (1965), a temperatura no interior da câmara de compressão aumenta gradativamente quando o DAP trabalha sem refrigeração, logo é difícil alcançar estabilidade do regime térmico. A aplicação da refrigeração conduz por um lado à estabilidade do regime de temperatura na câmara de compressão e por outro ao aumento nos gradientes quando a célula de reação tem maior altura.

A figura 9 apresenta o perfil do gradiente de temperatura no aquecimento direto (efeito Joule sobre a mistura reativa) para célula reativa com dimensões 8 mm de diâmetro e 12 mm de altura. Nesse trabalho (Samoylovitch, et. al., 1987), não foi considerada a presença das tampas isolantes e condutor de grafite. Além disso, não são apresentadas as linhas do gradiente na região da bigorna, indicando que o autor

desconsiderou a resistência de contato elétrico na área entre a mistura reativa e a bigorna.

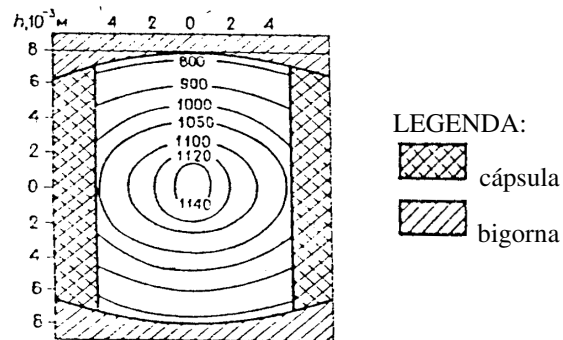


Figura 9 – Distribuição do campo de temperaturas para o aquecimento direto. (Samoylovitch, et. al., 1987)

No trabalho de Abreu (2001), foi utilizada simulação computacional para avaliar a distribuição da temperatura durante a síntese de diamante sintético usando camadas alternadas de grafite e liga solvente/catalisadora (Ni-Mn). Na simulação foi considerada a presença do condutor de grafite e tampas isolantes elétricas e térmicas. Conforme pode ser observado na figura 10, os resultados indicam que a região de maior temperatura está concentrada na área de contato elétrico entre o condutor de grafite e a bigorna.

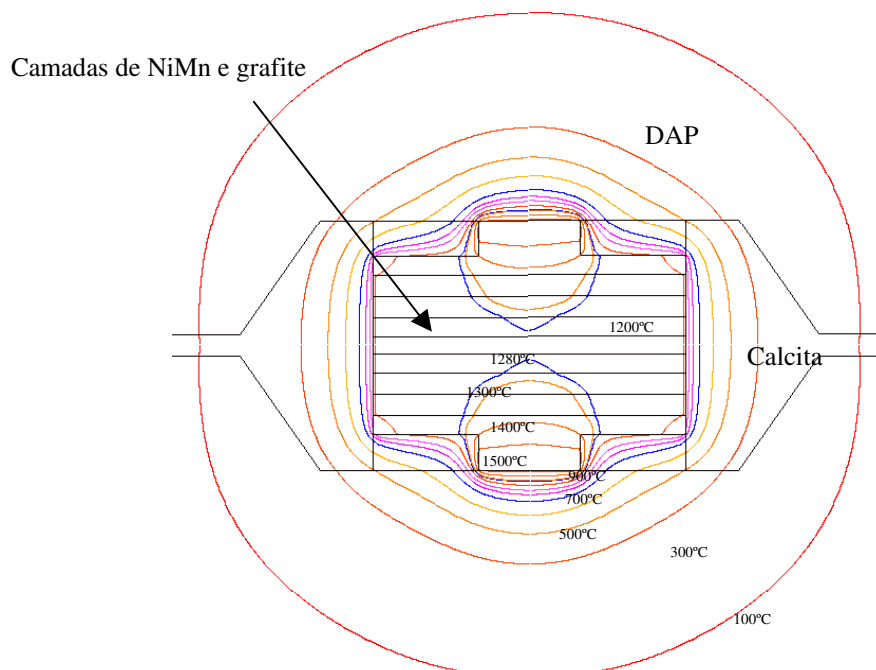


Figura 10 - Perfil do gradiente de temperatura para aquecimento direto e camadas alternadas. Dimensões: diâmetro 10 mm ; altura = 3,4 mm. Tempo = 11,93 min (Abreu, 2001).

Comparando os resultados de Abreu (2001) e Samoylovitch (1987), pode-se concluir que as tampas isolantes podem diminuir o gradiente de temperatura na célula reativa.

No trabalho de Levitas *et al.* (1989), foi realizada simulação computacional dos gradientes utilizando o método de elementos finitos. Os resultados são apresentados na figura 11, onde é observada mudança no perfil das linhas dos gradientes e da concentração dos diamantes formados em função do tempo do processo de síntese. Logo, mostrando que a distribuição de pressão e temperatura, na câmara de compressão do DAP tipo Bigorna, não são uniformes. Isso significa que ao longo do volume da célula reativa são criadas diferentes condições de P_2 e T para transformação do grafite em diamante. Desta forma, controlar a potência elétrica de aquecimento para se atingir a homogeneidade da temperatura é tarefa impossível, pois os sinais elétricos medidos correspondem à mudança dos parâmetros em todo o volume da câmara de compressão.

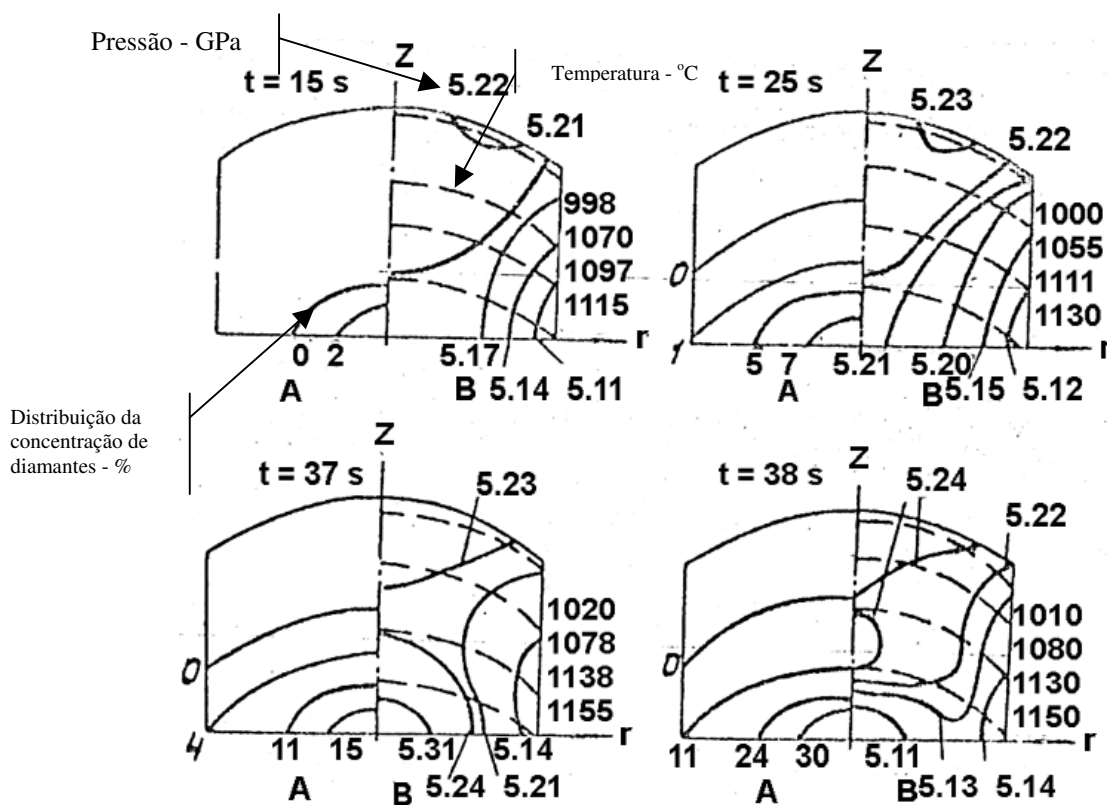


Figura 11 – Distribuição da concentração de diamantes (A - %), pressão (B – GPa linha contínua) e temperatura (B - °C linha tracejada) na célula reativa para diferentes tempo (Levitas, et. al. 1989, Novikov, et. al., 1983).

Além disto, os gradientes sofrem influência significativa da construção da célula reativa (mistura homogênea e camadas alternadas), dimensões da câmara de

compressão e materiais da célula reativa. A partir da análise e de acordo com o trabalho de Novikov, et. al. (1983), pode-se concluir que é extremamente complexo considerar todas estas variáveis nos cálculos e no sistema de comando.

Os dados da pressão e temperatura nos trabalhos de Levitas (1989), Novikov (1983), Abreu (2001) e Samoylovitch (1987) indicam que existem combinações distintas de P_2 e T ao longo do volume da célula reativa, isso justifica a distribuição de morfologia dos diamantes formados. Entretanto, normalmente na simulação computacional não são considerados os parâmetros indiretos do processo de síntese. Com isso, os resultados, em função de P_2 e T simulados, podem apresentar valores totalmente distintos dos realizados na prática. Embora, considerar todos os parâmetros diretos e indiretos seja uma tarefa economicamente inviável, utilizar a atual tecnologia para controlar os diretos e avaliar a influência de alguns indiretos pode resultar em melhoria no produto da síntese.

2.4 MÉTODOS E TÉCNICAS PARA EFETIVAR A SÍNTESE DE DIAMANTES:

2.4.1 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO E TEMPERATURA

Devido às severas condições observadas no interior da câmara de compressão, é impossível medir simultaneamente a pressão (P_2) e temperatura em qualquer ponto da câmara de compressão do DAP durante o processo de síntese. A inviabilidade da calibração simultânea da pressão e temperatura é gerada devido às particularidades nas montagens de cada sensor na cápsula e os metais sensores Bi, PbSe, Tl e Ba perderiam suas propriedades sob alta temperatura. Portanto, medir pressão e temperatura simultaneamente, sobre condições de APAT no DAP, é um problema impossível utilizando termopar e metais sensores de pressão. Na prática, a determinação do valor de P_2 é realizada através da dependência entre a pressão no interior da câmara e a pressão no cilindro principal da prensa (P_1), ou seja, (Leikin, et. al., 1980, Glagovsky, et. al., 1981).

$$P_2 = f(P_1),$$

onde:

- P_2 é a pressão no interior da câmara de compressão do DAP e
- P_1 é a pressão no circuito hidráulico.

O mesmo procedimento é empregado para a determinação da temperatura. Para este fim é utilizada a dependência da temperatura pela corrente, potência ou tensão elétrica de aquecimento, ou seja, (Leikin, et. al., 1980, Glagovsky, et. al., 1981).

$$T = f(I) \text{ ou } T = f(W) \text{ ou } T = f(V),$$

onde:

- T é a temperatura na câmara de compressão em °C;
- I é a corrente elétrica de aquecimento em Ampere;
- W é a potência elétrica de aquecimento em Watts e
- V é a tensão elétrica de aquecimento em Volts.

Para estimar a pressão na câmara de compressão do DAP, utilizam-se pontos fixos baseados na pressão de transição de fase dos elementos como Bi, Tl, Ba e PbSb a temperatura ambiente. Esses metais são montados no interior da célula de reação, após simultaneamente é registrada a pressão hidráulica e a resistência elétrica da amostra. Os pontos de variação de resistência são relacionados com a pressão hidráulica no cilindro principal da prensa para construção da curva de calibração de pressão.

Na calibração da temperatura, normalmente utilizam-se termopares montados com a junta quente inserida em determinada zona da célula reativa. O conjunto montado é instalado no DAP e ligado a um milivoltímetro ou termômetro calibrado para o termopar em uso. Em seguida, a cápsula é submetida a uma pressão inferior à de trabalho, pois devido à grande deformação sofrida pela gaxeta, ocasionalmente, os fios do termopar inseridos na amostra pela gaxeta, rompem inviabilizando as medições. Os registros da corrente, tensão ou potência elétrica são relacionados com a temperatura no interior da célula de reação e utilizados na montagem da curva de calibração de temperatura (Kindlein, 1999, Vianna, 2001, Ramalho, 2003). Entretanto, as condições para medição da temperatura (resistências de contato, temperatura ambiente, diferenças entre montagens, precisão do medidor e impurezas na liga do termopar) podem reduzir a precisão.

2.4.1.1 CALIBRAÇÃO DE P₂ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO HIDRÁULICA

Em diversos trabalhos, como por exemplo Kindlein (1999), Venkateswaran *et al.* (1996), Vereshchagin (1982), Shipilo (1978), são apresentadas técnicas para

realizar a calibração da pressão (P_2) considerando a pressão hidráulica (P_1) como referência. Não diferente, no trabalho de Vianna (2001), foi construída a curva de calibração na pressão para prensa hidráulica 2500 Ton, modelo D0044 da Ryazantypressmach, utilizando DAP tipo bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm feito de aço rápido, cápsulas deformáveis com mistura reativa homogênea contendo grafite e liga ($Ni_{42\%} + Mn_{58\%}$ em peso) na proporção de 1:1 e metais sensores PbSe e Bi. A partir dos dados da calibração, foi determinada a equação que define a pressão no interior da câmara de compressão (P_2) em função da pressão P_1 . Nos resultados do trabalho de Vianna (2001), concluiu-se que com a utilização da referida equação e meios computacionais, é possível determinar o parâmetro P_2 durante o processo de síntese. Dessa forma, pode-se avaliar se a pressão P_2 encontra-se no valor para obtenção dos diamantes. Entretanto no trabalho não foi considerado o aumento da pressão sobre condições de alta temperatura.

Como constatado no trabalho Strong e Bundy (1971), quando utilizada uma célula de sal, a pressão da amostra pode aumentar com o aumento da temperatura. Já no trabalho de Fukunaga (1999), os resultados indicaram que os valores de pressão durante o processo de síntese são 20% maiores do que aqueles obtidos a partir da calibração feita à temperatura ambiente. Além disso, a não uniformidade na deformação da cápsula com mistura e gaxeta no DAP, gera alterações da força efetiva da prensa sobre a amostra e causa alterações significativas nos gradientes de pressão de uma operação de síntese para outra, consequentemente aumentando a instabilidade do processo.

2.4.1.2 CALIBRAÇÃO DE P_2 EM FUNÇÃO DA ALTURA DA GAXETA

No trabalho de Fukunaga (1999) foram realizadas medições do deslocamento da bigorna em função de pressão hidráulica da prensa. Todas as vezes que a amostra foi submetida às condições de APAT, observou-se uma deformação anormal da gaxeta. Logo, determinou-se que deslocamento da bigorna é um método simples e sensível para descobrir a deformação anormal da gaxeta no DAP tipo Flat Belt (FB) utilizado nos estudos. No referido trabalho foi considerado o parâmetro indireto deslocamento da bigorna, porém não foram considerados outros como: temperatura do DAP antes e depois da síntese, temperatura e vazão do líquido de refrigeração, etc.

No trabalho de Potemkin (1998), foi proposta uma forma de avaliação da pressão durante o processo de síntese dos diamantes. O objetivo foi relacionar a altura da gaxeta com a pressão no interior da câmara de compressão durante a síntese do material superduro, possibilitando assim o uso do parâmetro “altura” para monitorar a pressão interna na cápsula deformada na câmara de compressão.

A medição da altura da gaxeta foi realizada com micrômetro de precisão ± 1 μm instalado na periferia do DAP tipo bigorna com concavidade. Dados experimentais sobre a pressão no interior da célula, em temperatura ambiente, foram obtidos usando como sensores os seguintes materiais Bi (I-II 2,55 GPa, II-III 2,69 GPa), TI (3,67 GPa) e PbSe (4,3 GPa). Segundo Potemkin, o erro deste método foi menor que 0,05-0,08 GPa. A figura 12 apresenta a curva de calibração da pressão em função da altura da gaxeta obtida por Potemkin (1998).

Segundo Potemkin, os valores de temperatura (1200 - 1250 °C) no intervalo de pressão de 3,5 - 5,0 GPa foram obtidos diretamente com o registro do ponto de fusão do cobre e método de análise térmica. Entretanto os valores apresentados não consideram as alterações sofridas pela gaxeta quando submetida à alta temperatura. Além disso, no trabalho não existem detalhes do procedimento adotado para esta determinação.

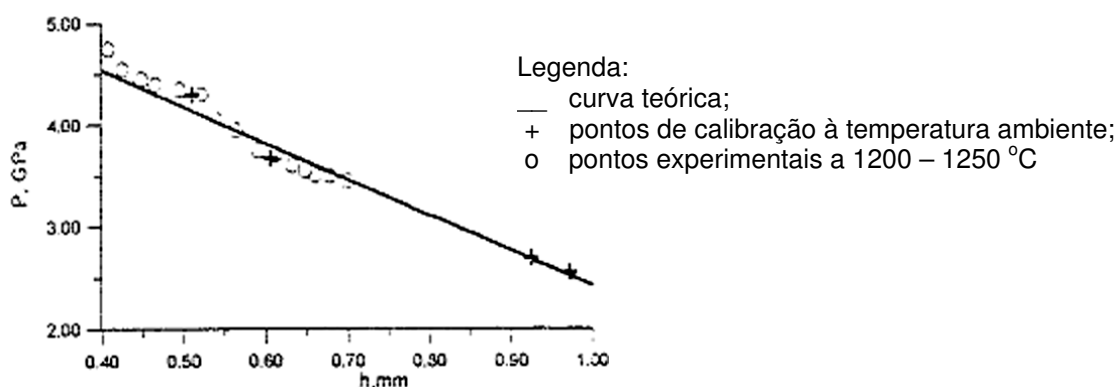


Figura 12 – Relação entre a pressão da célula e a altura da gaxeta (Potemkin, et. al., 1998).

A vantagem deste método de calibração é a possibilidade de estimar a pressão durante cada operação de síntese. A desvantagem reside nas dificuldades relacionadas com a instalação do micrômetro na periferia do DAP que é trocado a cada operação, além disso, as despressurizações rápidas das amostras seguidas de onda de choque mecânico (estouro) podem ocasionar descalibração ou dano ao aparelho de medida de distância.

2.4.1.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

Diversos pesquisadores desenvolveram métodos e técnicas para a calibração da temperatura utilizando como sensores termopares ou metais com ponto de fusão conhecido sob alta pressão. De acordo com os métodos existentes, Vianna (2001) construiu uma curva de calibração de temperatura para DAP tipo bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm, utilizando sensor termopar montado com fios de cromel e alumel, tipo K.

A curva de calibração de temperatura obtida por Vianna (2001) considerou os efeitos da alta pressão sobre a força eletromotriz (F.E.M.) do termopar, os termopares utilizados foram calibrados, desta forma reduzindo erros devido às impurezas existentes na liga. Ainda, com base nos coeficientes de inclinação encontrados a partir das curvas de calibração de temperatura em níveis de pressão P_1 de 20, 30 e 40 MPa, foi determinada a equação que define a inclinação da curva em função da pressão hidráulica aplicada sobre a amostra, conforme apresentada.

$$y = -0,095.\ln(x) + 1,837,$$

onde:

- y - coeficiente de inclinação e
- x - pressão em MPa.

A partir desta equação foi realizada a projeção do coeficiente de inclinação para o nível de pressão de 100 MPa. Segundo Vianna (2001), esse método foi necessário para evitar os rompimentos dos fios dos termopares devido às grandes deformações sofridas pelos fios em pressões P_1 superiores a 40 MPa.

2.4.2 FALHAS DURANTE O PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES

Durante a manutenção da alta pressão e alta temperatura (APAT), ou seja, durante a síntese, a distância entre as bigornas (espessura crítica da gaxeta) deve ser mantida com alguma precisão. Caso contrário pode ocorrer a despressurização instantânea em forma de ejeção rápida acompanhada por onda de choque mecânica (estouro). Este fenômeno pode acontecer quando (Bobrovitchii, et. al., 1999):

- as partes que compõem o DAP possuem paralelismo fora da tolerância ou,
- DAP com excentricidade fora do eixo da prensa ou,
- deformação não uniforme da estrutura da prensa ou,

- velocidade do carregamento fora dos limites ou,
- o aquecimento da bigorna atinge um valor crítico ou,
- o volume inicial ou altura da cápsula deformável é maior que o necessário ou,
- a densidade da célula reativa é maior que o necessário ou,
- a velocidade da redução da pressão no fim da síntese ultrapassa um determinado limite ou,
- as partes do DAP não estão bem instaladas antes da compressão.

A prática tem mostrado que a ejeção rápida em forma de estouro pode gerar danos à bigorna, inutilizando-a ou diminuindo sua vida útil. Por isso, o ideal é evitar este efeito, mas na indústria dificilmente este objetivo é alcançado (Shulzhenko, et. al., 1977). Entretanto, no trabalho de Vianna (2001), foi apresentada uma metodologia para desligar a prensa no instante da ejeção rápida em forma de estouro, reduzindo, desta forma, os danos causados por este efeito. O método proposto considera a variação do deslocamento ou pressão hidráulica (P_1) como parâmetro para o desligamento.

2.4.2.1 EJEÇÃO RÁPIDA EM FORMA DE ESTOURO

No trabalho de Bobrovnichii (1999) encontram-se dados indicando que os estouros podem ocorrer durante: a geração da pressão de trabalho (P_1); manutenção da pressão (P_1) e temperatura ou ainda durante a redução da pressão P_1 . A situação mais grave pode ocorrer durante a manutenção, pois a mistura reativa com temperatura acima de 1200°C ao ser expelida comporta-se como maçarico destruindo as bigornas. Nas diferentes etapas do processo de síntese, existem causas específicas que levam a este efeito negativo. Por exemplo, após atingir a pressão de síntese, nos instantes iniciais do aquecimento pode ocorrer o estouro devido ao aumento da pressão na câmara de compressão do DAP gerada pelo efeito da expansão térmica, ou devido ao aquecimento da bigorna gerando alterações nas condições de formação da gaxeta.

No trabalho de Vianna (2001), os resultados indicam que após início do aquecimento, a combinação da instabilidade na formação da gaxeta e variação da temperatura pode causar estouro. Também foi observado que as curvas de tensão (V), corrente (I) e potência (W) elétrica do processo, não apresentam nenhum comportamento que possa ser utilizado para prever o estouro. Entretanto, em média,

as curvas de P_1 apresentaram, depois da ejeção, queda brusca da pressão em aproximadamente 20% (Vianna, 2001). Somente após este instante as curvas de V , I e W indicam alterações bruscas nos valores. Em alguns casos, devido à ejeção de grande volume do material da cápsula deformada, ocorreu curto circuito indicado pelo aumento rápido (200 A/s) da corrente elétrica.

Para reduzir ou eliminar os efeitos negativos da ejeção rápida em forma de estouro, com auxílio de meios computacionais, possivelmente podem ser utilizados os parâmetros taxa de variação da pressão P_1 ou altura crítica da gaxeta como indicadores para o desligamento total do processo. A adoção de um destes parâmetros para o desligamento do processo pode proteger o DAP e, conseqüentemente, aumentar a produtividade, devido à eliminação do tempo de troca do mesmo, e reduzir os custos de produção.

2.4.2.2 CURTO CIRCUITO

O curto circuito ocorre quando, durante o aquecimento, as bigornas apresentam contato elétrico entre si podendo provocar: danos ao DAP, rede elétrica da prensa e/ou queima do tiristor responsável por regular a corrente no primário do transformador de aquecimento. Raramente ocorre, mas algumas providências devem ser tomadas para evitar estas conseqüências negativas.

No trabalho de Vianna (2001), foi observado que o curto circuito pode ser identificado através do aumento brusco na taxa de variação da corrente elétrica. Considerando meios computacionais para cálculo da taxa, durante o processo, e um valor limite pré-definido, pode-se rapidamente desligar o sistema e conseqüentemente diminuir os danos.

2.4.2.3 ELETRO EROSIÃO NÃO CONTROLADA

A eletro erosão não controlada compreende o aquecimento pontual da bigorna e conseqüente fusão da mesma, podendo gerar perda do DAP. Este aquecimento pontual é gerado pelo aumento da resistência de contato que pode ser ocasionado pela redução da pressão interna da câmara de compressão ou falhas da instalação da cápsula no DAP.

A figura 13 apresenta o aspecto do cone de proteção que sofreu fusão no trabalho de Abreu (2001). Os resultados indicaram que o níquel em pó, colocado entre o cone de proteção e disco de molibdênio, também sofreu fusão mostrando

que a temperatura atingiu valores na faixa de 1455°C (temperatura de fusão do níquel).

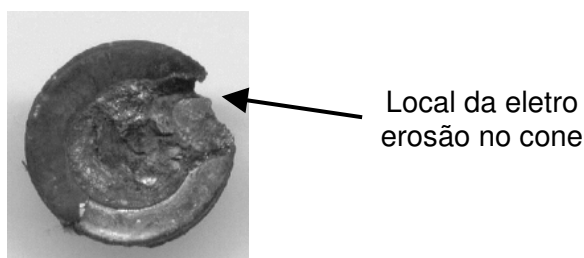


Figura 13 - Cone de proteção fundido por eletro erosão (Abreu, 2001)

Após análise dos dados do trabalho de Vianna (2001), foi observado que o início da eletro erosão pode ser identificado pela redução da corrente ou potência, ou pelo aumento da resistência elétrica considerando a tensão constante. Conforme apresentado, esses fatos podem ser justificados por leis elétricas elementares.

$$W = V.I = \frac{V^2}{R},$$

onde:

- W – potência (W);
- R - resistência (ohm);
- V - tensão (V) e
- I – corrente (A).

O aumento da resistência elétrica é gerado no contato entre o condutor de grafite e a bigorna, causando um super aquecimento seguido de fusão. Segundo os dados de Vianna (2001) e Shalimov *et al.* (1977), durante a formação dos diamantes existe dinâmica de variação da resistência elétrica do sistema. Utilizando DAP tipo bigorna com concavidade de diâmetro 55 mm feito de aço rápido, a taxa para a resistência elétrica está em torno de $0,3 \times 10^{-5} \Omega/s$, ou seja, seis vezes menor comparando com a taxa de $1,8 \times 10^{-5} \Omega/s$ da eletro erosão. A partir dos dados, pode-se concluir que é possível detectar a eletro erosão considerando as taxas médias limites de variação da resistência e potência elétricas superiores a $1,5 \times 10^{-5} \Omega/s$ e 10 W/s, respectivamente, e inferior em 3,5 A/s para a corrente elétrica. Entretanto, para este fim deve ser desenvolvido sistema e algoritmo computacional que seja capaz de analisar as taxas e interromper o processo de síntese no início da eletro erosão.

2.4.3 REPRODUTIBILIDADE DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES

No trabalho de Fukunaga, et. al (1999), foi reportada técnica básica para controle e medição de pressão e temperatura no DAP flat-belt (FB). Este DAP foi projetado para ser utilizado em APAT na síntese de diamante e materiais relacionados com pressões entre 3 a 8 GPa (Fukunaga, et. al., 1999, Yamanoka, et. al., 1992).

Pressão e temperatura são os principais parâmetros que influenciam sobre a nucleação e crescimento dos diamantes nas condições de APAT (Strong, et. al., 1967). Na produção de diamante industrial com DAP tipo Belt, a pressão e temperatura devem ser controladas com grande precisão para obtenção de diamantes com morfologia cubo-octaédica e granulometria entre 0.1 e 0.7 mm (Fukunaga, et. al., 1999).

Em tal processo, a reprodutibilidade da síntese pode ser obtida pelo controle preciso da pressão, temperatura e vários parâmetros indiretos ligados com as características da cápsula montada. No estudo básico da síntese de diamante em APAT, os valores de pressão e temperatura são importantes para definir a região de nucleação espontânea e crescimento dos cristais. Porém, como já discutido, controlar com boa precisão a pressão P_2 e temperatura no interior da câmara de compressão é um problema difícil, pois tanto cápsula quanto gaxeta são comprimidas sobre as condições operacionais de APAT. A pressão P_2 na câmara de compressão não pode ser calculada pela carga da prensa e a área seccional da cápsula. De acordo com a calibração, estima-se a pressão na amostra pela curva de calibração que é uma função de pressão hidráulica da prensa e pressão P_2 obtida por pontos fixos de transformação dos metais sensores. Deve ser observado que a calibração da pressão é feita à temperatura ambiente, e normalmente ignoram-se as alterações da pressão quando a amostra está submetida a temperaturas superiores. Além disso, a calibração é realizada em cápsula com montagem especial, podendo ter características (altura, peso, densidade, etc) distintas das encontradas na produção em massa.

2.4.4 PARTICULARIDADES DE FORMAÇÃO DA ALTURA CRÍTICA DA GAXETA

No trabalho de Fukunaga *et al.* (1999), foram realizadas medições do deslocamento entre as partes do DAP. A figura 14 apresenta exemplos típicos do deslocamento da bigorna durante as fases de compressão e descompressão

utilizando DAP tipo FB. No trabalho, uma cápsula deformável com altura total 27.4 mm contendo NaCl e aquecedor de grafite, foi comprimida em aproximadamente 26 % a uma pressão entre 5 a 6 GPa, ou seja, redução da altura para aproximadamente 20,3 mm. Segundo Fukunaga *et al.*, a dispersão da medição dos valores de deslocamento da bigorna foram estimados em aproximadamente 2 % comparado com a região de pressão para formação dos diamante. Também pode ser observado no figura 14 diferenças nas curvas de compressão e descompressão. Este fato pode estar relacionado com forças de atrito nas vedações do sistema hidráulico, superfícies de trabalho do DAP e deformações.

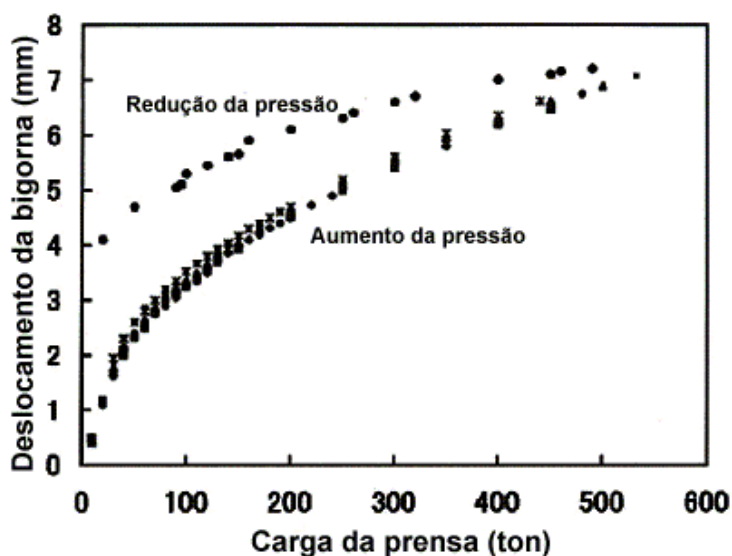


Figura 14 - Exemplos típicos de deslocamentos da bigorna durante a síntese de diamante (Fukunaga, et. al., 1999).

Ainda no trabalho de Fukunaga, em algumas experiências rotineiras, as curvas de deslocamento das partes do DAP divergiram da tendência normal APAT, mas este fenômeno não foi explicado. Também foi observado que basicamente a curva de medição do deslocamento reflete a deformação da gaxeta, mas não foi mencionada a influência da deformação elástica dos elementos do DAP sobre o valor do deslocamento ou precisão da medição.

Já no trabalho de Potemkin (1998), foi realizada medição não automática da distância entre as partes do DAP durante a síntese de diamantes utilizando DAP tipo bigorna. Os resultados indicaram que é possível correlacionar a altura da gaxeta com a pressão no interior da câmara durante a síntese do material superduro, possibilitando assim o uso do parâmetro altura na monitoração da pressão interna da cápsula deformada. A partir da curva de calibração feita por Potemkin e medições da altura, durante a síntese, foi construída curva que relaciona altura e pressão

estimada com o tempo do processo de síntese. A figura 15 apresenta exemplo do comportamento da pressão estimada e altura da gaxeta durante a síntese com pressão hidráulica constante.

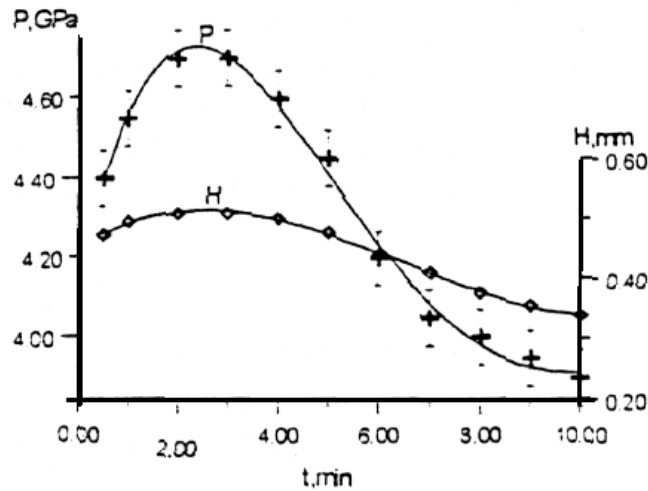


Figura 15 - Variação da pressão na câmara de compressão e altura de gaxeta no período de aquecimento com pressão P_1 constante (Potemkin, 1998).

Nesse trabalho, experimentalmente, Potemkin determinou que uma menor variação da altura durante o processo indica menor rendimento médio e melhor qualidade. Concluiu que isso pode ser relacionado com a variação da pressão na câmara de compressão.

Utilizando prensa de 2000 toneladas modelo D0043, Vinogradov (1987) construiu curvas de compressão da cápsula deformável. As medições da aproximação entre as partes do DAP foram realizadas com precisão de $\pm 0,1$ mm e utilizando DAP tipo bigorna com concavidade de 55 mm de diâmetro (Vinogradov, 1987). As curvas foram contruídas considerando os resultados médios do carregamento e descarregamento de 6 cápsulas sem aplicação do aquecimento. A figura 16 apresenta curvas de compressão da cápsula feita de calcita (pedra litográfica) com ligante a base de álcool polivinílico.

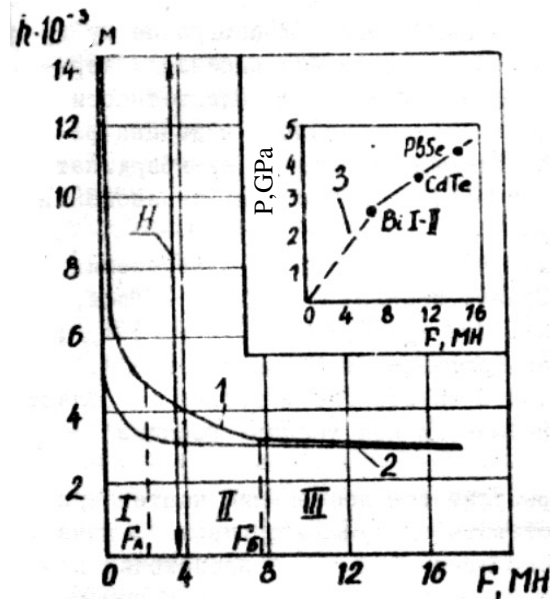


Figura 16 - Diagrama de compressão da cápsula deformável $h_2=f(P_1)$ (Vinogradov, 1987).

Segundo Vinogradov (1987), durante o aumento da pressão ou após atingir a força de aproximadamente 8,0 MN não houve mais extrusão do material da gaxeta. O processo de carregamento (curva 1) pode ser dividido em três estágios:

- I - aproximação entre partes do DAP, principalmente devido à deformação plástica do material da cápsula (~9 mm) sob aumento não significativo da pressão P_1 (ou força da prensa);
- II - aproximação devido à deformação plástica/elástica do material da cápsula (~2mm) sob aumento significativo da pressão P_1 (ou força);
- III - aproximação entre partes do DAP, provavelmente devido à deformação elástica da gaxeta (pequena inclinação).

Vinogradov não apresentou o valor da pressão P_2 correspondente à força da prensa de 16 MN. Entretanto, de acordo com os dados do artigo, a formação da gaxeta é finalizada sob força de 8 MN ou aproximadamente metade da força de trabalho (curva de calibração acima do gráfico da figura 16). Isso significa que a pressão P_2 é de 4,5 GPa e a gaxeta é formada sob a metade da força (8 MN) ou 2,2–2,3 GPa (50%). A confirmação desta informação pode ser realizada a partir da análise das curvas de h_c e registros de calibração.

Após formação da gaxeta observa-se a inclinação para curva h_c sob manutenção de P_1 . Esse fato pode estar relacionado com fluência do material da gaxeta sob ação da carga. Considerando esta informação, este efeito pode ser maior para as prensas que utilizam multiplicador no aumento e manutenção da pressão.

A curva 2 (figura 16) corresponde à medição durante a redução da pressão. Caracteriza-se pela energia da deformação elástica acumulada no material da cápsula deformada e mistura reativa durante o carregamento. Nela podem ser vistos os estágios característicos: o primeiro praticamente coincide com o 3º estágio do carregamento. Isto justifica o mecanismo de descarga proposto no trabalho de Novikov e Gerasimovitch (1988). Ainda, no referido trabalho, não foram consideradas as deformações elásticas das bigornas.

As curvas de aproximação entre as partes do DAP durante a “compressão-descompressão” dos trabalhos de Fukunaga, et. al., (1999) e Vinogradov (1987) são semelhantes. Entretanto, no trabalho de Fukunaga não é possível caracterizar os três estágios de carregamento, conforme os dados de Vinogradov.

Entre os trabalhos analisados não foram apresentados dados técnicos sobre o sistema de medição da altura da gaxeta durante o processo de síntese e possibilidade da utilização desta medição na indústria.

2.4.5 DIAGRAMAS DE CONTROLE DA P E T DO PROCESSO DE SÍNTESE

A nucleação e crescimento dos diamantes são obtidos a partir da manutenção dos parâmetros P e T durante determinado tempo e de acordo com o diagrama de fase do carbono.

No trabalho de Wakatsuki (1998), foi estudado o efeito da recristalização do grafite e proposto diagrama de manutenção de P e T. Conforme a figura 17A, Wakatsuki propôs um diagrama para variação pressão e temperatura durante o processo de síntese. Segundo ele, esse diagrama pode estabelecer o equilíbrio desta dupla cristalização do grafite e diamante. Em experimentos, utilizando esse diagrama, foram produzidos diamantes com granulometria média acima da obtida utilizando pressão constante. O efeito da recristalização também foi estudado nos trabalhos de Vianna (2001), Wakatsuki, et. al. (1997), Wang, et. al. (1994) e Chen (2005). Concluíram que este recrescimento tem efeito supressivo na densidade de nucleação dos diamante. Logo, o papel do primeiro estágio é diminuir a densidade de centros nucleação dos diamantes, desta forma evitando interferência entre partículas vizinhas na fase de crescimento dos grãos. Isso indica uma menor quantidade diamantes concorrendo pela fonte de carbono e conseqüentemente maior granulometria. De acordo com Wakatsuki, 1998 (figura 17A), o processo consiste em elevar a pressão P_1 abaixo da mínima pressão para nucleação dos

diamantes e aquecer rapidamente à temperatura de reação T durante o tempo t_1 . Em seguida a pressão é elevada ao segundo estágio (P_2), e esta condição é mantida pelo tempo t_2 .

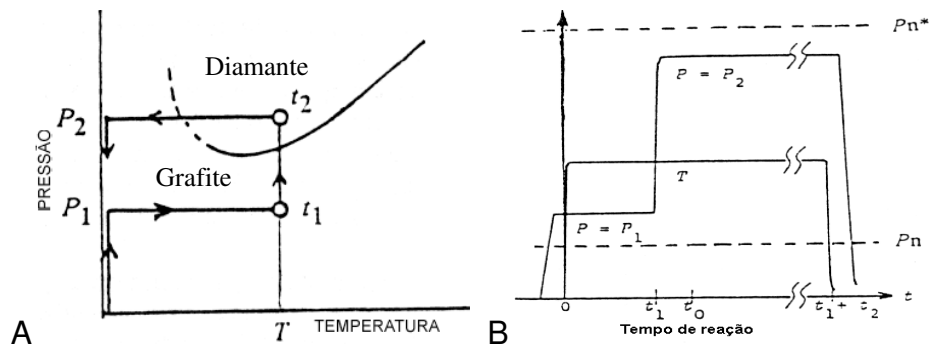


Figura 17 - Diagrama da pressão e temperatura para síntese de diamantes (Wakatsuki, 1998).

A figura 17B corresponde ao digrama de manutenção de P e T durante a síntese. Foi observado que a duração satisfatória do primeiro estágio está entre 1 a 2 minutos, a uma temperatura ao redor de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando solvente/catalisador Co . No segundo estágio da manutenção da pressão, o valor de P_2 deve ser de acordo com o gráfico da figura 18, pois a pressão P_n foi avaliada como a mínima P_2 na qual foi observada nucleação dos diamantes. Desta forma, quanto maior o tempo de tratamento, maior a pressão necessária para provocar a nucleação dos diamantes. Nesse trabalho, também foi determinado que as propriedades do grafite terão influência na densidade e nucleação de diamantes (Wakatsuki, 1998).

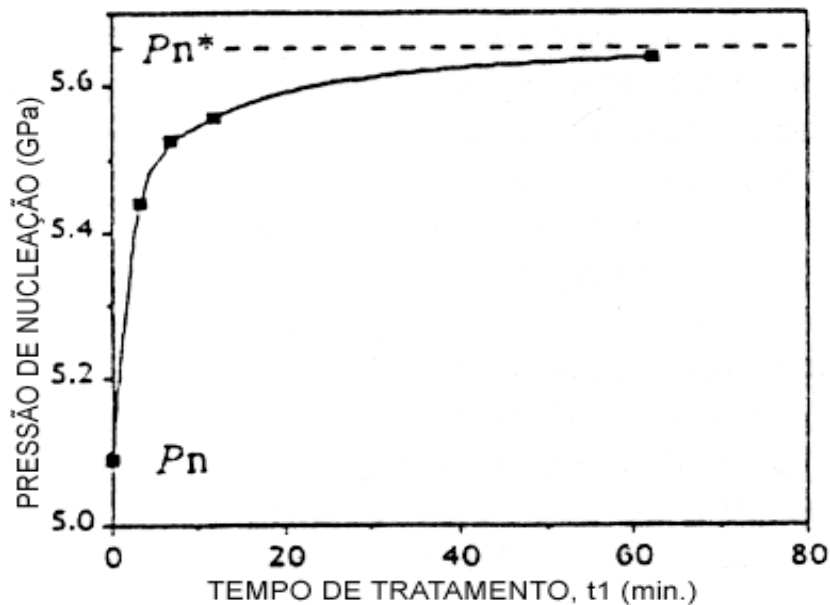


Figura 18 – Intervalo da pressão de nucleação de diamantes versus tempo de tratamento t_1 (Wakatsuki, 1998).

Como foi explicado, o material fonte de carbono normalmente utilizado na síntese é grafite artificial contendo defeitos. Enquanto o grafite recristalizado na solução de carbono contém poucos defeitos, tem tamanho de partícula grande (vários μm) e encontra-se saturado com metal solvente/catalisador. Assim, foi observado que o grafite recrescido na etapa 1 é tão estável quanto o grafite ideal. Essa situação foi qualitativamente compreendida, entretanto informação quantitativa não foi avaliada. No trabalho de Wakatsuki (1998), não foram discutidos métodos, técnicas e instrumentos que podem ser utilizados para implementar o controle automático dos parâmetros P e T de acordo com o diagrama proposto. Além disso, não foram discutidos os efeitos dos parâmetros indiretos no diagrama proposto e, conseqüentemente, na qualidade e produtividade dos diamantes obtidos.

No trabalho de Pink (1987) foram propostos dois diagramas para síntese geral com os seus respectivos parâmetros de pressão e potência em função do tempo. Os diagramas podem ser observados na figura 19.

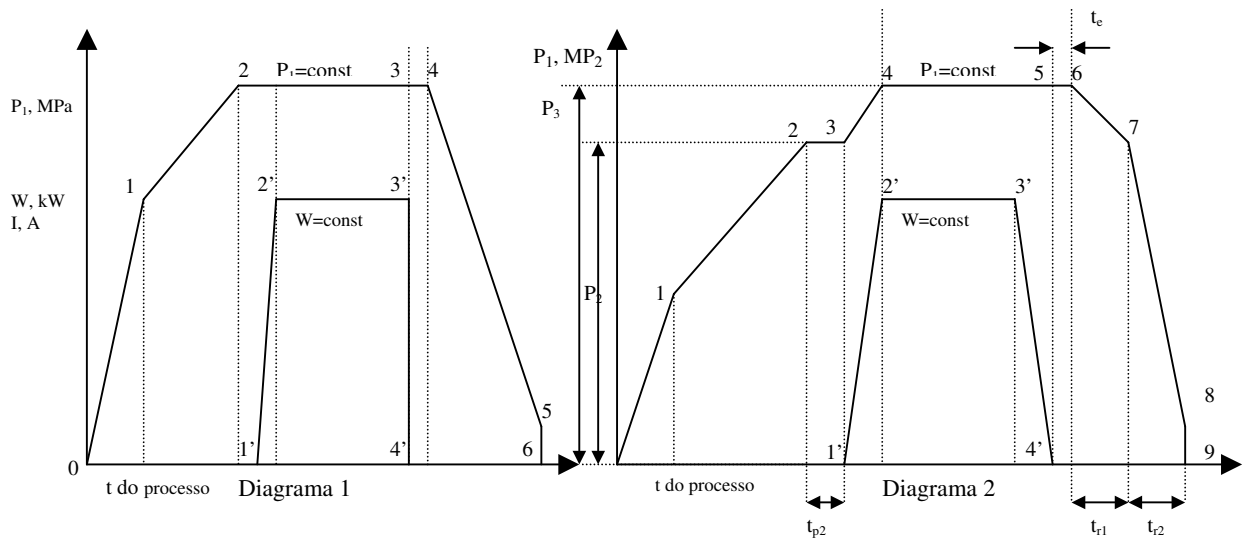


Figura 19 – Diagrama dos parâmetros de síntese durante o processo. 1 – Diagrama simples. 2 – Diagrama complexa (Pink, 1987).

Geralmente, o diagrama 1 da figura 19 é aplicado na indústria para a síntese simples. Ele consiste de aumento rápido da pressão até o ponto 1, redução da velocidade do aumento da pressão até alcançar o ponto 2 (pressão de trabalho). Do ponto 2 ao ponto 4, o nível de pressão P_1 é mantido constante com alguma precisão. No ponto 4, inicia-se a redução da pressão com baixa velocidade, desta forma reduzindo a possibilidade de ejeção rápida em forma de explosão da câmara de compressão. No ponto 5, inicia-se o curso acelerado de retorno dos elementos da prensa.

O acionamento do sistema de aquecimento pode ser efetuada no ponto 2 ou um pouco depois (1') e continua até o ponto 2', onde a potência deve ser mantida constante. No ponto 3 (3') o aquecimento é desligado antes da redução da pressão no ponto 4.

Existem algumas variações da duração da execução das etapas do diagrama e também dos valores da pressão ou potência (corrente elétrica) para diversas tecnologias, o trecho 2' – 3' apresenta o tempo onde ocorre efetivamente a síntese, ou seja, é o trecho onde a pressão e temperatura são mantidas constantes.

A figura 19 também apresenta outro diagrama (2) para a síntese complexa que pode ser utilizado para obtenção de monocristais. O diagrama 2 consiste do aumento rápido da pressão inicial até o ponto 1, seguido de redução da velocidade de aumento da pressão hidráulica até se alcançar a pressão P_1 (ponto 2). Entre os pontos 2 e 3 é realizada a manutenção da pressão P_1 durante certo tempo. O processo prossegue com novo aumento da pressão até alcançar a pressão de trabalho. Do ponto 3 até o 4, em qualquer instante, pode ser acionada a corrente de aquecimento (pontos 1' e 2'). A manutenção da pressão P_1 pode durar muito tempo (até 7 dias). Algumas tecnologias exigem aumento da pressão do ponto 4 ao ponto 5, com taxa de 0,1 MPa/min (Pink, 1987). O intervalo entre os pontos 5 e 6 é chamado tempo de relaxamento. Após esta etapa é iniciada a redução da pressão. Essa redução que pode ser feita em duas ou mais etapas e está relacionada com a necessidade de se manter algumas condições do suporte da bigorna para não destruí-la ou para manter a integridade dos cristais obtidos. No ponto 8 a pressão P_1 está entre 5 e 10 MPa e inicia-se o retorno rápido dos elementos da prensa para a posição inicial.

No diagrama 2 da figura 19, o aquecimento deve ser iniciado entre os pontos 3 e 4 ou depois do ponto 4 e pode ser realizado com velocidade variável até determinado valor de potência (ponto 2'). A manutenção da potência ou corrente elétrica deve ser realizada entre os pontos 2' e 3'. No ponto 5 do gráfico da pressão que corresponde ao ponto 4' do gráfico da potência, deve-se iniciar a redução da potência ou corrente de aquecimento até atingir o valor 0. Infelizmente, o autor não apresentou informações sobre a utilização prática desses diagramas. Também não citou técnicas ou instrumentos de controle utilizados para a manutenção dos diagramas.

No trabalho de Vianna (2001), foi proposto diagrama de manutenção de P com T em dois estágios. Após atingir a pressão necessária para síntese (figura 20-2), o primeiro estágio proposto de T compreende pré-aquecimento durante 30 segundos com temperatura entre 300 e 450 °C. Na seqüência a temperatura é elevada em forma de rampa até o patamar de síntese. Segundo os dados de Vianna, o primeiro estágio foi utilizado para promover pré-aquecimento do DAP e tratamento térmico do grafite.

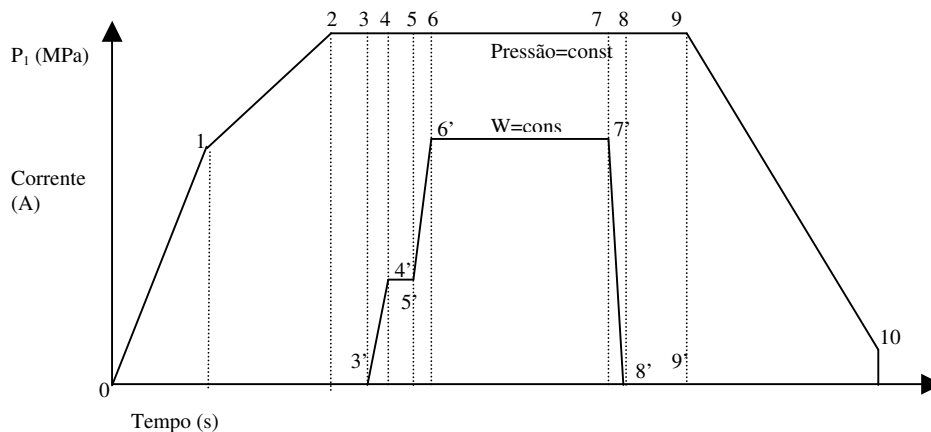


Figura 20 – Diagrama de manutenção dos parâmetros do processo de síntese (Vianna, 2001).

Os diagramas das figuras 17B, 19 e 20 apresentam traços semelhantes, ou seja, obrigatórios: acionamento do aquecimento após atingir determinado valor de pressão; desacionamento do aquecimento antes da redução da pressão, aguardando certo tempo para a refrigeração da célula reativa; redução da pressão. No interior da câmara de compressão, principalmente na região da célula reativa, além dos gradientes de pressão (Levitas, et. al., 1989) e de temperatura (Samoylovitch, et. al., 1987, Abreu, 2001, Levitas, et. al. 1989), estes variam devido à deformação da gaxeta sob aumento da temperatura, pela fusão do metal solvente/catalisador e crescimento dos diamantes. É extremamente complexo, registrar estas mudanças internas, entretanto os dados de Potemkin (1998) indicam que é possível monitorar a variação da pressão interna através do parâmetro indireto “altura da gaxeta”. Além disso, as medições da pressão hidráulica e parâmetros elétricos podem possibilitar o controle do processo de maneira mais eficiente, reduzindo as variações de pressão e temperatura, conseqüentemente evitando que as mesmas fiquem fora da região de transformação do grafite em diamante, desta forma melhorando a produtividade.

Nos trabalhos analisados não foram discutidas as influências dos parâmetros indiretos sobre os valores de P_2 e T utilizados no diagrama de manutenção e não foram apresentadas informações dos possíveis métodos e instrumentos para o controle efetivo dos parâmetros diretos. Considerando os dados, conclui-se que o estudo do processo de síntese de diamantes, ou de outro material superduro, somente pode ser realizado a partir de instrumentos utilizados para registro e controle, quando for o caso, dos parâmetros diretos e indiretos. Logo, é necessário desenvolver um sistema capaz de controlar e registrar os parâmetros, desta forma fornecendo recursos para otimização do processo de obtenção de materiais superduros.

2.4.6 SISTEMA DE COMANDO, CONTROLE E MONITORAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE

Geralmente, para qualquer tecnologia industrial de produção de diamantes sobre APAT, o sistema de comando, controle e monitoração da prensa tem a possibilidade de trabalhar em dois regimes principais: manual e semi-automático. O regime manual é utilizado para ajuste dos parâmetros, manutenção da prensa e calibração do dispositivo de alta pressão. Os parâmetros estabelecidos durante a calibração manual são utilizados no regime semi-automático (Glagovsky, et. al., 1989). Estas informações têm caráter de “know-how” e não são divulgadas de forma completa. Somente alguns trabalhos abordam o assunto sobre a influência do comando sobre o processo de síntese.

Em Fukunga (1999), foi utilizada prensa especial (Máquina Kamata Cia., Saitama, Japão) conforme esquema da figura 21. No trabalho, a cápsula e gaxeta foram comprimidas dentro do DAP Belt a uma velocidade de aproximadamente 0.6 mm/min, valor determinado pelas vazões do sistema hidráulico. A pressão de trabalho da prensa foi controlada usando uma pequena bomba auxiliar. A potência elétrica de aquecimento foi provida enquanto monitorava-se a voltagem e corrente no aquecedor. A potência da unidade tiristorizada foi regulada em função da diferença entre o valor medido na entrada do controlador e a temperatura desejada. Um suprimento de água, utilizada como fluido refrigerante, foi introduzido nos canais existentes entre a bigorna e o cilindro.

No referido trabalho não foram apresentados detalhes técnicos da montagem, sinais, tipo de controladores, algoritmos de controle, tipo e montagem do sensores, assim com não foi descrito se o controle de pressão foi realizado de forma manual

ou automática. Os parâmetros indiretos como temperatura do fluido de refrigeração, vazão do fluido de refrigeração não foram citados e considerados.

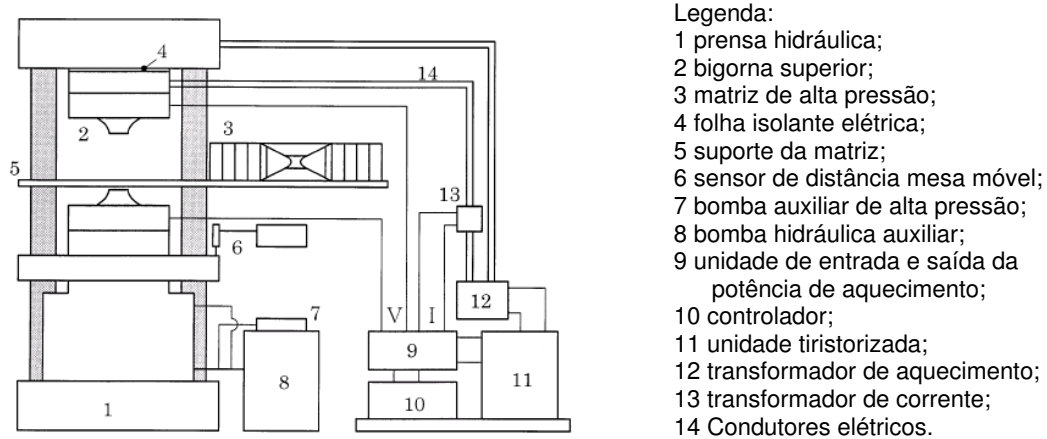


Figura 21 - Esquema prensa hidráulica (Máquina Kamata Cia., Saitama, Japão) com DAP tipo Flat-Belt (Fukunga, et. al., 1999).

Borimsky, et. al. (2003), citaram que as prensas utilizadas na Ucrânia e Rússia para produção de MSD industrial são equipadas com instrumentos de controle e indicação visual, dificultando a aquisição de dados para fins tecnológicos. Logo, foi proposto um sistema móvel de monitoração e armazenamento das informações do processo sobre APAT. No resultado do trabalho foi montado um sistema baseado em módulos de entrada analógica configuráveis para diferentes faixas e sinais elétricos como: tensão, corrente, resistência. Desta forma, caracterizou-se um sistema universal para tratamento de sinais e armazenagem de dados, pois possibilita realizar registro dos parâmetros durante síntese em qualquer prensa de construção conhecida. O esquema está apresentado da figura 22, inclui computador pessoal, software de configuração do sistema de armazenagem e tratamento da informação, dispositivos para medição de sinais analógicos ICP DAS I-7017, conversor para interface serial RS232 ICP DAS I7520, fonte de alimentação 24Vcc e módulo de isolamento galvânica.

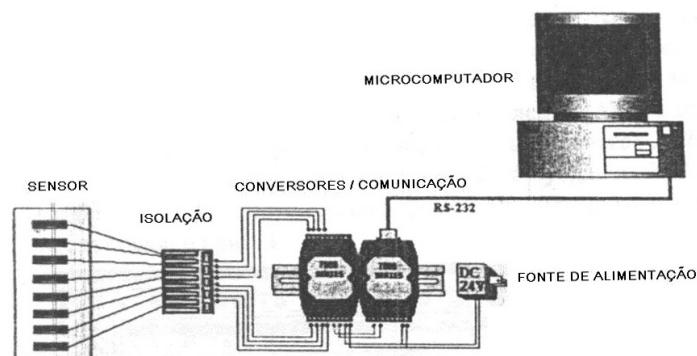


Figura 22 - Esquema de sistema de aquisição de dados (Borimsky, et. al., 2003).

O sistema de armazenagem e tratamento da informação proposto funciona independente do controle da prensa. Os instrumentos utilizados possibilitam resolver os seguintes problemas: armazenagem de dados de pressão, corrente, tensão, e temperatura; apresentação dos dados em forma de gráficos com registros simultâneos dos dados dos parâmetros armazenados no disco rígido; análise posterior dos dados.

O sistema proposto por Borimsky não possibilita controlar os parâmetros diretos e registrar os indiretos do processo. Não foram apresentados detalhes do software utilizado para aquisição dos dados. Também não foram apresentados detalhes para o aumento da qualidade e produtividade do processo.

2.4.7 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DIAMANTE A PARTIR DOS PARÂMETROS DA SÍNTESE

Em diversos trabalhos foi confirmada a influência da pressão e temperatura, utilizada durante o processo de síntese, sobre a morfologia dos diamantes sintéticos. A variação das condições experimentais gera diferentes taxas de crescimento relativas às faces dos cristais ao longo das principais direções cristalográficas, determinando diretamente a forma dos cristais (Shipilo, et. al., 2003, Wakatsuki, et. al., 1997a, Wakatsuki, et. al., 1996a, Bailey & Hedges, 1995).

Geralmente, no processo de síntese os cristais cúbicos, octaédricos, e suas combinações, têm grande freqüência. Raramente os diamantes tetraédricos são observados (Shipilo, et. al., 2003).

No trabalho de Fukunga (1999), foi verificado que a morfologia dos cristais de diamante crescidos utilizando solvente/catalisador metálico (Ni-5%Ti) a 6 GPa e temperatura crescente (figura 23) foi: cúbica, cubo-octaédro e octaédrica.

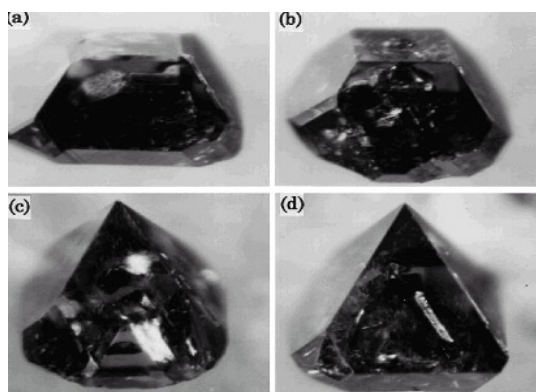


Figura 23 – Alteração da morfologia de mono cristais de diamante crescidos com solvente/catalisador Ni-5%Ti a 6 GPa. Temperaturas: (a) 1414 °C, (b) 1457 °C, (c) 1516 °C, e (d) 1533 °C (Fukunga, et. al., 1999).

Foi constatado que o controle da pressão hidráulica da prensa e da potência de aquecimento provê reproduzibilidade com precisão da pressão P_2 e temperatura da célula reativa. Além disso, foi determinada que a pressão na câmara de compressão do DAP FB pode ser controlada pela medida do deslocamento da bigorna via carga da prensa durante o processo de síntese de diamantes. Entretanto, no trabalho, não foi descrito o método utilizado para controle da temperatura, não foram descritos os instrumentos utilizados para realização do controle efetivo, não foi apresentado o diagrama de manutenção de P e T durante o processo. Assim como não foram considerados os parâmetros indiretos e as possíveis influências deles na morfologia dos cristais de diamante.

Nos trabalhos analisados, não foi estudada a influência da variação conjunta dos parâmetros P e T sobre a morfologia durante o processo de síntese.

2.5 COMENTÁRIOS SOBRE REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA

A síntese industrial de diamantes é realizada sob condições de altas pressões (4,3 a 6,5 GPa) e altas temperaturas (1150 a 1600 °C), para cada tipo de produto tem-se parâmetros e condições distintas.

Os parâmetros P_2 , T e t (tempo do processo) variam entre as diversas tecnologias, criando as condições necessárias para obtenção de diamantes de granulometria distintas, porém com características físico-mecânicas variáveis.

Para entender o mecanismo da formação dos diamantes sintéticos e solucionar alguns problemas práticos é necessário determinar a região dos parâmetros P_2 e T em relação à linha de equilíbrio com diferentes matérias carbonáceas, incluindo grafite. Pode ser observado que existe diferença nos valores de P_2 e T das linhas de equilíbrio, o fato pode ser esclarecido pelas propriedades dos materiais utilizados na determinação da linha. A partir deste fato pode ser concluído que qualquer desvio nas propriedades do grafite influenciará nos resultados. Além disso, os parâmetros P_2 e T da síntese devem ser alterados em conformidade com tipo de solventes/catalisador adotado.

Durante a execução do processo de síntese, as condições para transformação do grafite em diamante são distintas ao longo do volume da célula reativa e mudam durante o transcorrer do processo. Isto pode ser justificado por simulação e por experimentos da medição de pressão e temperatura em diversos pontos da célula reativa. Além disto, as características dos gradientes na célula

reativa podem ser determinadas através da morfologia dos diamantes obtidos. Tudo isto justifica o fato de que em cada ponto da célula reativa existem combinações de P e T que podem gerar as condições para transformações do grafite em diamante.

Foi observado que geralmente não é definida a precisão da medição de P e T, no interior da câmara de compressão, e os valores são bem distintos, logo deixando a desejar. Além disso, as etapas da tecnologia que precedem a síntese têm sua própria precisão e influenciam nas características dos componentes da cápsula deformável montada (densidade, peso, propriedades físico-químico-mecânica, etc). Pode ser afirmado que, na realidade, é impossível confirmar os valores exatos de P_2 e T gerados na câmara de compressão durante a síntese em cada operação.

Não foram encontradas informações sobre as variações dos valores de pressão e temperatura geradas pelos diversos parâmetros indiretos durante o processo de síntese.

Foram encontradas poucas informações sobre a influência do controle dos parâmetros P e T sobre a qualidade e produtividade dos diamantes sintetizados. Os trabalhos publicados até o presente momento destacam que existe a possibilidade de alterar os parâmetros básicos (P e T) no decorrer da operação de síntese e influenciar sobre o crescimento dos cristais de diamantes. Entretanto, não citam instrumentos ou técnicas para tal operação.

O comando do processo de síntese do diamante é complexo, pois além da alta pressão e temperatura, estas variáveis sofrem influência da deformação da superfície de trabalho, pré-aquecimento, refrigeração da bigorna, montagem, propriedades e características da célula reativa, entre outras. A combinação destes parâmetros gera instabilidade na síntese de diamantes. Na prática é extremamente complexo considerar todos os parâmetros diretos e indiretos para otimização do processo. Porém, algumas são possíveis a partir do registro de alguns sinais do sistema de comando, como por exemplo: temperatura inicial e final do DAP, corrente elétrica, pressão hidráulica, tensão elétrica, deslocamento das bigornas, vazão e temperatura do fluido de refrigeração.

O comando das prensas dos fabricantes conhecidos não oferece mecanismos para identificar situações anormais como: eletro erosão, curto circuito das bigornas ou ejeção rápida do material da cápsula deformada, possibilitando assim interromper o processo. Desenvolver métodos para identificação do início destas situações

anormais significa economia de tempo e financeira do processo, pois se reduzem as paradas para manutenção e danos ao equipamento.

Não foram encontradas na literatura considerações sobre parâmetros indiretos do processo de síntese (temperatura inicial e final do DAP; temperatura e vazão do líquido de refrigeração; deslocamento das bigornas durante o processo, entre outros) sobre a produtividade dos diamantes.

Não foram encontradas informações tecnológicas relacionadas com os instrumentos e técnicas de controle e registro durante o processo de síntese industrial dos diamantes. Mas as empresas produzem MSD, logo, certamente, isto é "Know How".

Desenvolver um sistema de comando, monitoração, registro e controle do processo de síntese de diamantes, é uma tarefa complexa e importante para os fins científicos e tecnológicos, pois existem diversas possibilidades de construção de diagramas de manutenção de P e T. Sem este sistema o estudo do processo torna-se uma tarefa difícil devido à falta de dados sobre os parâmetros e reprodutibilidade do processo.

O sistema de comando da prensa deve possibilitar a escolha do diagrama de manutenção e parametrização dos valores de P, T e t. Além disso, as condições de segurança e seqüências de acionamento devem ser observadas e obedecidas na implementação do sistema de comando.

Os diagramas de controle de pressão e temperatura devem ser elaborados para atender às exigências industriais e científica. A alta temperatura constante e pressão inicial do processo mantida abaixo da linha de equilíbrio pode promover tratamento térmico do grafite e conseqüente melhoria da qualidade dos diamantes. A diminuição ou aumento da pressão de P_1 durante o processo pode reduzir ou aumentar o aparecimento de novos centros de nucleação. Conseqüentemente pode ocorrer aumento na granulometria, pois quanto menos centros de crescimento, menor é a concorrência pela fonte de carbono ou quanto maior a pressão, maior a massa de diamantes produzidos.

Analisando as informações da revisão bibliográfica também é possível concluir que: a medição da distância entre as bigornas pode possibilitar a construção da curva de calibração da pressão no interior da câmara de compressão; é possível avaliar a deformação sofrida pelo sistema prensa/cápsula/DAP; é possível estabelecer um novo parâmetro para controle da pressão; pode indicar o momento

do desligamento da prensa no caso de ejeção rápida em forma de explosão (estouro), pode indicar uma variação de volume da câmara de compressão e indicar a formação de cristais durante o processo de síntese.

Na UENF está em desenvolvimento a tecnologia nacional de produção de pó de diamantes utilizando matérias-primas nacionais (Skury, 2001). Considerando este fato e necessidades futuras foi necessário embasar este desenvolvimento através da proposta e implementação de modernização da prensa destinada a esta tecnologia.

Logo, antes de realizar os estudos para melhorar o processo tecnológico da síntese de diamantes em pó, o sistema da prensa deve atender às exigências mínimas para obtenção de dados necessários para tal estudo. Isso significa, registrar e controlar, quando o caso, parâmetros diretos e alguns indiretos do processo de síntese. Conseqüentemente, foi proposto desenvolver e posteriormente implementar um projeto de automação para ampliar a capacidade tecnológica e cinética da prensa destinada à produção de MSD, principalmente da prensa com força 2500 ton, modelo D0044 (Rússia, empresa RayzanTyazhPressMash). Para avaliar a importância do projeto pretende-se, através da otimização dos parâmetros da síntese, melhorar a tecnologia de produção de diamante desenvolvida na UENF.

3 METODOLOGIA DO TRABALHO

3.1 METODOLOGIA PARA DESENVOLVIMENTO DA NOVA AUTOMAÇÃO DA PRENSA DE 2500 TONELADAS

O projeto de modernização do comando foi baseado nas instalações elétricas e hidráulicas existentes na prensa de 2500 toneladas. O novo comando deve registrar maior número de parâmetros diretos e indiretos durante o funcionamento da prensa. Por este motivo devem ser especificados e instalados instrumentos modernos industriais de medição, controle, registro, entre outros, não alterando a construção da prensa, ou seja, apenas o antigo comando deve ser substituído.

O financiamento do projeto teve como principais fontes os recursos da FAPERJ (processos E-26/170.527/2001 e E-26/171.352/2001).

3.1.1 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA PRENSA DE 2500 TON

Na UENF está instalada uma prensa especial com força 2500 toneladas modelo D0044 adquirida da empresa Russa Ryazantyashpressmash em 1993. Essa prensa foi construída para uso industrial com os dispositivos de alta pressão do tipo bigorna com concavidade de 55 mm de diâmetro.

A figura 24 apresenta imagem da prensa com força 2500 toneladas. O equipamento inclui a estrutura rígida, instalação hidráulica, mecanismo de carregamento e painel de comando.



Figura 24 – Prensa hidráulica para a produção de materiais superduros com força de 2500 ton. 1 – Prensa; 2 – DAP; 3 – Mecanismo de carregamento; 4 – Painel de comando local; 5 – Bomba hidráulica auxiliar; 6 – Unidade hidráulica (2 bombas); 7 - Multiplicador de pressão; 8 – Cápsula deformável.

A estrutura rígida (figura 24-1) é composta por duas travessas fixas em forma de semicírculos, corpo do cilindro principal, duas estacas (montantes), enrolamento. No topo do êmbolo principal é fixada a trave móvel (mesa), nos cantos da mesma são fixadas as quatro colunas da guia. As extremidades superiores das colunas servem como êmbolos dos cilindros de retorno.

Na frente da prensa de 2500 Ton está instalado o mecanismo original (figura 24-3) de carregamento para troca dos dois dispositivos (figura 24-2) de alta pressão. Ele é composto por um conjunto de três mecanismos de volta e translação:

deslocamento horizontal dos dois carrinhos com dispositivo de alta pressão realizado por hidromotor e corrente; deslocamento vertical dos carrinhos realizado por cilindro hidráulico e separação vertical das partes do dispositivo de alta pressão.

A transmissão hidráulica utiliza multiplicador de dois cursos com comutação feita a partir dos sinais de sensores indutivos de posição. A velocidade do aumento da pressão no cilindro principal (mestre) é alterada em função da combinação do acionamento de duas bombas hidráulicas. A velocidade de redução da pressão no cilindro principal, após a síntese, é feita por válvula reguladora de pressão ou válvula agulha reguladora de fluxo.

O circuito de aquecimento da mistura reativa possui transformador de 100 KVA, medidor de corrente constituído por um transformador de corrente e um voltímetro que mede a tensão elétrica aplicada na cápsula deformada e condutores de cobre.

Visando menor perda da potência elétrica do circuito, o transformador de aquecimento é instalado na trave superior mais próximo à instalação do DAP. Para se atingir a temperatura desejada na câmara de compressão, que apresenta baixa resistência elétrica, é necessária corrente elétrica de no máximo 2 kA, que por sua vez necessita de uma aplicação de tensão elétrica na faixa de 0 – 20 Vca.

O circuito primário do transformador de aquecimento é ligado a um módulo de potência com regulagem a partir de tiristor. Esse módulo possui entrada analógica para regulagem automática da corrente.

O sistema de comando e controle original era composto de controlador lógico programável (CLP) fabricante Festo modelo FPC 606. Por se tratar de um equipamento eletrônico fabricado por volta de 1980, a tecnologia utilizada não permitiu integrá-lo amplamente com sistema de supervisão controle e aquisição de dados (SCADA), assim como programá-lo com diversos diagramas de controle de pressão e temperatura. O antigo controlador permitia apenas a execução semi-automática de um simples diagrama de manutenção de P e T. Nova parametrização desse diagrama era um trabalho demorado e difícil, pois toda a programação era baseada no sistema numeração octal a partir de interface numérica de duas linhas. O equipamento não era adequado para os fins científicos, pois os parâmetros indiretos não eram medidos, os dados existentes não eram registrados, os parâmetros diretos eram indicados por instrumentos galvanométricos de baixa resolução. Além disso, o FPC 606 não possuía entradas analógicas. As variáveis

analógicas eram lidas por módulos conversores analógico digital (A/D) e convertidas em sinais digitais compostos de três dígitos de binário BCD, ou seja, com resolução de apenas 1000 pontos de conversão, comprometendo a precisão das medidas.

Todas estas informações e características foram tomadas como base para desenvolvimento do projeto de automação que atendesse às necessidades científicas e industriais. Além disso, considerando os dados da revisão de literatura, foram propostos diagramas de manutenção de P e T que foram implementados no novo sistema de automação.

3.1.2 PROPOSTAS DE DIAGRAMAS PARA MANUTENÇÃO DE P E T

O novo sistema de automação deve atender às necessidades científicas e possibilitar a realização de síntese com a utilização de dois diagramas de manutenção de P e T, outros dois diagramas devem servir para processos de sinterização. Esses diagramas foram elaborados considerando os dados dos trabalhos de Wakatsuki (1998), Pink (1987), Fukunaga, et. al, (1999), e Vianna (2001). Para cada diagrama o operador informa o tempo de manutenção, os níveis e taxas de incremento e decréscimo dos parâmetros. A manutenção automática dos parâmetros, conforme os diagramas, foi realizada por algoritmos de controle desenvolvidos e implementados na CPU do CLP.

A figura 25 apresenta o diagrama de manutenção de P e T para síntese simples. O diagrama proposto tem como base os dados de Pink (1987). Variando o tempo entre os pontos 0' e 1', existem duas possíveis utilizações do diagrama, aumento da temperatura em forma de degrau ($t = 0$) ou rampa ($t > 0$). Entre os pontos 0 e 1 ocorre aproximação rápida com deformação preliminar da cápsula. A pressão no ponto 1 não pode superar 10 MPa, valor ajustado no sistema entre 0,5 a 10 Mpa. Neste intervalo, são acionadas duas bombas hidráulicas. O tempo não é ajustado, somente o valor da pressão no ponto 1, as vazões e regulagens das válvulas definirão o tempo entre os pontos 0 e 1. O algoritmo de controle desenvolvido possibilita ajustar, entre os pontos 1 e 2, aumento rápido (duas bombas) ou lento (uma bomba de baixa vazão) até a pressão de trabalho estabelecida no ponto 2. O tempo total também não é ajustável.

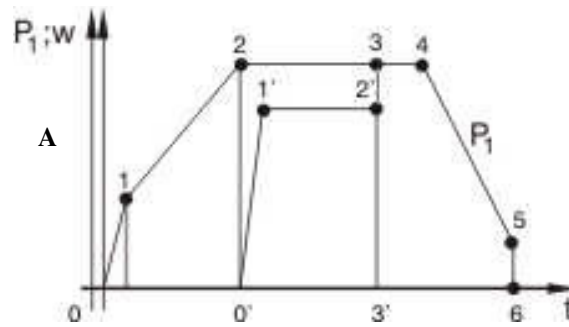


Figura 25 – Diagramas A de manutenção de P e T.

No intervalo entre os pontos 2 e 3 ocorre a manutenção do nível de pressão de trabalho estabelecida no ponto 2. Essa pressão é mantida constante em intervalo ajustável. Normalmente o multiplicador de pressão é acionado quando a pressão cai 0,6 MPa (valor ajustável) e desacionado quando atinge o valor de pressão determinada no ponto 2. No ponto 3 é ajustado apenas o tempo.

No trecho 3 – 4 não ocorre manutenção (controle) da pressão. A redução da pressão inicia-se no ponto 4 que pode ser ajustada com intervalo de tempo entre 0,5 e 5 minutos. Entre os pontos 4 e 5, ocorre a redução da pressão. Pode ser feita de forma de rampa ou em “degraus”. Na redução por rampa, a velocidade de redução depende de ajustes prévios da válvula, na redução por degraus foi implementado um controle de pulsos de redução. A redução termina no ponto 5 ao atingir a pressão de 7 MPa. Entre os pontos 5 e 6, ocorre o retorno da mesa para posição inicial. O aquecimento é acionado no ponto 0' cinco segundos (ajustável) após a pressão de trabalho ter atingido o ponto 2. A taxa de aumento da corrente é determinada por:

$$TAC = (C_{1'} - C_{0'}) / (t_{1'} - t_{0'}),$$

onde:

- TAC - taxa de aumento da corrente;
- $C_{1'}$ - corrente elétrica final;
- $C_{0'}$ - corrente elétrica inicial;
- $t_{1'}$ - tempo final e
- $t_{0'}$ tempo inicial.

Entre os pontos 1' e 2' ocorre a síntese que pode ser realizada com ou sem controle de corrente elétrica. O controle da corrente elétrica é realizado por malha com estratégia *feedback*, ou seja, medição da corrente, comparação com o valor pré-determinado (set-point) e correção pelo ajuste de potência do tiristor ligado ao primário do transformador de aquecimento. Nesse controle é utilizado um algoritmo que limita os valores mínimo e máximo de saída para o tiristor. O cálculo de correção

é baseado em ajustes de parâmetros proporcional, integral e/ou derivativo. No intervalo 2' – 3' é feito o desacionamento do aquecimento.

Pode ser observado que o diagrama A não promove dois ou mais níveis de manutenção da pressão e/ou temperatura, logo não é possível realizar tratamento prévio do grafite ou alterar os parâmetros de síntese durante o processo.

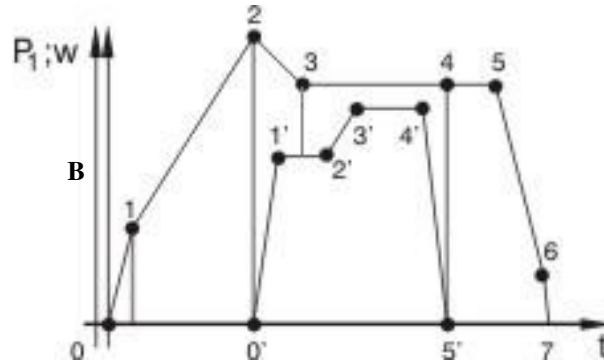


Figura 26 - Diagramas B de manutenção de P e T.

O diagrama B (figura 26) foi elaborado para atender ao processo de síntese e sinterização. Variando o intervalo de pressão entre 2 - 3 e temperatura entre 2' – 3', existem quatro possíveis utilizações para a realização do processo. Ajustando o intervalo de pressão 2 - 3 e corrente 2' – 3' para 0 o diagrama assemelha-se ao A já discutido. O ajuste do intervalo de pressão 2 – 3 para 0 e de corrente 2' – 3' para valores maiores que 0, pode possibilitar, segundo análise dos diagramas de fase e intervalo de tempo 3 – 2', grafitização ou surgimento de novos centros de nucleação. O intervalo de corrente 2' – 3' ajustado para 0 e de pressão 2 – 3 ajustado com valores maiores que 0, também pode possibilitar surgimento de novos centros de nucleação. Os ajustes dos intervalos de pressão (2 – 3), corrente (2' – 3') e tempo (1' – 2'), também podem ser utilizados para formação da gaxeta, pré-aquecimento e compensação da dilatação do DAP. Mas o principal uso dos ajustes dos intervalos de pressão (2 – 3) e temperatura (2' – 3') está ligado com compensação do aumento da pressão interna devido ao aumento da temperatura. Os demais intervalos e pontos são semelhantes aos discutidos no diagrama A, exceto o intervalo 4' – 5'. Nesse intervalo ocorre a redução do valor da corrente até 0A, antes da redução da pressão, ou seja, o valor de tempo no ponto 4 deve ser o mesmo de 5'. A taxa da redução da corrente deve ser determinada por:

$$TRC = C_4 / (t_4 - t_{4'}),$$

onde:

- TRC - taxa de redução de corrente;

- C4' - corrente no ponto 4';
- t4 - tempo inicial e
- t4' - tempo final.

O diagrama C (figura 27) apresenta a curva de manutenção da temperatura semelhante ao discutido no diagrama A. Entretanto o diagrama C é destinado para sinterização. A curva de manutenção da pressão apresenta a possibilidade de aumento da pressão entre os pontos 2 e 3, ou seja, durante o processo de síntese.

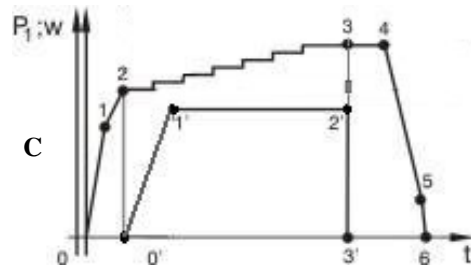


Figura 27 - Diagramas C de manutenção de P e T.

A taxa de aumento da pressão pode ser determinada por:

$$TAP = (P_3 - P_2) / (t_0 - t_3),$$

onde:

- TAP - taxa de aumento da pressão;
- P_3 - pressão final;
- P_2 - pressão inicial;
- t_0 - tempo inicial e
- t_3 - tempo final.

A principal finalidade do aumento gradativo da pressão durante o processo de síntese (2 – 3) é compensar a redução da pressão interna da câmara de compressão gerada pela transformação física (grafite em diamante) e segundo Wakatsuki (1998) promover recristalização do grafite.

O aumento gradativo da pressão foi implementado por algoritmo de acionamento do multiplicador de pressão. Logo, a rampa entre os pontos 2 e 3, na prática é semelhante à escada.

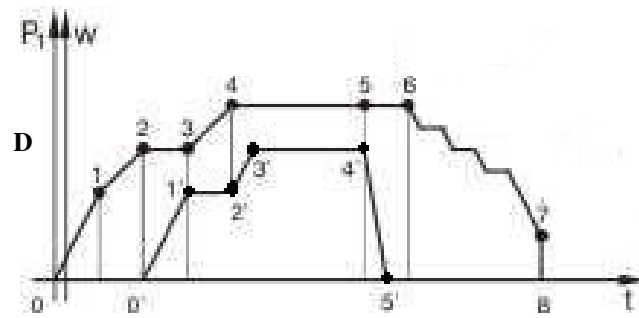


Figura 28 - Diagramas D de manutenção de P e T.

O diagrama D (figura 28) foi proposto considerando os dados de Wakatsuki (1998), Vianna (2001), Wakatsuki, et. al. (1997), Wang, et. al. (1994) e Chen (2005). Variando o intervalo de pressão entre 3 - 4 e temperatura entre 2' - 3', existem quatro possíveis utilizações para a realização do processo. Ajustando o intervalo de pressão 3 - 4 e temperatura 2' - 3' para 0 o diagrama assemelha-se ao A já discutido. O ajuste do intervalo de pressão 3 - 4 para valores maiores que 0 e de corrente 2' - 3' em 0, pode possibilitar, segundo análise dos diagramas de fase e Wakatsuki (1998), aumentar a taxa de crescimento dos cristais de diamante. O valor da temperatura no ponto 1' abaixo e 3' acima da linha de equilíbrio ou a diferença de temperatura 2' e 3' igual a 0 e ajustes dos pontos de pressão nos pontos 3 e 4 podem promover recrescimento de grãos do grafite, ou seja, tratamento térmico prévio e conseqüente melhoria da qualidade dos diamantes.

A principal finalidade da redução gradativa da pressão entre os pontos 6 e 7 é evitar o estouro.

3.1.3 PROPOSTA DO MACRO ALGORITMO DE FUNCIONAMENTO DA PRENSA

O macro algoritmo de funcionamento da prensa foi elaborado para facilitar a programação e utilização dos quatro diagramas de manutenção de P e T propostos. A figura 30 apresenta o fluxograma do algoritmo que permite a seleção do diagrama de manutenção de P e T. A seleção de múltipla escolha permite que apenas um dos diagramas seja selecionado/parametrizado. A seleção da velocidade do aumento da pressão é realizada a partir do acionamento de uma ou duas bombas hidráulicas durante o aumento da pressão. O DAP utilizado para síntese pode estar dentro ou fora da prensa. Caso o DAP selecionado esteja fora da prensa, o bloco ação MOVIMENT executa um algoritmo de troca do DAP mantendo as condições de bloqueio e intertravamento. O bloco de ação CICLO X executa algoritmo de manutenção da P e T em função do diagrama escolhido. O controle do aquecimento

da cápsula deformada foi implementado utilizando estratégia em malha fechada (realimentação). A medição da corrente elétrica (sinal do transformador de corrente – TC) foi comparada com os valores pré-definidos no diagrama de manutenção, em função do desvio foi realizado cálculo proporcional e integral. O resultado foi utilizado para atuação no circuito regulador (tiristorizado) de corrente elétrica do transformador de aquecimento. A figura 29 ilustra o esquema de funcionamento da malha de controle de aquecimento da célula reativa.

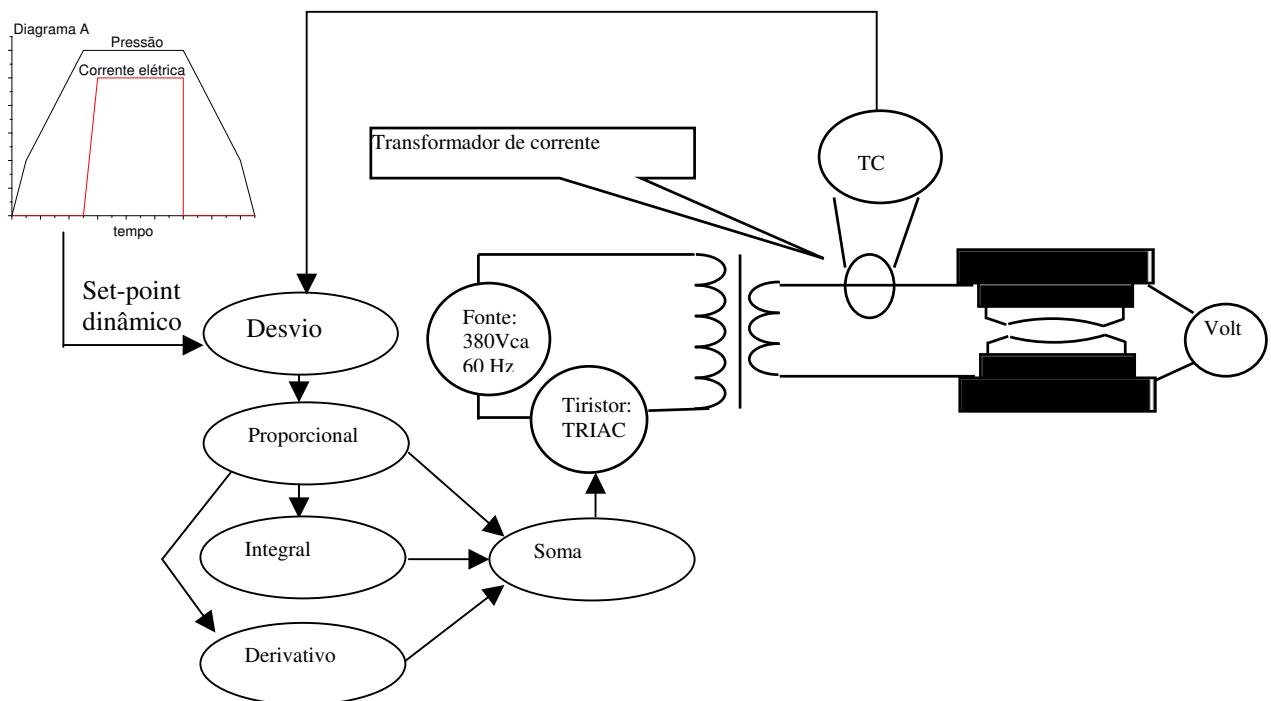


Figura 29 - Esquema de funcionamento da malha de controle de aquecimento.

O controle da pressão do circuito hidráulico foi realizado comparando o sinal do sensor de pressão com os pré-definidos no diagrama de manutenção da pressão e, após cálculos de correção, é alterada a freqüência de acionamentos do multiplicador de pressão a partir do acionamento das válvulas direcionais do circuito hidráulico.

A parametrização do sistema deve ser realizada por interface gráfica com operador. Esse esquema deve garantir a alteração dos parâmetros armazenados na memória do controlador e impedir que os dados sejam apagados quando o equipamento for desligado.

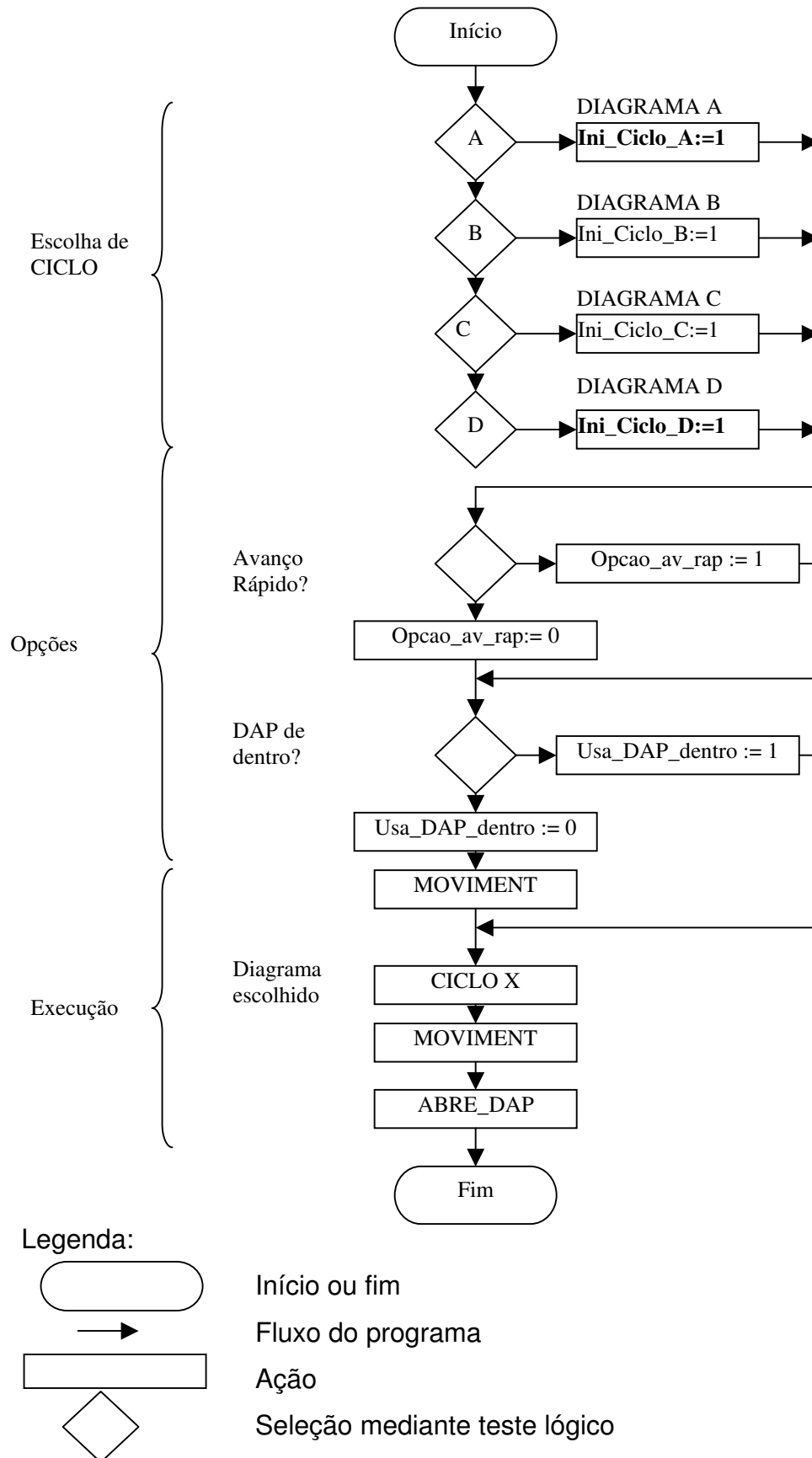


Figura 30 – Fluxograma do algoritmo de seleção de diagrama, DAP e velocidade de aumento da pressão.

Paralelo ao macro algoritmo, foram propostos algoritmos de intertravamento, bloqueios e avisos que permitiram aumentar a segurança do operador e funcionamento da prensa. Isso pode ser implementado pela execução paralela de programas na memória do CLP.

3.1.4 PROJETO DE AUTOMAÇÃO DA PRENSA DE 2500 TON

Considerando as necessidades de controle e desempenho, a modernização da prensa foi realizada a partir de projeto de novo sistema de automação. Este sistema é basicamente composto por três níveis: sensores e instrumentos de medição; módulos de I/O e CPU; estação de supervisão. No nível de medição, o projeto considerou os seguintes parâmetros diretos e indiretos para a modernização da prensa de 2500 ton:

- “Diretos”:
 - Pressão P_1 do cilindro principal da prensa;
 - Corrente elétrica do aquecimento;
 - Tensão elétrica do aquecimento;
 - Potência elétrica do aquecimento;
 - Resistência elétrica do conjunto condutores/DAP/cápsula deformada;
- Indiretos:
 - Altura crítica da gaxeta da cápsula deformada;
 - Temperatura de entrada do líquido de refrigeração na prensa;
 - Temperatura de saída do líquido de refrigeração da bigorna inferior;
 - Temperatura de saída do líquido de refrigeração da bigorna superior;
 - Temperatura da superfície da bigorna antes e depois da síntese;
 - Temperatura dos anéis de cintamento antes e depois da síntese;
 - Vazão do líquido de refrigeração.

O projeto foi realizado mantendo inalterados todos os sistemas hidráulicos e circuitos de força do sistema elétrico da prensa. Foram projetados novos circuitos de comando, instalados novos sensores, redes, controladores, estação de supervisão assim como realizada toda a programação para operacionalizar a prensa e atender aos fins científicos.

3.1.4.1 MATERIAIS, INSTRUMENTOS, ACESSÓRIOS E SOFTWARES

Os seguintes materiais, instrumentos, acessórios e softwares básicos foram necessários para realização do projeto de automação da prensa de 2500 Ton modelo D0044 da Ryazantyashpressmach PressMash:

- Conjunto de bornes;
- Trilho DIM;
- Terminais agulha;
- Cabo de cobre 24 AWG;
- Anilhas de identificação;
- Conectores RJ45;
- Cabo de rede STP;
- Cabo de rede padrão Interbus-S;
- Plaquetas de identificação;
- Conduites industriais;
- Controlador programável fabricante Phoenix modelo IBS 24 RFC-430 ETH;
- Quatro módulos de saída digital Phoenix modelo IB IL 24 DO 16;
- Três módulos de entrada digital Phoenix modelo IB IL 24 DI 16;
- Um módulo de saída analógica Phoenix modelo IB IL AO 1/SF;
- Um módulo de entrada para termopar Phoenix modelo IB IL TEMP 2 UTH;
- Dois módulos de entrada Phoenix modelo PT100 IB IL TEMP 2 RTD;
- Três módulos de entrada analógica padronizada Phoenix modelo IB IL AI 2/SF;
- Interface para rede Interbus Phoenix modelo IBS IL 24 BK-T/U;
- Duas fontes de alimentação 24 Vcc 5 A para trilho DIN;
- Três sensores de temperatura bulbo de resistência tipo PT100;
- Software supervisor Elipse Scada 2.23;
- Software de programação PCWorks 2.02;
- Software servidor de comunicação OPC 2.0;
- Dois sensores de temperatura termopar tipo K de isolamento mineral para medidas em superfícies;
- Um PC-AT: processador Pentium III 500 MHz (100Mhz/512KB level 2 cache); 128 de Memória SDRAM; arquitetura PCI/ISA; tecnologia Plug and Play; disco flexível 3 ½ de 1.44 MB; CD Rom 52x; monitor policromático de 14"; no-break 0,6 kVa;

- Um sensor de distância laser OMRON modelo Z4M-S100 e amplificador modelo Z4M-W100;
- Um transmissor de vazão com sensor tipo turbina faixa de medição de 0 a 5,0 m³/h;
- Um transmissor de pressão manométrica GEFRA TPFA-E-D-V-P30M-L;
- Três controladores indicadores NOVUS modelo N1100.

3.1.4.2 MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS

Em função dos parâmetros diretos e alguns indiretos relacionados no item 3.1.4, foram especificados e instalados os novos sensores e instrumentos para medir:

- Altura crítica da gaxeta medida com sensor de distância baseado em laser;
- Temperatura da entrada do líquido de refrigeração na prensa com sensor PT100;
- Temperatura da saída do líquido de refrigeração da base de apoio inferior com sensor PT100;
- Temperatura da saída do líquido de refrigeração da base superior com sensor PT100;
- Temperaturas da superfície da bigorna e anel de cintamento com dois sensores termopar tipo K para medição de superfície;
- Pressão do cilindro principal da prensa com substituição do transmissor por equivalente com maior precisão e saída 4 a 20 mAcc;
- Vazão de entrada do líquido de refrigeração com sensor tipo turbina e saída 4 a 20 mAcc;
- Pressão, corrente e tensão de aquecimento com instalação de indicadores digitais no painel frontal.

Os instrumentos de medição foram calibrados e erro relativo médio foi determinado pela fórmula:

$$E_r = \frac{\sum_{i=1}^n |x - x_i|}{x.n} . 100 = \frac{D_{pm}}{x},$$

onde:

- E_r – erro relativo;
- n – número total de repetições das medidas;
- x_i – medida i ;

- \bar{x} - média das medições e
- D_{pm} – desvio padrão médio.

O erro quadrático médio da leitura no sistema de supervisão foi calculado com base nos erros relativos e a seguinte fórmula:

$$E_{trm} = \sqrt{E_{ea}^2 + E_{inst}^2},$$

onde:

- E_{trm} – erro total relativo da medição;
- E_{ea} – erro do módulo de entrada analógica;
- E_{inst} – erro do instrumento medidor ou (sensor + condicionador) sensor e
- E_s – erro do sensor.

3.1.4.3 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E REQUISITOS DO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO

De forma geral, para atender aos objetivos do estudo tecnológico do processo de síntese, o sistema SCADA desenvolvido para a prensa de 2500 Ton teve como requisitos básicos:

- Diagnosticar automaticamente o funcionamento interno (I/O, memórias, CPU, etc.);
- Manter a programação e parametrização após o desligamento da energia;
- Atualizar os dados de medição no tempo máximo de 0,1 segundo, logo possuir processamento e interface de comunicação com a estação de supervisão que atenda a este requisito;
- Proteger o sistema CLP/redes/PC-AT contra efeito eletromagnético gerado pelo transformador de corrente durante a síntese e sinterização;
- Registrar os sinais analógicos referentes aos parâmetros diretos e indiretos com tempo de atualização de 1 segundo e resolução de 15 bits de conversão do A/D;
- Possibilitar a escolha e parametrização de quatro diagramas de manutenção de pressão e temperatura. O elemento final utilizado no controle de pressão foi o motor elétrico da bomba hidráulica de baixa vazão e válvulas solenóides associadas. O tipo de controle foi proporcional-integral-derivativo (PID) com estratégia feed-back e saída em frequência de acionamentos. O elemento final de controle de temperatura foi o tiristor ligado ao primário do transformador de aquecimento. O tipo de controle foi PID com estratégia feed-back com saída 0 a 10 Vcc;
- Determinar o estado de “pronto” (sem falhas) da prensa para início da operação;

- Garantir integridade e segurança dos equipamentos e pessoal a partir de intertravamentos e bloqueios;
- Numerar automaticamente de forma incremental toda operação de síntese ou sinterização realizada na prensa;
- Possibilitar operação em dois regimes: manual e semi-automático.

No regime manual foi permitido o comando pelo frontal do painel local ou pelo sistema de supervisão (PC-AT), possibilitando: aumento e redução da pressão; acionamento e desacionamento da potência de aquecimento; movimento dos mecanismos da prensa; apresentação das informações sobre a corrente; tensão elétricas e pressão no painel e no sistema de supervisão corrente, tensão, potência, resistência elétrica, pressão, tempo, temperaturas, vazão, etc; em forma de gráficos e tabelas (gravado no disco no formato ASCII).

No regime semi-automático, o sistema permite selecionar e parametrizar o diagrama de manutenção de P e T selecionado. O operador tem a possibilidade de interromper a realização do processo e trocar (passagem) para regime manual mantendo todos os dispositivos nas posições atuais, após é possível atuar na prensa pelo painel ou sistema de supervisão.

3.1.5 ESPECIFICAÇÃO DOS REQUISITOS DE SEGURANÇA

O novo sistema de comando e controle foi programado para garantir a segurança dos operadores e equipamentos envolvidos no processo. Logo, algumas rotinas de intertravamento, bloqueios e avisos foram implementadas. Entende-se por bloqueio todo início de operação não permitida, intertravamento a interrupção de uma operação normal e aviso toda informação gerada na forma de alerta para o operador. As tabelas 3 e 4 apresentam as listagens dos principais bloqueios e intertravamentos, respectivamente, com justificativas. A tabela 5 apresenta a listagem dos avisos. Alguns valores de intertravamentos e bloqueios foram implementados com o uso de variáveis de programa. Desta forma, foi possível desenvolver tela gráfica de configuração dos parâmetros. Através desta tela o operador com nível de acesso pode modificar os níveis de intertravamentos e bloqueios, conseqüentemente aumentando a segurança nos testes realizados.

Tabela 3 – Listagem dos principais bloqueios implementados no novo sistema de comando e controle.

Bloqueio	Justificativa	Novo
No regime manual e semi-automático, após desacionamento da corrente, foi bloqueada a redução de pressão por tempo pré-definido.	Resfriamento do DAP para aumento da vida útil.	Sim
A pressão hidráulica máxima 120 Mpa, ou valor ajustável, bloqueia o acionamento da válvulas do multiplicador de pressão.	Visa garantir a integridade física da prensa e DAP.	Sim
Bloqueio da corrente elétrica máxima em 1400 A, ou valor ajustável.	Visa reduzir danos elétricos e térmicos por operação inadequada.	Sim
No regime semi-automático, o aquecimento só é acionado após se atingir a pressão de trabalho.	Este bloqueio pode reduzir ocorrência de eletro erosão.	Sim
No regime semi-automático, o acionamento do aquecimento só ocorre após o tempo ajustável de 5 a 30 segundos contado a partir do estabelecimento da pressão de trabalho.	Promove tempo para relaxamento e acomodação do material do DAP e cápsula deformada.	Sim
Desligamento da corrente elétrica só pode ocorrer antes da redução da pressão.	Evitar danos elétricos.	Sim
O processo de síntese ou sinterização não inicia caso a tampa de proteção esteja aberta.	Segurança física do operador.	
Desligamento das bombas hidráulicas caso o sensor de posição máxima do pistão do cilindro principal seja atingida.	Evitar que o pistão seja expulso do cilindro principal.	
Bloqueio quando o sistema apresentar nível baixo de óleo.	Evitar que o sistema funcione com quantidade inadequada de fluido hidráulico.	
Posicionamento inadequado do DAP para síntese ou sinterização.	Evitar que o DAP seja utilizado, na prensa, fora da posição de trabalho.	
Carrinho fora da posição para remoção do DAP que se encontra na prensa.	Evitar danos físicos aos mecanismo de troca dos carrinhos.	

Tabela 4 - Listagem do principais intertravamentos implementados no novo sistema de comando e controle.

Intertravamento	Justificativa	Novo
Foi programado o desligamento total da prensa na pressão máxima em 127 MPa, ou valor ajustável.	Este intertravamento visa impedir danos severos à estrutura da prensa. Após, redução da pressão deve ser feita manualmente através do uso de válvulas.	Sim
Máxima taxa do aumento da corrente elétrica acima de 50 A/s, ou valor ajustável, desliga aquecimento e impede reacionamento em qualquer regime de funcionamento.	Este intertravamento caracteriza o primeiro nível de segurança no eventual curto circuito.	Sim
Programado o intertravamento do sistema quando a corrente elétrica atinge 1500 A, ou valor ajustável.	Este intertravamento caracteriza segundo nível de segurança no eventual curto circuito.	Sim
Com pressão hidráulica acima de 10 MPa, o sistema intertrava quando a taxa de redução	Esta taxa indica ejeção rápida em forma de estouro, para evitar danos	Sim

da pressão apresentar valor acima de 5%/s, ou valor ajustável.	maiores, o sistema foi intertravado.	
Interrupção total do processo através do botão "Parada de emergência" com posterior utilização do regime manual.	Parada do sistema em caso de emergência.	Sim
Intertravamento quando o sistema apresentar sujeira no filtro de óleo.	Garantir alimentação adequada de fluido hidráulico ao sistema.	

Tabela 5 - Listagem do principais avisos implementados no novo sistema de comando e controle.

Aviso (alarme)	Justificativa	Novo
Aviso quando a taxa média de redução da corrente acima de 3,8 A/s, ou valor ajustável.	Esse aviso foi previsto para alertar o operador de possível início da eletro erosão. Após análise das curvas de tendência devem-se tomar as providências adequadas.	Sim
Alarme quando a temperatura do óleo apresentar valor acima de 55 °C..	Temperatura do fluido hidráulico acima dos limites esperados, deve-se analisar a situação.	

3.1.6 EXECUÇÃO DO PROJETO DE AUTOMAÇÃO

Os documentos técnicos elaborados contendo descrição básica da prensa de 2500 Ton, diagramas, algoritmos de funcionamento, tabelas, exigências de desempenho, controle, registro e monitoração foram encaminhados para orçamento de serviço e materiais em cinco empresas. As empresas foram:

- AC AUTOMAÇÃO - Rio de Janeiro – RJ;
- EngenPlat Engenharia, Automação e Projetos (SIEMENS) - Macaé – RJ;
- Tag Sistemas de Automação Ltda - São José dos Campos – SP;
- T&T Automação - Campos dos Goytacazes – RJ;
- SETIM Campos dos Goytacazes – RJ.

Todas empresas responderam à solicitação, apenas a T&T Automação atendeu às exigências técnicas com menor custo.

Considerando a documentação técnica e projeto elaborado, o novo sistema de automação foi implementado na prensa de 2500 toneladas. Em seguida foi realizada a programação do CLP considerando as exigências e algoritmos de funcionamento da prensa para o regime manual e semi-automático. Utilizando as cinco linguagens de programação disponíveis no software PCWorks, os algoritmos foram traduzidos para linguagens industriais.

3.1.7 TESTES DE FUNCIONAMENTO DO NOVO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO

Ao final de todo trabalho de programação, instalações elétricas e dos novos instrumentos, foram realizados testes para verificar as funcionalidades do novo sistema de automação da prensa de 2500 ton. De forma geral os testes foram:

- a) Testes de segurança do sistema: foram executados seis processos manuais e seis semi-automáticos de síntese com uso do diagrama “A” induzindo o sistema a realizar os intertravamentos e bloqueios. As respostas foram avaliadas e quando necessário, a programação foi alterada para atender aos requisitos de segurança;
- b) Testes de operação manual: foram executados três processos de síntese com operação através da interface gráfica do sistema de supervisão do PC-AT e três através do frontal do painel local. Também foram realizadas operações fora do padrão normal, desta forma foi avaliada a lógica de funcionamento do sistema. Quando necessário os programas foram alterados para garantir o funcionamento adequado no regime manual de operação;
- c) Testes de operação semi-automática: foram executadas três sínteses para cada um dos diagramas de manutenção de P e T. Durante os teste foi avaliada a execução automática dos diagramas de manutenção de P e T. Além disso, as constantes de controle (proporcional, integral e derivativa) dos algoritmos de controle da pressão hidráulica e corrente elétrica de aquecimento foram ajustadas para permitir apenas o desvio determinado nos requisitos do sistema. Em todos os testes, os dados dos parâmetros foram gravados e recuperados posteriormente através da interface gráfica do sistema e por importação utilizando software matemático.

A documentação final de todo projeto em mídia eletrônica (CD) e impresso encontra-se no Laboratório de Materiais Superduros na UENF e compreende: diagramas elétricos, algoritmo modularizado da programação do CLP, listagem dos programas devidamente comentados, manuais dos equipamentos e softwares fornecidos e planilhas de calibração dos instrumentos.

3.1.8 ATIVIDADES PARA DESENVOLVIMENTO DO PROJETO DE MODERNIZAÇÃO

Durante o desenvolvimento do projeto de modernização foram executadas as seguintes atividades básicas:

1. Análise dos diagramas elétricos originais para adequação ao novo sistema;

2. Análise dos diagramas hidráulicos e de funcionamento da prensa para elaboração do novo programa;
3. Estudo do funcionamento da prensa com base nos manuais do fabricante;
4. Determinação dos parâmetros indiretos a serem registrados;
5. Levantamento dos requisitos de segurança e funcionamento da prensa;
6. Proposta de diagramas de manutenção de P e T com base na literatura;
7. Determinação das características dos instrumentos de medição e controle;
8. Levantamento de pontos de entrada e saída do CLP;
9. Elaboração da arquitetura, layout e finalidade das interfaces gráficas do sistema SCADA;
10. Elaboração da solicitação de proposta de prestação de serviço e materiais;
11. Seleção de empresas, envio da solicitação de proposta e elaboração de contrato de prestação de serviços e materiais;
12. Especificação dos instrumentos de medição dos parâmetros diretos e indiretos;
13. Compra dos instrumentos de medição e controle;
14. Elaboração dos algoritmos de funcionamento da prensa
15. Programação do CLP e sistema de supervisão;
16. Remoção do antigo sistema de comando e instalação dos novos sistemas de medição, controle e registro;
17. Escolha dos parâmetros de segurança e sintonia dos controladores;
18. Elaboração do treinamento;
19. Testes de aceitação;
20. Documentação elétrica final do projeto.

Basicamente, as atividades 13 e 20 foram terceirizadas. As atividades 15 e 16 foram executadas em conjunto, as demais foram realizadas como parte do trabalho de doutorado.

3.2 METODOLOGIA PARA ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE SÍNTESE

A presente metodologia teve como objetivo determinar a influência dos parâmetros diretos e alguns indiretos sobre a produtividade dos diamantes e sua qualidade para posterior otimização do processo de síntese de diamantes a partir do sistema Ni-Mn-C.

3.2.1 MATERIAIS

Os seguintes materiais básicos foram necessários para execução dos ensaios:

- 500 cápsulas deformáveis feitas de calcita com diâmetro externo de 58,5 mm, diâmetro interno de 30 mm e altura de 30 mm, fabricadas industrialmente na Ucrânia;
- Liga (Ni_{42%} + Mn_{58%} em peso);
- Grafite de origem Russa, marca UGTC4;
- Disco de proteção de calcita e condutor de grafite;
- Anel polimérico fabricado na Ucrânia;
- Reagentes para serem utilizados na extração dos diamantes do aglomerado K₂Cr₂O₇, HNO₃, H₂SO₄, HCl;
- Metais sensores: Bi, PbSe;
- Fio nu de cromel e alumel (termopar tipo K);
- Termopar tipo K com isolamento de óxido de magnésio;
- Alumínio em barra cilíndrica com diâmetro de 58 mm;
- Chumbo;
- Isolante tubular de alumina com diâmetro interno de 0,5 mm e externo de 2,0 mm;
- Níquel em pó;
- Molibdênio em pó;
- Folha de molibdênio com espessura de 0,2 mm.

3.2.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Foram usados os seguintes equipamentos e acessórios básicos para execução do trabalho proposto:

- Prensa hidráulica 2500 Ton, modelo D0044 da Ryazantiyashpressmach PressMash (Russa);
- Prensa hidráulica de 20 Ton (DanPress);
- Matriz para compactação da mistura reativa;
- Torno industrial Romi Tormax 20A;
- Estufa da marca De Leo & Cia Ltda, N° 5, tipo 499, 12 A.
- Microscópio Óptico Metalográfico Jenavert, aumento de 50 a 800 vezes;

- Dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade de diâmetro de 55 mm feita de aço rápido (figura 7);
- Misturador em forma de Y;
- Multímetro digital Minipa ET-2907;
- Mala de calibração Ecil;
- Medidor de ovalização precisão de $\pm 0,01$ mm;
- Capela;
- Cadinho de alumina;
- Forno tubular a vácuo com temperatura máxima de 1600 °C;
- Material de laboratório (cadinhos, bechers, provetas, etc.);
- Termômetro de mercúrio com faixa de medição de 0 a 200 °C;
- Chapa aquecedora com temperatura controlada entre 30 e 200 °C;
- Balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g;
- MEV

3.2.3 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DE CÁPSULA, LIGA SOLVENTE/CATALISADORA E GRAFITE

Tendo em vista a otimização do processo de síntese como parte da elaboração da tecnologia industrial de obtenção de diamantes, foi proposto utilizar nas pesquisas cápsulas industriais fabricadas na empresa piloto do ISM Ucrânia e grafite industrial da marca UGSTC4 da Rússia. Um conjunto de 250 cápsulas vazias e 250 cápsulas montadas foram selecionadas em 13 grupos com diferença máxima de $\pm 0,3$ % no peso e altura (tabela 6).

Tabela 6 - Grupos com faixas de peso e altura utilizadas para seleção das cápsulas deformáveis montadas e vazias.

Grupos	Peso (g)	Altura (mm)	Faixa de peso (montadas)		Faixa de altura	
1	150.00	30.60	149.55	150.45	30.51	30.70
2	153.00	30.00	152.54	153.46	29.91	30.09
3	154.24	30.25	153.78	154.71	30.16	30.34
4	150.00	30.25	149.55	150.45	30.16	30.34
5	150.00	29.90	149.55	150.45	29.81	29.99
6	150.00	30.25	149.55	150.45	30.16	30.34
7	150.00	30.25	149.55	150.45	30.16	30.34
8	147.00	30.00	146.56	147.44	29.91	30.09
9	145.76	30.25	145.32	146.19	30.16	30.34
10	153.00	30.50	152.54	153.46	30.41	30.59
11	150.00	30.25	149.55	150.45	30.16	30.34
12	147.00	30.50	146.56	147.44	30.41	30.59
13	150.00	30.25	149.55	150.45	30.16	30.34

As cápsulas montadas utilizaram mistura na proporção 1:1 de grafite e liga. A compactação da mistura reativa foi realizada em matriz especial (Skury, 2001) com força de 12 toneladas. As massas das misturas foram preparadas para garantir a diferença em altura e mistura semelhantes às industriais. Após a compactação, a mistura foi transferida para cápsula deformável.

3.2.4 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DA INDICAÇÃO DE ALTURA CRÍTICA

A calibração da indicação da altura crítica da cápsula deformada teve como objetivo desenvolver a metodologia para apresentar, no sistema SCADA, o valor da altura crítica com precisão $\pm 0,05$ mm. Não foi possível instalar o sensor de altura dentro do DAP, tampouco no local por onde passa o carrinho do mecanismo de troca. Logo, o sensor de altura foi fixado próximo à base de apoio superior do DAP e o ponto reflexivo utilizado foi a trave móvel da prensa.

Procedimentos:

- a) Devido ao local de fixação do sensor de deslocamento, foi medida a deformação elástica de parte das bases de apoio e DAP. O DAP tipo bigorna com concavidade foi substituído por DAP cego. A pressão hidráulica do sistema foi variada de 0 a 100 MPa com três repetições, simultaneamente foi realizado o registro da variação de altura e pressão P_1 . Esse procedimento visou determinar

o valor de deformação elástica do conjunto em função da pressão P_1 . Foram desconsideradas as diferenças de deformação elástica e geometria entre o DAP cego e o DAP real;

- b) Medição da diferença de altura entre a região da altura crítica (borda da concavidade) e última ranhura (periferia) das bigornas superior e inferior;
- c) Preparação de dezesseis corpos de prova de cobre medindo 3,0 mm de altura por 2,4 mm de largura 4,0 de comprimento;
- d) Fixação na bigorna inferior de quatro corpos de prova com distância angular de 90° entre as mesmas. As amostras foram fixadas na última ranhura (periferia) da bigorna utilizando cola de secagem rápida (SuperBond);
- e) Após fixação dos corpos de prova, uma cápsula deformável (grupo 4) com mistura reativa foi submetida à pressão P_1 de 103 MPa com uso do diagrama A. Essa pressão foi mantida constante durante 1,5 minutos, após foi realizada a redução lenta da pressão P_1 ;
- f) Medição da altura das peças de cobre. Utilizando micrômetro com precisão de $1\mu\text{m}$, as quatro peças foram medidas;
- g) Os procedimentos de “d” a “f” também foram realizados para pressões P_1 de 22, 34 e 68 MPa;
- h) Considerando os dados do item “b” e “f”, foi realizado cálculo das alturas críticas para os níveis de pressão P_1 de 103, 68, 34 e 22 MPa;
- i) Construção da curva da altura crítica em função da pressão hidráulica P_1 sob temperatura de 25°C ;
- j) Calibração do sistema de indicação de altura crítica considerando a função determinada;
- k) Verificação das medidas a partir de cápsulas de alumínio fabricadas com as mesmas dimensões da cápsula de calcita. A figura 31 apresenta dimensões e imagem de uma das cápsulas fabricadas para calibração;

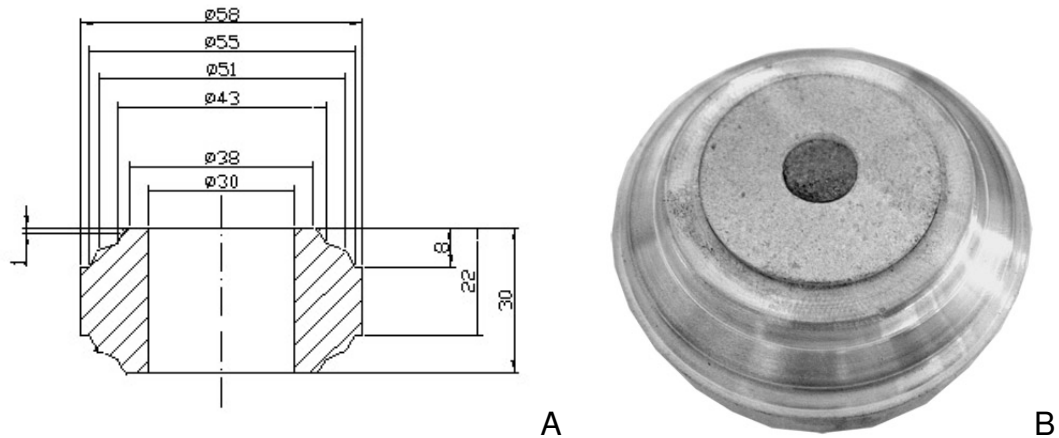


Figura 31 - Cápsula de alumínio fabricada para calibração da altura crítica: A – desenho; B – cápsula montada com mistura reativa e tampas.

- l) As cápsulas de alumínio foram submetidas às pressões de 103, 68, 34 e 22 MPa. Em cada nível pressão foi anotado o valor da altura crítica indicada pelo sistema SCADA;
- m) Cada cápsula de alumínio deformada foi cortada em quatro partes a partir de dois cortes axiais no sentido radial. Utilizando micrômetro, as alturas críticas foram medidas diretamente na peça cortada. A deformação elástica do alumínio foi desprezada. Esses valores foram utilizados como referência comparativa para determinar a diferença entre o valor real da altura crítica e o valor indicado no sistema SCADA. As diferenças foram removidas a partir dos ajustes de zero e spam projetados na interface do novo sistema.

3.2.5 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

A calibração de pressão teve como objetivo relacionar a pressão hidráulica no cilindro principal (P_1) com a pressão no interior da câmara de compressão. Devido aos altos valores de pressão e por se tratar de meio sólido, a medição da pressão não pode ser realizada com sensores convencionais. Neste caso, são utilizados metais que funcionam como sensores que sofrem transformação física em função da pressão. Essa transformação física gera variação de resistência elétrica do metal sensor. No trabalho foram utilizados os metais Bi (I-II 2,55 GPa; II-II 2,67 GPa) e PbSe (4,35 GPa) (Decker, et. al., 1972).

3.2.5.1 MONTAGEM DOS METAIS SENSORES BI E PbSe

Foram realizadas três medições com bismuto e três com seleneto de chumbo. Os sensores foram montados utilizando técnica descrita em Vianna (2001) e altura da cápsula entre 30.16 e 30.34 mm.

3.2.5.2 REGISTRO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DOS METAIS SENSORES.

Após a instalação da cápsula deformável com o metal sensor montado em seu interior, os seguintes passos foram executados:

- a) Entre o DAP superior e o bloco de apoio foi instalada uma folha de cartolina para prover a isolação elétrica entre DAP e transformador de aquecimento;
- b) Um ohmímetro Minipa de 4 ½ dígitos e saída serial RS232C optoisolada ligada ao PC-AT executando software de aquisição de dados foi conectado em paralelo com as bigornas;
- c) Através da interface gráfica do supervisor, a rotina para geração dos arquivos de dados no formato ASCII foi acionada;
- d) O conjunto (cápsula/DAP) foi submetido à compressão com registro simultâneo da pressão hidráulica P_1 e resistência elétrica do conjunto;
- e) Com auxílio da bomba auxiliar, a pressão P_1 foi aumentada lentamente até 100 MPa;
- f) As rotinas de gravação dos dados foram interrompidas;
- g) Os arquivos gerados foram copiados para uma pasta no disco rígido do microcomputador com a identificação do dia e número do ensaio;
- h) Caso a curva de resistência do metal sensor apresentasse valor 0Ω ou infinito, o circuito de medição era desligado e um ohmímetro era utilizado para verificação da integridade do circuito com o metal sensor;
- i) Caso houvesse curto circuito, todo o processo era reiniciado com uma nova amostra;
- j) Foram realizadas três medições com metal sensor seleneto de chumbo e três com bismuto repetindo os itens de “a” a “i”.

3.2.5.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO P_2 EM FUNÇÃO DA PRESSÃO P_1

A construção da curva de calibração visou determinar a lei que define a pressão na câmara de compressão em função da pressão hidráulica no cilindro principal. Foram adotados os seguintes procedimentos:

- a) Foram importados, para software de tratamento matemático Origin versão 7.0, todos os arquivos de registro obtidos na etapa de medição;
- b) Foram construídas as curvas que relacionam pressão P_1 e a resistência do metal sensor em função do tempo;
- c) Em seguida foram determinados os pontos de transformação física em função da variação da resistência elétrica do metal sensor;
- d) Utilizando os dados da transformação de fase Bi I – II \rightarrow 2,55 GPa, Bi II – III \rightarrow 2,69 GPa e PbSe \rightarrow 4,35 GPa foi determinada a pressão P_1 correspondente à pressão P_2 na câmara de compressão;
- e) A partir dos dados obtidos no item “d”, foi determinado o erro relativo e construída a curva de calibração que relaciona a pressão hidráulica P_1 com a pressão no interior da câmara de compressão P_2 . Os dados também foram utilizados para definir o modelo matemático que define a pressão na câmara de compressão do DAP.

3.2.5.4 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE COMPRESSÃO DA CÁPSULA DEFORMÁVEL

A curva de compressão da cápsula deformável relaciona o valor da altura da mesma em função da pressão P_1 . Pode ser utilizada para determinar a que valor de pressão ocorre o final da formação da gaxeta e entendimento dos estágios de compressão do material. A partir dos dados pretende-se determinar curva semelhante ao trabalho de Vinogradov (1987).

3.2.5.5 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO P_2 EM FUNÇÃO DA ALTURA DA GAXETA

Os seguintes procedimentos foram adotados para construir a curva de calibração da pressão P_2 em função da altura da cápsula deformada:

- a) Foram utilizados os dados das curvas $P_2=f(P_1)$ e $h=f(P_1)$ para determinar a lei $P_2=f(h)$ por regressão;

b) Foi construída a curva de calibração da pressão na câmara de compressão em função da altura da cápsula deformada.

3.2.6 PROCEDIMENTO PARA CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

A calibração da temperatura visa construir a curva que relaciona a corrente ou potência ou tensão elétrica do processo de síntese com a temperatura na célula de reação para diferentes níveis de pressão P_1 . Nessa etapa foram utilizados dados dos trabalhos Bobrovnichii e Vianna (2005), Vianna (2001), Kindlein, et. al. (1995), Kanneman, et. al. (1966), Strong (1961). De forma geral, foi utilizado sensor termopar tipo K com junta quente montada no inteiro da cápsula deformável e variada a corrente elétrica de aquecimento em diferentes níveis de pressão. Após ensaios, foi proposta nova forma de instalação do termopar na cápsula. A curva de calibração da temperatura na célula reativa foi determinada a partir dos dados armazenados pelo sistema SCADA desenvolvido.

3.2.6.1 MONTAGEM DO TERMOPAR NA CÁPSULA

Utilizando técnicas já aprovadas, foram realizadas várias montagens com uso de tubo isolante de Al_2O_3 , fio nu de 0,5 mm do termopar tipo K e outros materiais. A figura 32 apresenta esquema de montagem do termopar instalado na cápsula deformável.

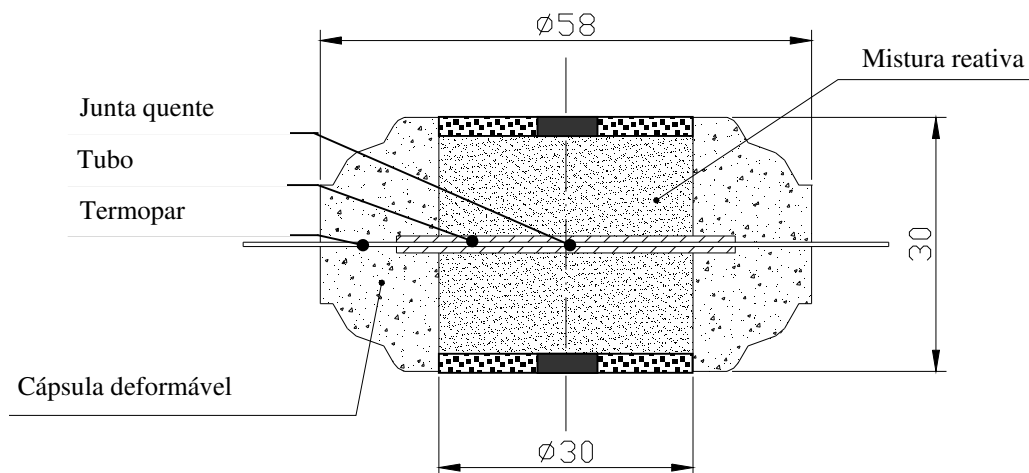


Figura 32 - Esquema de montagem do termopar na cápsula deformável.

Também foi realizada calibração com uso de termopar industrial tipo K. O termopar utilizado possui as seguintes características básicas: isolamento com pó óxido de magnésio altamente compactado, diâmetro total de 1,5 mm, comprimento

200 mm e bainha de aço 316. A figura 33 apresenta aspecto do termopar utilizado nos ensaios para calibração de temperatura.



Figura 33 - Termopar tipo K de isolamento mineral (MgO) utilizado na calibração de temperatura.

A montagem do termopar industrial na cápsula deformável foi realizada com furo excêntrico ao eixo da cápsula. O objetivo desta nova montagem foi instalar o termopar fora da região de maior fluxo de material causado pela extrusão na fase de compressão. Seguiu os procedimentos:

- a) Foi realizado furo de 2 mm no sentido radial da cápsula a 3 mm do centro no sentido axial para reduzir as chances de ruptura do termopar;
- b) Através do orifício, a junta quente do termopar foi inserida até o centro da mistura reativa. Não foi inserido material para isolar o termopar da mistura reativa, pois os fios do termopar industrial utilizado são isolados por óxido de magnésio;
- c) A bigorna inferior do DAP foi usinada para obter canal de 2 mm de largura por 1,5 mm de profundidade no sentido radial. A figura 34 mostra a bigorna após usinagem;



Figura 34 - Imagem da bigorna com canal usinado para calibração de temperatura.

- d) A bainha do termopar, fora da cápsula, foi isolada do DAP para evitar fluxo de corrente elétrica através do DAP/bainha/mistura.

3.2.6.2 REGISTRO DA TEMPERATURA

O sistema SCADA foi utilizado para registrar e gerar arquivos no formato ASCII.

Os dados dos parâmetros: corrente, tensão, resistência e potência elétricas; temperaturas no centro da mistura reativa, água de entrada e saída; pressão

hidráulica; vazão da água de refrigeração e altura crítica foram registrados simultaneamente. Os parâmetros pressão hidráulica, vazão de água de refrigeração e corrente elétrica foram considerados no planejamento completo:

- 3 níveis de pressão (20,30 e 40 MPa);
- 4 níveis de corrente elétrica (200, 350, 500 e 650 A);
- 2 níveis de vazão de refrigeração (1,0 e 2,5 m³/h);
- 3 repetições.

O registro dos dados foi realizado da seguinte maneira:

- a) Incremento da pressão para o primeiro nível;
- b) Em cada nível de pressão, a corrente elétrica e/ou vazão de refrigeração foi ajustada aleatoriamente para um dos níveis definidos no planejamento. Cada patamar foi mantido por 4 minutos ou até obtenção da estabilidade observada no gráfico de registro da temperatura;
- c) O item “a” foi repetido no próximo nível de pressão. O item “b” foi repetido em níveis diferentes do anterior. Foram realizadas 3 repetições.

3.2.6.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA

Em Vianna (2001), foi descrito um método para determinar a curva de calibração de temperatura a 100 MPa e 2,5 m³/h de vazão de refrigeração. O método consiste em determinar o modelo matemático que descreve o comportamento do coeficiente angular e linear das curvas em três níveis de pressão e projetar a curva a 100 MPa.

3.2.7 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAR A INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE REFRIGERAÇÃO SOBRE A TEMPERATURA NA CÂMARA DE COMPRESSÃO

Durante a síntese, existe fluxo de água nos canais existentes nos blocos de apoio do DAP. Este fluxo destina-se a refrigerar o DAP. O objetivo desse procedimento foi quantificar a influência dessa refrigeração sobre a temperatura da mistura reativa e conseqüentemente sobre a curva de calibração.

Utilizando dados dos 72 ensaios realizados de acordo com o planejamento descrito no item anterior e software Surfer 5.0, foram construídas as curvas de nível para as vazões de refrigeração de 1,0 e 2,5 m³/h em função da pressão e corrente elétrica de aquecimento.

3.2.8 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAR A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE A ALTURA CRÍTICA DA CÁPSULA DEFORMADA

Durante o aquecimento, devido ao aumento da temperatura, podem ocorrer alterações nas propriedades da cápsula deformada. Essas propriedades podem influenciar no estado de equilíbrio de forças do sistema e conseqüentemente gerar alterações na altura crítica da cápsula deformada. A determinação dessa influência é necessária para discernir a possível variação da altura crítica provocada pela etapa de formação dos diamantes. Com o propósito de mensurar esse efeito, foram realizados experimentos com a corrente elétrica de aquecimento e pressão hidráulica nos níveis 200, 350, 500 e 650 A e 20, 40, 60, 80 e 100 MPa, respectivamente, com duração média de 4 minutos em cada patamar. Utilizando o sistema SCADA, os valores da altura, corrente elétrica, pressão hidráulica, entre outros, foram registrados em função do tempo.

3.2.9 PROCEDIMENTO PARA PURIFICAR AS AMOSTRAS

A purificação das amostras foi realizada em conformidade com o trabalho de Skury (2001). Após os processos de síntese, os aglomerados foram purificados com a finalidade de eliminar o metal solvente/calizador e grafite não transformado. A purificação foi realizada da seguinte forma:

- 1 – O aglomerado foi quebrado, triturado e dividido em duas porções com o mesmo peso;
- 2 – Utilizando dois becher de 1 litro, cada metade do aglomerado triturado foi misturado com 100 ml de água e 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- 3 – Os becher foram mantidos durante 30 minutos a 120 °C;
- 4 – A mistura foi diluída com água a 40 °C;
- 5 – Após 3 minutos, a parte líquida da mistura foi descartada;
- 6 – Os itens 4 e 5 foram repetidos até que a água de descarte ficasse transparente;
- 7 – O material dos dois bechers de 1 litro foi transferido para becher de 2 litros utilizando transferência volumétrica. O excesso de água foi removido;
- 8 – Foram misturadas 100 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e 100 ml de água no becher de 2 litros contendo o material a ser purificado. Após, 150 ml de ácido sulfúrico foi adicionado à mistura;
- 9 – A mistura foi aquecida a 120 °C durante 1 hora;

- 10 – Após item 9, a mistura foi diluída três vezes com água a 40°C. O excesso de água foi removido;
- 11 – Ainda no becher de 2 litros foram misturados 70 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e 20 ml ácido nítrico (HNO₃). A mistura foi aquecida durante 2 horas ou até secar ou desprender todos os vapores de SO₃;
- 12 – Esperar esfriar após item 11;
- 13 – Utilizando becher de 1 litro, foram misturadas 12 g de hidróxido de potássio em 250 ml de água;
- 14 – Misturar a solução de hidróxido de potássio no becher de 2 litros e deixar ferver durante 30 minutos;
- 15 – Esperar esfriar e lavar com água a 40 °C;
- 16 – Fazer transferência volumétrica para becher de 0,5 litros e encher com 200 ml de água. Após misturar com 50 ml de ácido clorídrico (HCl). Ferver durante 20 minutos;
- 17 – Esfriar, lavar, secar e pesar.

Após experimentos, os aglomerados foram purificados e o diamante sintético foi pesada. A produtividade de cada amostra foi determinada utilizando a massa inicial do aglomerado e massa de diamantes obtidos após processo purificação. A seguinte fórmula apresenta como foi realizado o cálculo do percentual de transformação do grafite:

$$P_t = \frac{Md.2}{Ma} .100 ,$$

onde:

- P_t – Coeficiente de transformação (%);
- Ma – Massa do aglomerado e
- Md – Massa do diamante após purificação,

Além disso, os valores obtidos da produtividade por operação foram agrupados em 4 níveis de acordo com o coeficiente de transformação:

- Nulo 0%;
- 0 % > baixo <= 10 %;
- 10 % > médio <= 20 %;
- alto > 20 %.

3.2.10 PROCEDIMENTOS PARA OTIMIZAR OS PARÂMETROS DIRETOS E ALGUNS INDIRETOS

3.2.10.1 PROCEDIMENTO PARA OTIMIZAR OS PARÂMETROS P E T DA SÍNTESE DE DIAMANTES

O objetivo foi identificar os valores de P e T com maior produtividade em massa. A determinação dos parâmetros de síntese foi realizada considerando os dados da literatura, calibrações e testes de fusão realizados com a liga Ni-Mn empregada como solvente/catalisador da mistura reativa.

Foram realizados testes para determinar a temperatura real de fusão da liga Ni-Mn (teórica 1108 °C) utilizada na mistura reativa. Com auxílio de forno a vácuo, a liga foi depositada separadamente dos metais Cu (teórica 1084 °C) e Ni (teórica 1455 °C) em cadinho de alumina. No vácuo, os testes foram realizados com temperatura de 1200 °C e 1400 °C com duração de 20 minutos nesses patamares.

Os dados dos testes realizados auxiliaram na elaboração do planejamento composto central (PCC). Inicialmente foram realizados ensaios com os parâmetros apresentados na tabela 7 e cápsulas com dimensões pertencentes ao grupo 4 da tabela 6:

Tabela 7 - Planejamento para determinar parâmetros de síntese.

Amostra	Pressão P ₁ (MPa)	Corrente elétrica (A)
1	104,0	955,0
2	105,4	955,0
3	104,0	955,0
4	104,0	955,0
5	103,0	970,0
6	104,0	955,0
7	104,0	933,8
8	104,0	976,2
9	104,0	955,0
10	105,0	970,0
11	105,0	940,0
12	102,6	955,0
13	103,0	940,0

Após cada experimento, a amostra foi cortada no sentido radial a axial e, com auxílio do microscópio óptico, verificada a existência de diamantes.

A figura 35 mostra os valor dos parâmetros utilizados nos experimentos.

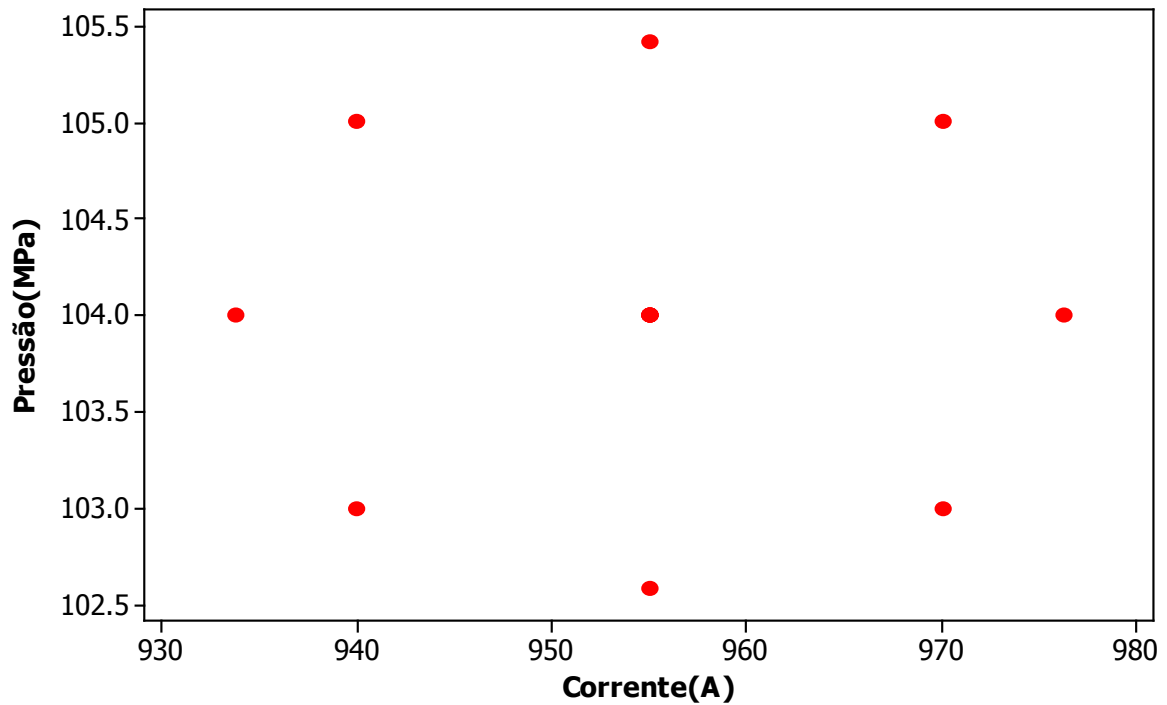


Figura 35 - Planejamento para determinar a curva de nível da produtividade em função dos parâmetros pressão e temperatura (cinco repetições no ponto central).

As sínteses foram realizadas com as seguintes características:

- Diagrama A de manutenção de P e T;
- Aumento da corrente em rampa de 2 minutos;
- Tempo de síntese 10 minutos;
- Vazão da água de refrigeração em 2,5 m³/h e temperatura ambiente.

Os dados dos parâmetros diretos e indiretos foram registrados e gravados no disco rígido com auxílio do sistema SCADA desenvolvido.

Com auxílio do software MINITAB 14, os dados foram utilizados para determinar as curvas de nível da produtividade em função da pressão hidráulica e corrente elétrica de aquecimento.

3.2.10.2 PROCEDIMENTO PARA OTIMIZAR PESO E ALTURA INICIAL DA CÁPSULA

Foram realizados 13 experimentos de síntese utilizando o planejamento experimental PCC variando o peso e altura inicial, conforme figura 36. As amostras foram selecionadas de acordo com a tabela 6.

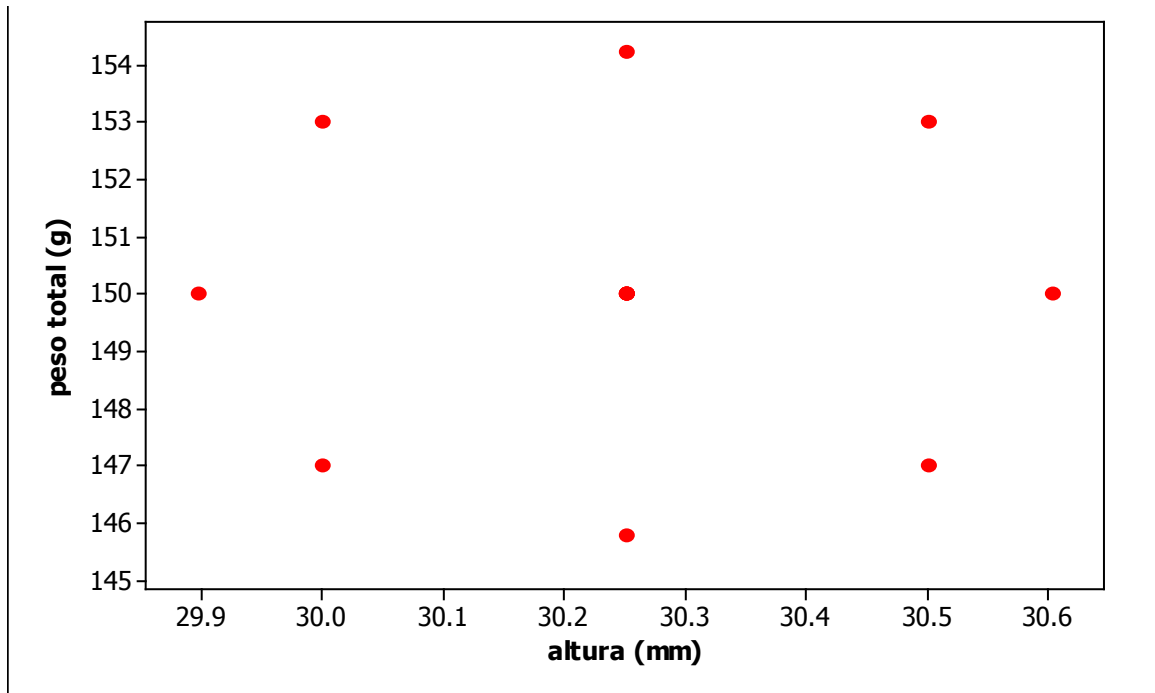


Figura 36 - Planejamento para determinar a superfície de resposta da produtividade em função dos parâmetros indiretos altura e peso total da cápsula montada (cinco repetições no ponto central).

As sínteses foram realizadas com as seguintes características:

- Diagrama A de manutenção de P e T;
- Aumento da corrente em rampa de 2 minutos;
- Tempo de síntese 10 minutos;
- Vazão da água de refrigeração em 2,5 m³/h e temperatura ambiente;
- Pressão hidráulica de 104 MPa e corrente elétrica controlada de 955 A.

Os dados dos parâmetros diretos e indiretos foram registrados e gravados pelo sistema SCADA. Após experimentos, os aglomerados foram purificados e o diamante sintético foi pesado. Conforme descrito anteriormente, a produtividade de cada amostra foi determinada utilizando a massa inicial do aglomerado e massa de diamantes obtidos. O software MINITAB foi utilizado para determinar a curva de nível que descreve a produtividade em função da altura e peso para o planejamento experimental executado.

3.2.10.3 PROCEDIMENTO PARA OTIMIZAR A TEMPERATURA INICIAL DO DAP SOBRE A PRODUTIVIDADE

O objetivo foi identificar a influência do parâmetro indireto temperatura inicial do DAP sobre a produtividade da síntese de diamantes.

Foram realizados 16 experimentos com temperatura média inicial do DAP entre 24 e 75 °C e as seguintes características do processo:

- Diagrama A de manutenção de P e T;
- Aumento da corrente em rampa de 2 minutos;
- Tempo de síntese 10 minutos;
- P e T os mesmos para todos os ensaios;
- Vazão da água de refrigeração em 2,5 m³/h e temperatura ambiente.

O aquecimento do DAP foi realizado a partir da síntese. A temperatura média inicial do DAP foi determinada a partir das leituras de dois termopares tipo K na superfície externa da bigorna antes de cada experimento.

3.2.10.4 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAR A INFLUÊNCIA DO PROCESSO COM E SEM CONTROLE DE CORRENTE SOBRE A PRODUTIVIDADE DA SÍNTESE

Foram realizados 6 (seis) processos de síntese com e sem controle de corrente elétrica sob o mesmo parâmetro P₁. Os dados foram registrados pelo sistema SCADA, após as curvas dos registros foram comparadas e analisadas em função da produtividade.

3.2.10.5 PROCEDIMENTO PARA AVALIAR A DINÂMICA DO CONTROLE DE PRESSÃO EM FUNÇÃO DA PRODUTIVIDADE

Foram comparadas as curvas de medição da pressão P₁ para processos sem aquecimento, com aquecimento e produtividade alta e baixa. Foi totalizado o número de acionamentos por minuto do multiplicador de pressão para as três situações. Em seguida foram construídos gráficos de ciclos de acionamento por minuto (com) do multiplicador de pressão. Os gráficos foram analisados considerando frequência, altura crítica e produtividade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DO PROJETO DE AUTOMAÇÃO

Para atingir os objetivos científicos propostos no presente trabalho, foi necessário equipar a prensa especial de 2500 Ton, com um sistema computacional que permitiu controlar, registrar e monitorar os parâmetros diretos e indiretos do processo de síntese. Para tal finalidade, o sistema de comando original da prensa foi

substituído por sistema SCADA composto por: controlador lógico programável (CLP), sensores complementares, redes e sistema de supervisão com interface gráfica via PC-AT. A figura 37 apresenta esquema da arquitetura do sistema implementado na prensa de 2500 ton. Os instrumentos e montagem utilizada na implementação do projeto são de uso industrial, logo o sistema desenvolvido pode ser aplicado na indústria. Além disso, o sistema de automação desenvolvido visa atender aos fins científicos e tecnológicos. Dessa forma, foi possível a aquisição de dados do processo de síntese para posterior análise, além de programar novos diagramas parametrizáveis de manutenção da P e T.

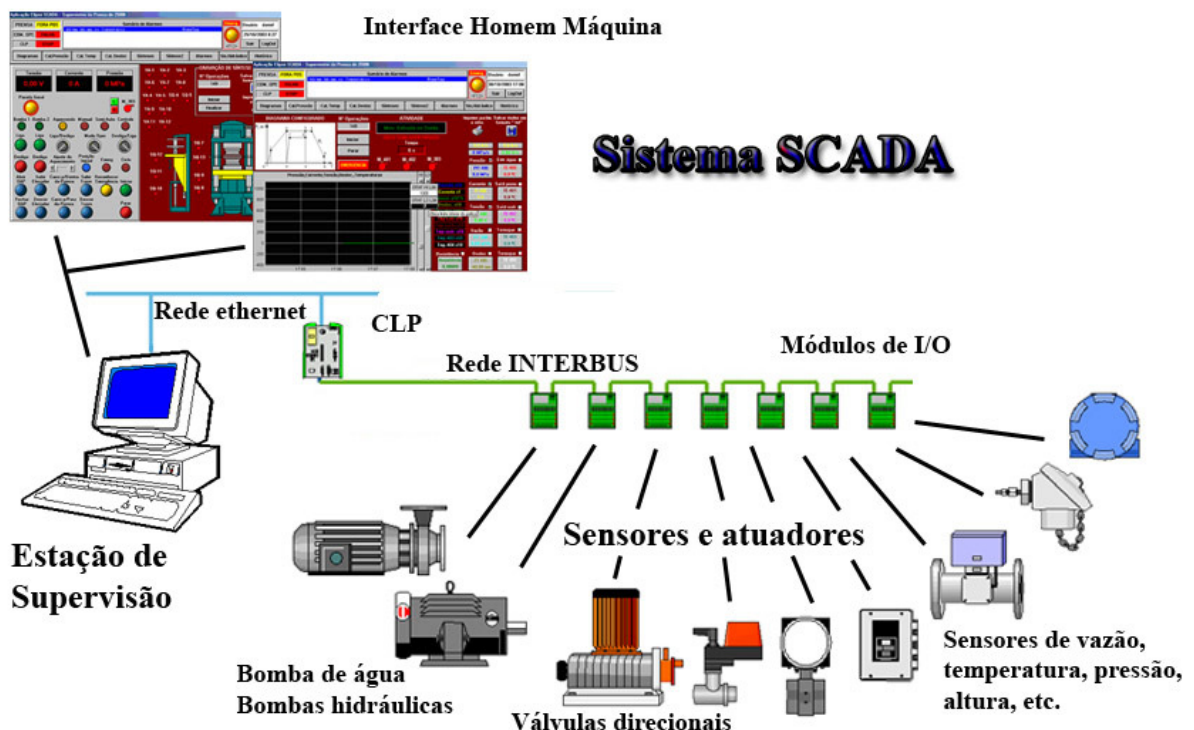


Figura 37 - Esquema da arquitetura do sistema SCADA utilizado no prensa de 2500 ton.

4.1.1 PARTICULARIDADES DA INSTALAÇÃO DOS MEDIDORES DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS

A medição da altura da gaxeta foi realizada utilizando sensor laser OMRON modelo Z4M-S100. Este instrumento possui as seguintes características básicas: sensibilidade de 8 micrometros, faixa de medição de 75 a 125 mm, distância focal 180 mm, saída analógica de 0 a 10 Vcc, alimentação de 12 a 30 Vcc, módulo de calibração e ajustes. A figura 38 (A) apresenta imagem ilustrativa do sensor e

instalação (B) por haste fixada na base de apoio superior do DAP. Na trave móvel foi instalada outra haste utilizada como referência reflexiva para luz laser.

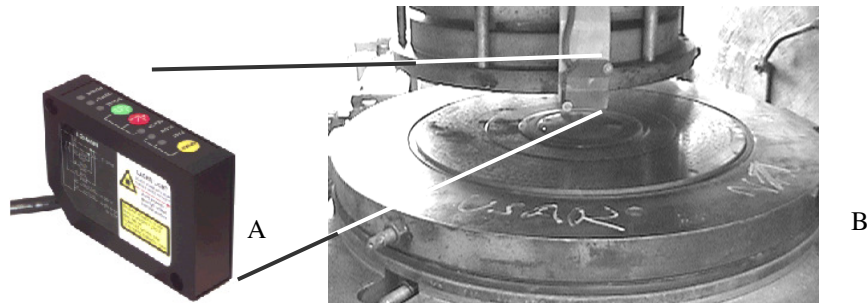


Figura 38 - Sensor de distância (A) e local da instalação (B).

A imagem do módulo de calibração e ajustes, assim como local de instalação, pode ser observada na figura 39. A caixa de proteção visa garantir o condicionamento físico, evitando água ou poeira sobre o instrumento. Esse módulo permite ajustes de início e fim de faixa, definição do intervalo de amostragem e tipo de superfície para o feixe laser.

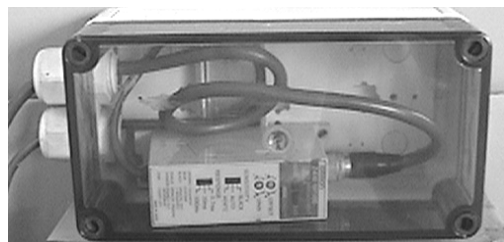


Figura 39 - Módulo de calibração e ajustes do sensor de distância.

A calibração, através dos ajustes de zero e span desse módulo, permitiu utilizar maior faixa do conversor A/D em função do intervalo de medição. A consequência é maior resolução na medida. A calibração da indicação e registro do sistema de supervisão é realizada através de coeficientes de escala no software de supervisão. Testes de medição indicaram que o sistema é capaz de medir variações de distância com resolução de até 0,01 mm.

As temperaturas da bigorna e anéis do DAP foram medidas utilizando dois termopares tipo K (cromel alumel) de isolamento mineral, faixa de medição de 0 a 1250 °C e ligados a entradas analógicas do novo sistema de controle e monitoração. Esses termopares foram projetados e fabricados sob encomenda para permitir a medição manual da temperatura na superfície do DAP. A figura 40 (A) mostra os dois termopares nos respectivos locais de repouso e detalhe da junta quente (B) que possibilita a medição em superfícies planas.

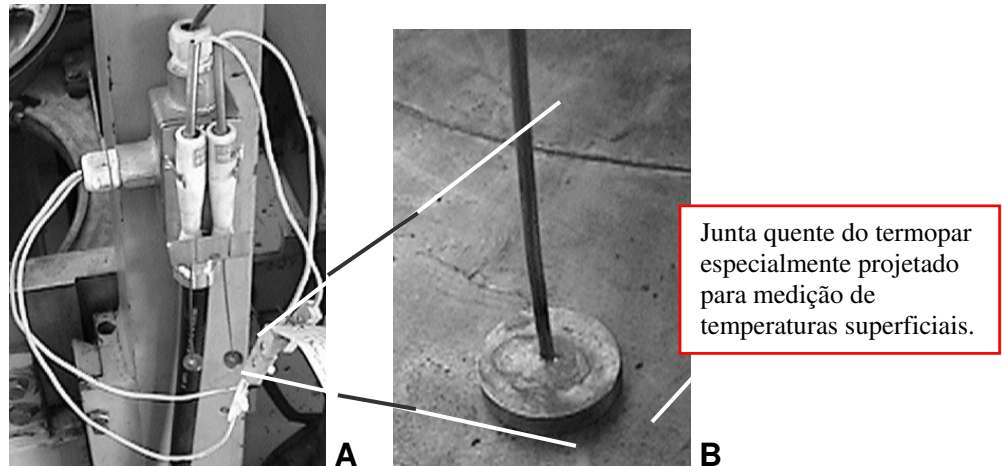


Figura 40 -Termopares tipo K para medição de temperatura superficial (A) e detalhe da junta quente (B).

Através do sistema de supervisão, é possível selecionar o termopar K ou S, desta forma também é possível utilizar o mesmo ponto de medição para calibração da temperatura do DAP.

As temperaturas de saída (figura 41 A) e entrada (figura 41 B) do fluido de refrigeração foram medidas com três sensores tipo bulbo de resistência PT100 (classe A erro relativo de 0,15%) ligados a três fios, aos módulos de entrada analógica configurados para sinais de resistência elétrica e faixa de medição de 0 a 100 °C. Os terminais de ligação foram condicionados em cabeçotes para maior proteção.

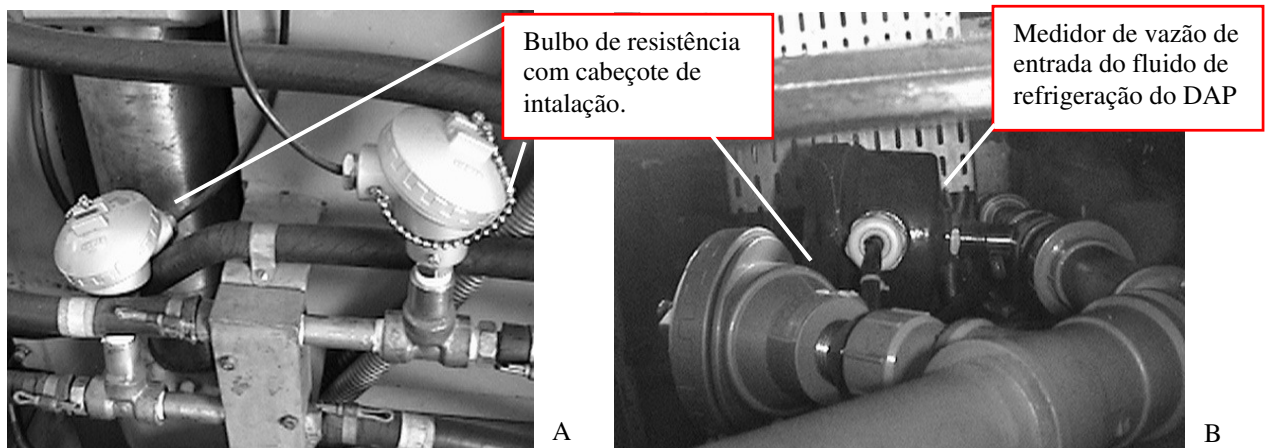


Figura 41 - Sensores do fluido de refrigeração do DAP.

A vazão de entrada do fluido de refrigeração do DAP foi medida utilizando um transmissor de vazão com sensor tipo turbina, faixa de medição de 0 a 5 m³/h, pressão máxima da linha de 4 kgf/cm², saída padronizada com faixa de 4 a 20 mAcc, tipo de fluido água tratada e precisão de medição menor ou igual a 0,5%. A figura 41

B apresenta a imagem do medidor de vazão instalado na tubulação de entrada da água de refrigeração do DAP.

A figura 42 apresenta o novo transmissor de pressão manométrica com corpo feito de aço 316SS, faixa de medição de 0 a 150 kgf/cm², saída padronizada de 4 a 20 mA, alimentação 24Vcc e precisão de 0,5%. O transmissor original foi substituído por possuir menor precisão e não possuir saída padronizada para o módulo de entrada no novo CLP. A calibração pode ser realizada por ajustes locais (zero e span) ou através de coeficientes de escala no software de supervisão.

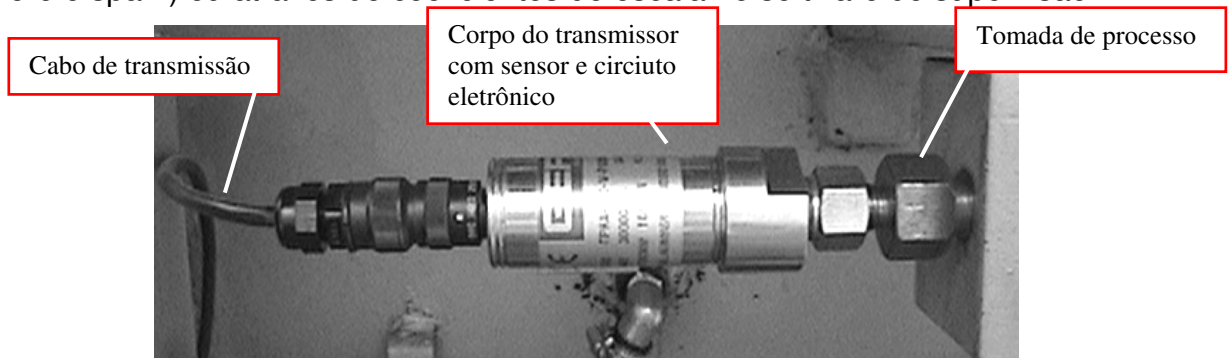


Figura 42 - Transmissor de pressão hidráulica P₁ do cilindro principal.

As medições de corrente e tensão elétricas de aquecimento foram realizadas a partir dos sensores existentes. A potência e resistência elétricas da cápsula deformada durante o processo de síntese foram calculadas utilizando a lei de ohm. As indicações e registro da corrente e tensão elétricas foram calibradas utilizando medidores calibrados e coeficientes de escala no software de supervisão.

Após testes e aferição a partir de referências calibradas, foi observado que os sensores instalados possibilitaram obter dados dos seguintes parâmetros diretos e indiretos com respectivos erros relativos da medição:

- Temperatura de entrada do líquido de refrigeração na prensa ($\pm 0,21$ %);
- Temperatura de saída do líquido de refrigeração da bigorna inferior ($\pm 0,21$ %);
- Temperatura de saída do líquido de refrigeração da bigorna superior ($\pm 0,21$ %);
- Temperatura da superfície da Bigorna ($\pm 0,76$ %);
- Temperatura dos anéis de cintamento ($\pm 0,76$ %);
- Vazão do líquido de refrigeração ($\leq 0,60$ % - fabricante);
- Altura crítica da gaxeta da cápsula deformada ($\pm 0,21$ %);
- Pressão P₁ do circuito hidráulico ($\pm 0,52$ % - fabricante);
- Corrente elétrica do aquecimento ($\pm 0,86$ %);
- Tensão elétrica do aquecimento ($\pm 0,86$ %);

- Resistência elétrica da cápsula durante o processo de síntese ($\pm 0,86 \%$);
- Potência elétrica aplicada para aquecimento ($\pm 0,86 \%$).

4.1.2 PARTICULARIDADES DA INSTALAÇÃO E FUNCIONAMENTO DAS UNIDADES DO NOVO SISTEMA DE COMANDO E CONTROLE

Todos os controles e intertravamentos foram implementados na unidade central de processamento (UCP) de fabricação Phoenix Contact, modelo IBS 24 RFC-430 ETH. Essa unidade foi instalada separadamente dos módulos de I/O. O software utilizado para programar o CPU em cinco linguagens distintas foi o PCWorks. A figura 43 apresenta imagem do antigo controlador e novo em respectivo painel de montagem.

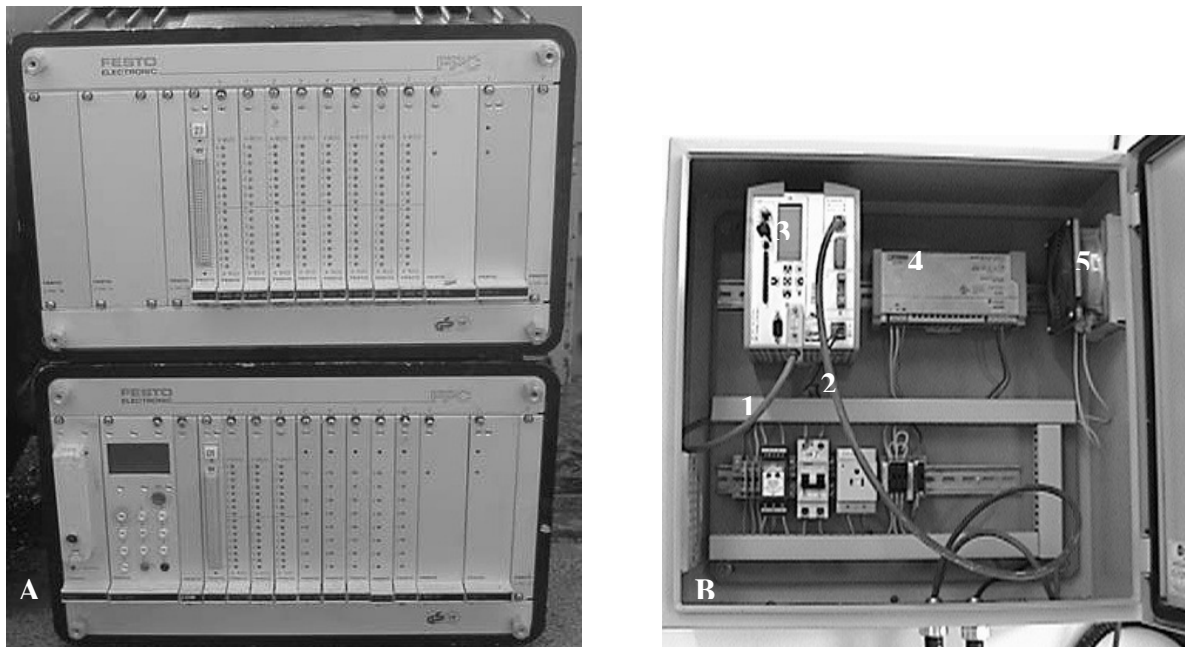


Figura 43 - Controlador Festo FPC 606 (A) e Phoenix Contact IBS 24 RFC-430 ETH (B)

Na figura 43-B, pode ser observado que o controlador foi acondicionado em caixa metálica padrão industrial dotada de ventilação forçada (5) melhorando as condições de funcionamento do mesmo. Também pode ser observado que o controlador possui fonte de alimentação (4) independente dos módulos de I/O, isso reduz as interferências de origem eletromagnética, induzidas na fonte de alimentação de campo, se propagarem para a alimentação da CPU. O mostrador (3), no frontal da CPU do controlador, apresenta informação sobre o estado de funcionamento da rede Interbus, Ethernet, módulos de I/O e memória. O cabo de comunicação (2) interliga a CPU com a estação de supervisão, já o cabo (1) interliga a CPU com os módulos de I/O através de rede padrão industrial.

Os sinais dos sensores e para os atuadores são convertidos por módulos entrada e saída (I/O) instalados no painel de comando da prensa e enviados à CPU por rede industrial padrão *Interbus-S*. Os módulos analógicos possuem resolução de 15 bits, ou seja, 32768 níveis de conversão e erro relativo $\leq 0,15\%$, desta forma aumentando a sensibilidade e precisão de medição comparado com a antigo sistema (1000 níveis).

Os módulos de I/O foram condicionados no painel existentes, para tal foram realizadas alterações físicas que permitiram a montagem. A figura 44-A apresenta o painel interno após a remoção do antigo controlador e soldagem de placa para possibilitar a montagem do novo sistema. Também pode ser observado o resultado da montagem final dos módulos de I/O, calhas, fontes e borneiras (figura 44-B).

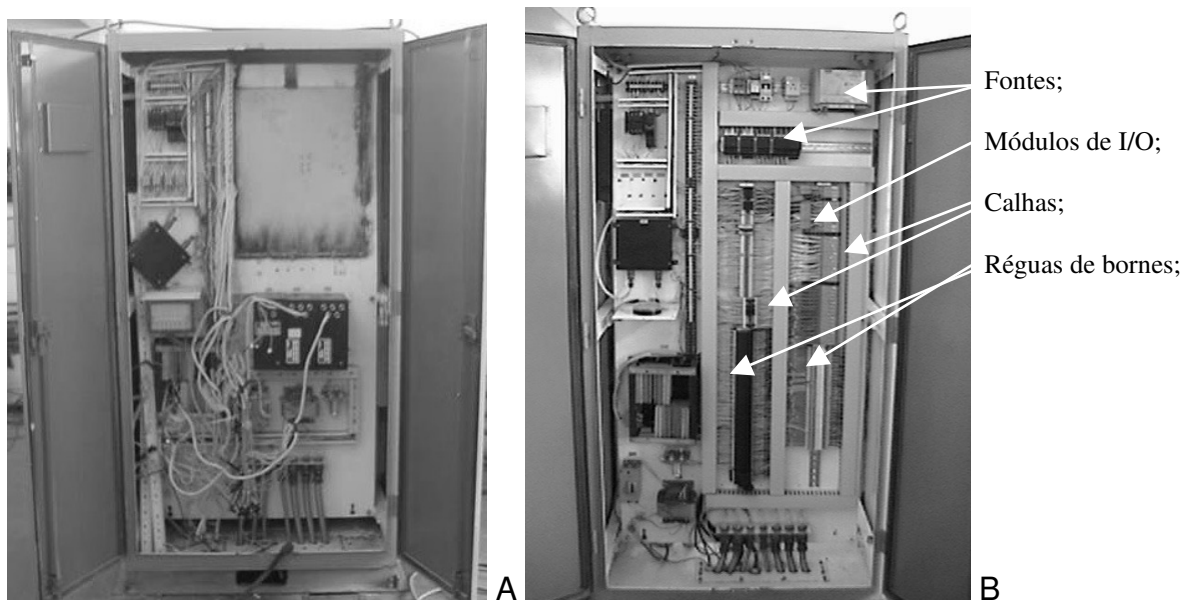


Figura 44 - Painel interno durante (A) e depois (B) da montagem do novo sistema de comando e controle.

A figura 45 apresenta esquema geral da arquitetura de ligação do módulos de I/O com a CPU e o PC-AT utilizado para supervisão.

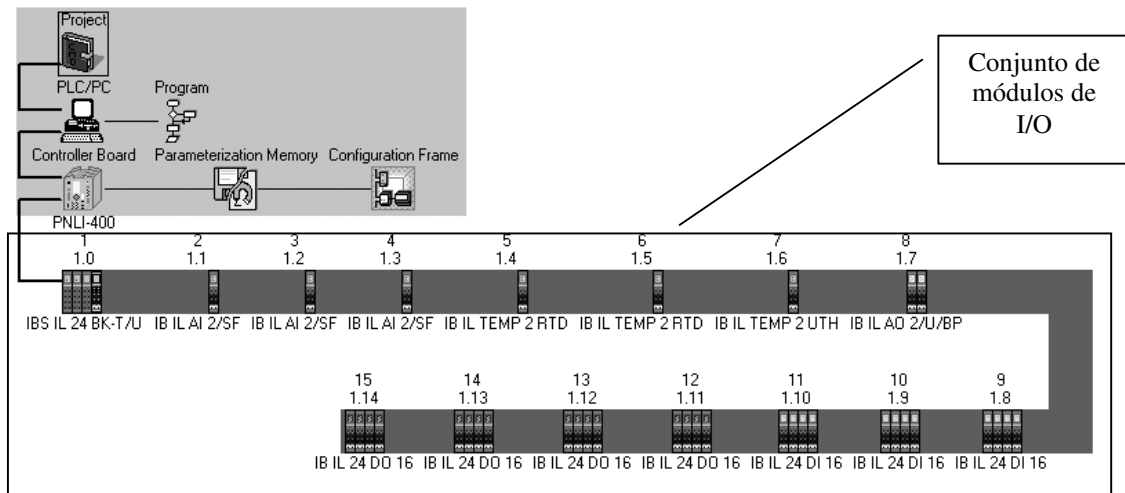


Figura 45 - Esquema da arquitetura física do CLP

A comunicação entre os módulos é realizada por rede padrão industrial *Interbus-S* a uma taxa de 500 kbps. De acordo com o padrão, a comunicação é *full duplex* com um mínimo de overhead e tempo de ciclo constante chegando a 2,6 mS para 512 pontos de I/O. A rede possui alta confiabilidade e alta imunidade a ruído.

Para permitir a operação em regime manual ou semi-automático, independente da estação de supervisão, no frontal do painel foram instalados indicadores digitais dos parâmetros diretos: pressão hidráulica, corrente e tensão elétrica de aquecimento da cápsula. A figura 46 apresenta imagem do painel antes (A) e depois (B) da instalação dos novos indicadores digitais.

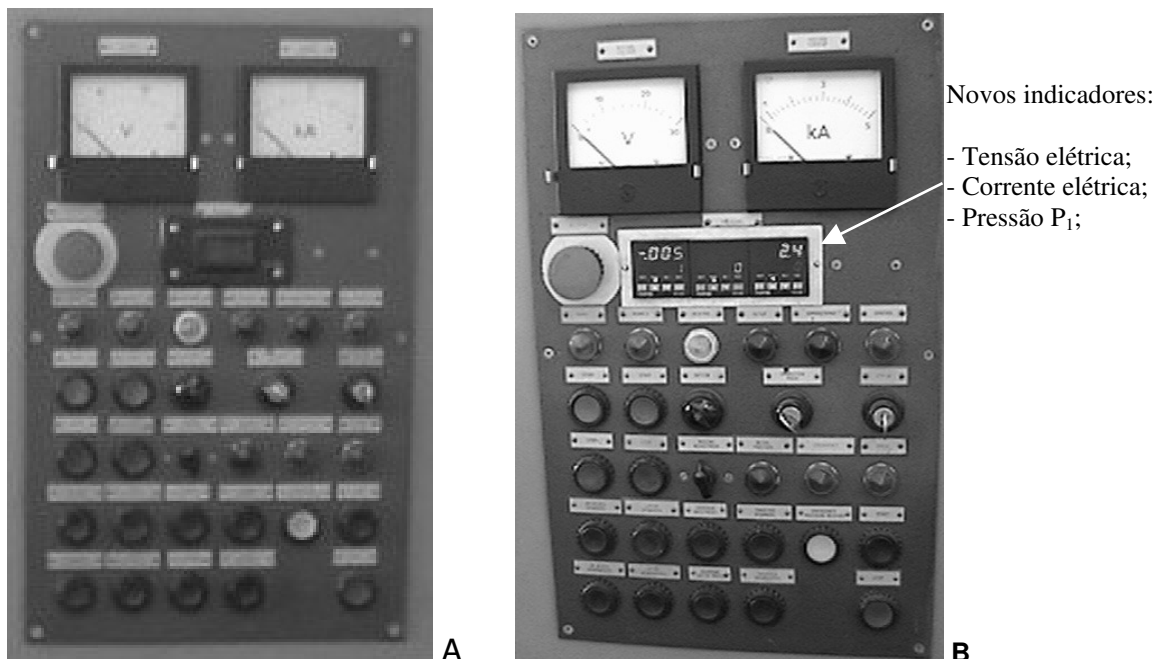


Figura 46 - Painel de comando antes (A) e depois (B) da instalação dos novos indicadores.

Com a instalação dos novos indicadores digitais, foram eliminados os erros humanos na medição (paralaxe e interpolação) provocados pelos indicadores

galvanométricos. Essas e outras indicações estão disponíveis no sistema de supervisão.

O sistema de supervisão foi desenvolvido para ser utilizado sobre o sistema operacional Windows 2000P em um PC-AT. O software de supervisão utilizado foi o Eclipse Scada. Utilizando esta ferramenta, foram desenvolvidas interfaces para: operação no regime manual e semi-automático; diagnóstico de comunicação/UCP; gráfico de tendência real; gráfico de tendência histórica; gravação de arquivos de dados em formato padronizado; parametrização dos quatro diagramas propostos; histórico de alarmes, diagnóstico de funcionamento do sistema, calibração do deslocamento; calibração da temperatura; calibração da pressão; matriz de causa e efeitos; entre outras.

Através do PC-AT, tem-se acesso às telas de supervisão. A figura 47 apresenta imagem da tela desenvolvida para operação no regime manual. Para facilitar a operação, o layout dos acionamentos e indicações foram dispostos conforme o painel original (figura 46). Entretanto, através do microcomputador, a quantidade de dados disponíveis é superior ao existente no painel convencional.

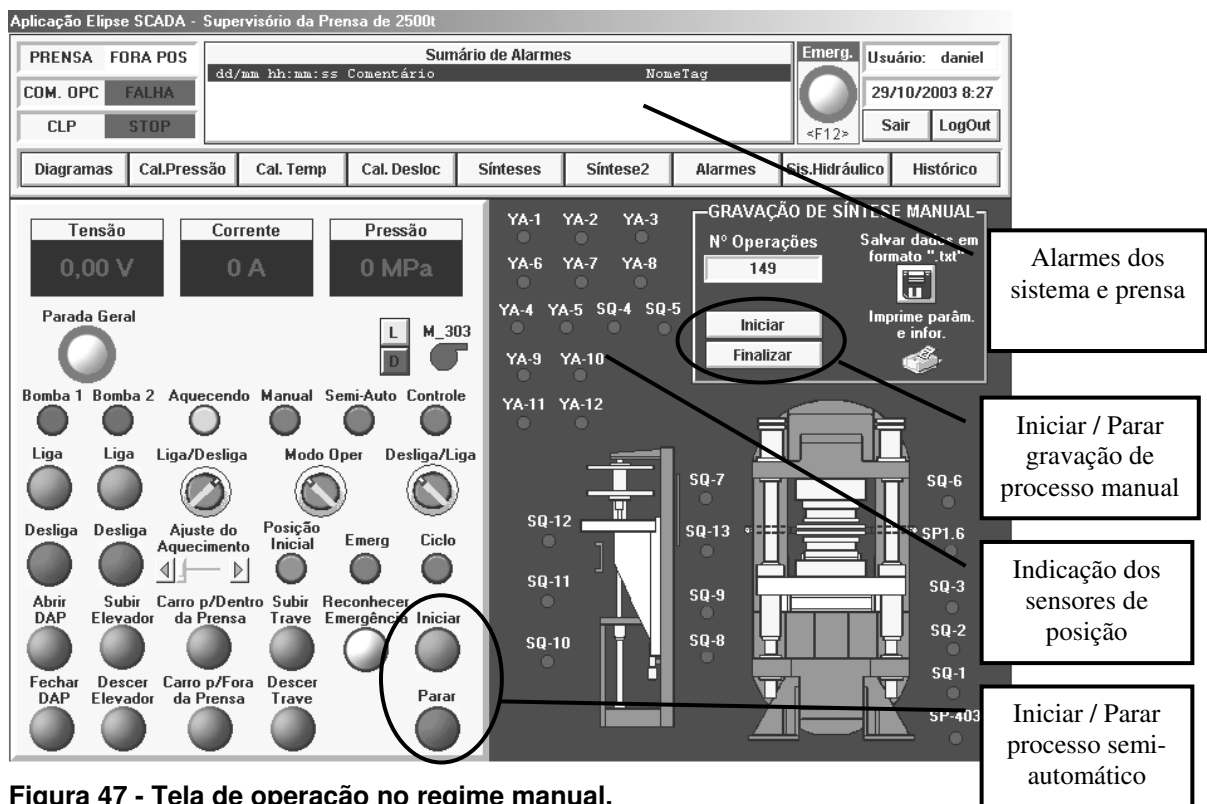


Figura 47 - Tela de operação no regime manual.

A tela da figura 47 foi configurada e programada para apresentar algumas funcionalidades como, por exemplo:

- textos explicativos que aparecem ao parar o mouse sobre botões e nomes dos led's;
- indicação do valor de tensão, corrente e pressão hidráulica;
- botões e indicações luminosas do estado dos motores e válvulas; corrente elétrica de aquecimento; indicação de posição inicial; indicação de emergência e indicação de ciclo semi-automático em funcionamento;
- operar a prensa de forma manual. Para gravar dados na forma de histórico é necessário pressionar o botão “Iniciar” (no quadro “Gravação de Síntese Manual”) no começo e o botão “Finalizar” ao final da operação de síntese.
- visualização do sumário de alarmes;
- botão de parada de emergência;
- diagnóstico de funcionamento do sistema e prensa.

Um outro exemplo de tela desenvolvida pode ser observado na figura 48. A interface permite a operação da prensa no regime semi-automático. Nessa tela podem ser observadas algumas funcionalidades implementadas para o programa em questão, das quais: textos explicativos; botão de emergência; indicação de estados do processo e sistema; diagrama selecionado já parametrizado; indicações instantâneas; gráficos de tendência; entre outras.

De forma geral, após teste e ensaios, foi observado que as telas desenvolvidas permitiram operar a prensa e realizar a leitura/registro dos dados dos parâmetros diretos e indiretos do processo. A interface gráfica proposta possibilitou a manipulação dos dados armazenados na memória do CLP. Para cada um dos parâmetros, dos diagramas propostos, foram criadas variáveis de programação que armazenam os parâmetros de manutenção de P e T. O uso de memórias FlashPROM impediu que os dados fossem apagados no desligamento do CLP. Ao mesmo tempo permitiu a reescrita semelhante ao funcionamento da memória RAM.

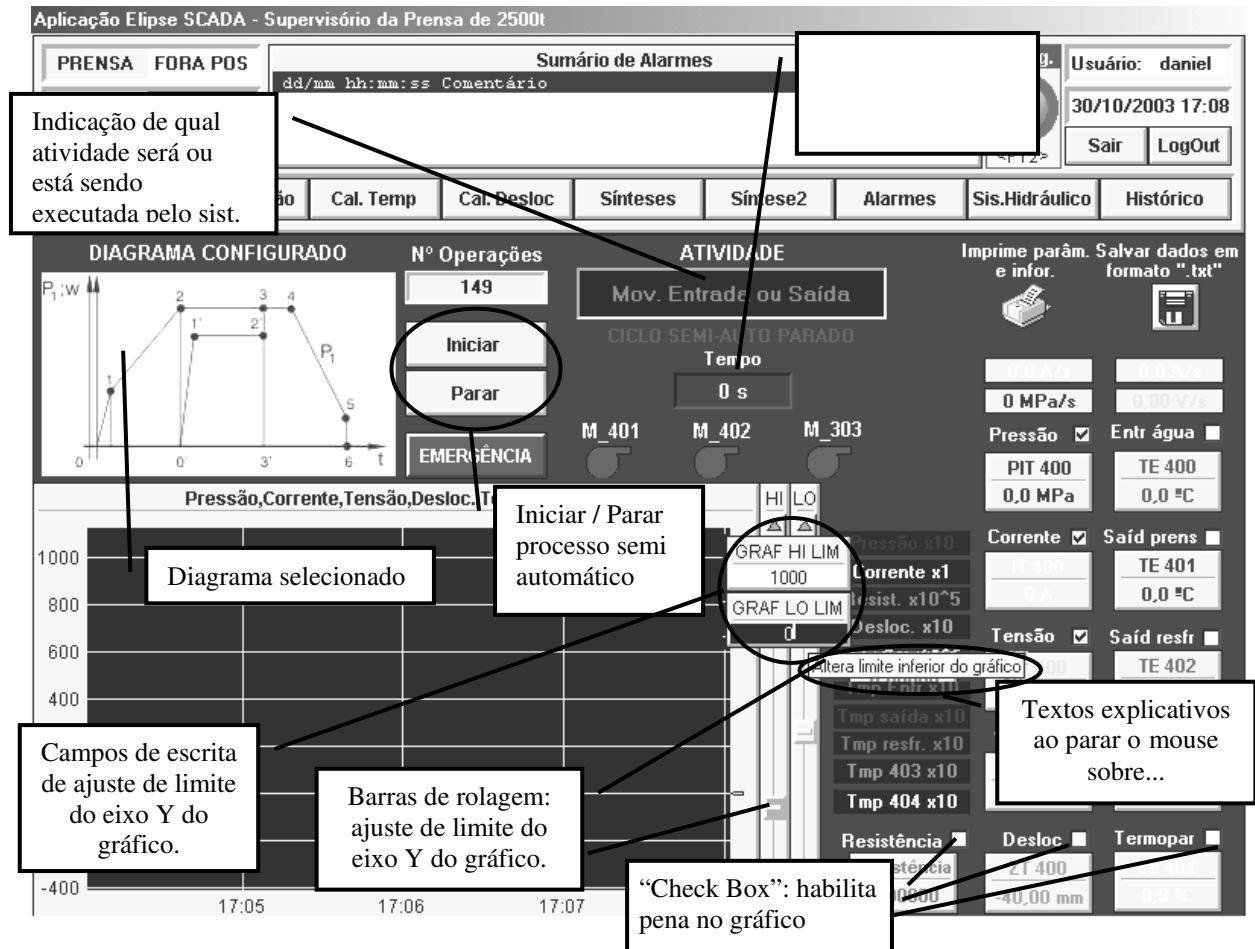


Figura 48 – Tela de operação no regime semi-automático utilizando diagrama A.

4.1.3 SEGURANÇA COM BLOQUEIOS, INTERTRAVAMENTOS E AVISOS

Conforme descrito na metodologia, o CLP foi programado para atender aos requisitos de segurança. Para facilitar o diagnóstico da ocorrência de bloqueio ou intertravamentos, foi implementada uma interface gráfica que relaciona causas e efeitos. A atuação de uma ou mais condições de segurança gera uma sinalização (figura 49) correspondente à causa e ao efeito gerado. Durante os testes foi observado que a programação permitiu operação com maior segurança e a interface matriz possibilitou rápida identificação dos problemas ocorridos na prensa.

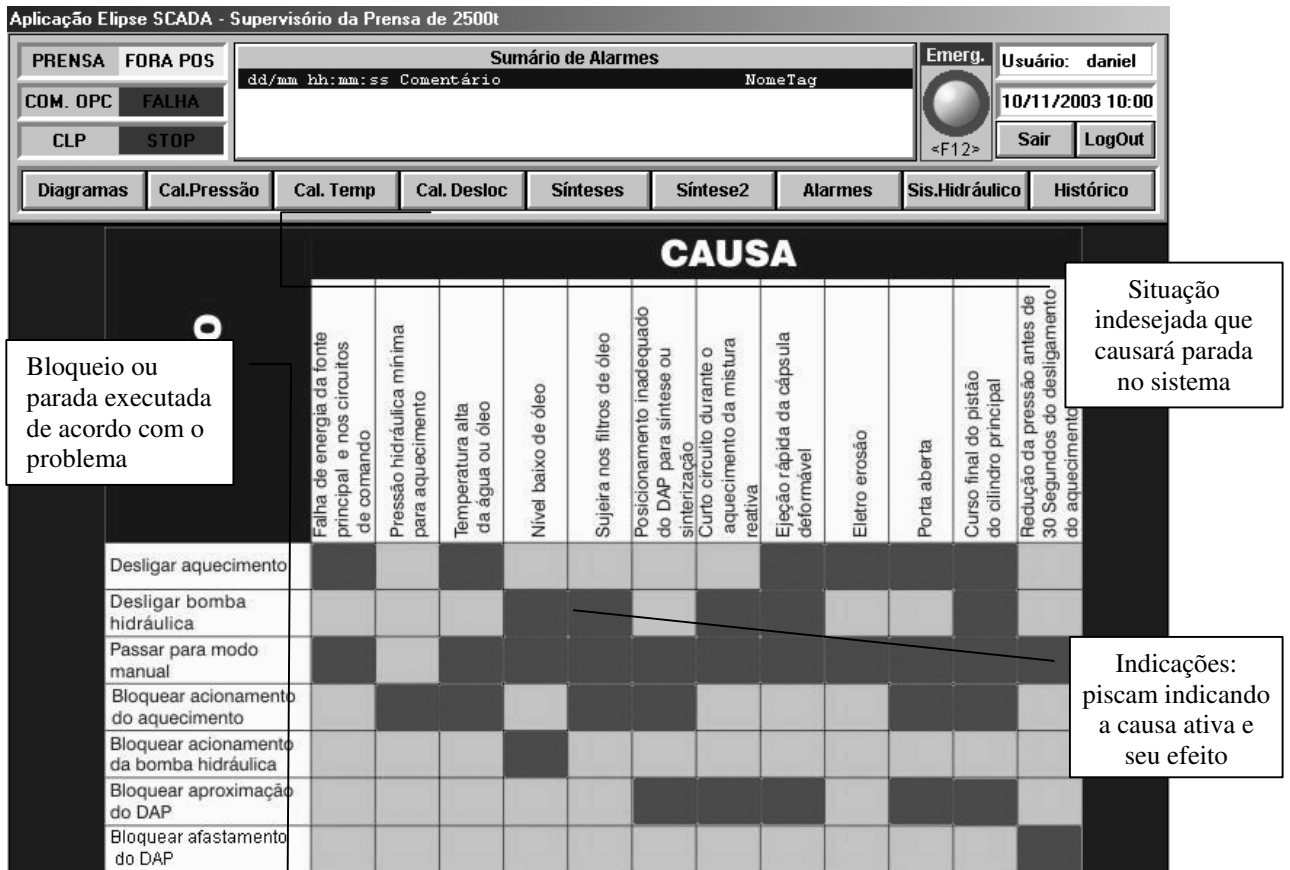


Figura 49 – Interface gráfica de sinalização das causas e efeitos.

No novo sistema também foi implementado controle de acesso aos usuários. Todo o acesso é feito mediante autenticação composta por nome e senha. Neste sistema existem dois grupos de usuários, o básico e administrador. O usuário básico tem acesso apenas de operação (manual e semi-automática), calibração, monitoração e parametrização dos diagramas propostos. O usuário administrador possui os direitos do usuário básico mais cadastro de usuários, “by-pass” e parametrização de todos os valores de segurança da prensa como:

- limite máximo superior de corrente elétrica de aquecimento;
- máxima taxa de aumento de corrente de aquecimento (curto-circuito);
- máxima taxa de redução de pressão (ejeção rápida);
- constantes proporcional, integral e derivativa do controle da temperatura;
- diferença de pressão para acionamento do multiplicador de pressão;
- tempo máximo para desligamento das bombas hidráulicas;
- tempo mínimo para início da redução da pressão após síntese;
- máximo valor de saída do controlador de temperatura;
- mínima pressão hidráulica para iniciar o aquecimento;
- máxima pressão hidráulica;

- by-pass do sinal de temperatura alta do fluido hidráulico;
- by-pass do sinal de nível baixo de óleo hidráulico;
- by-pass do sinal de obstrução no filtro de óleo hidráulico;
- by-pass do sinal de limite de fim de curso do pistão do cilindro principal;
- by-pass do sinal de ausência do fluxo de água de refrigeração.

4.1.4 ASPECTOS RELEVANTES DOS PROGRAMAS DE COMANDO E CONTROLE

Conforme já descrito, o controlador lógico programável utilizado no projeto possibilita a implementação do programa em cinco linguagens industriais distintas. Entre as linguagens está a STEP que permitiu implementar as rotinas seqüenciais de maneira simples e legível. Essa linguagem permite criar rotinas de execução que somente são realizadas se determinadas condições são satisfeitas. A figura 50 ilustra a principal rotina de programação utilizada para executar o diagrama A de manutenção de P e T.

Observando a figura 50 pode ser notado que a programação possui linguagem gráfica representando a real operação da máquina. Cada subrotina foi programada utilizando linguagem Ladder ou lista de instruções. Na implementação do programa para executar os diagramas de manutenção de P e T automaticamente, cada diagrama foi subdividido em etapas. Essas etapas foram programadas para execução seqüencial mediante condições lógicas que habilitam o próximo passo. Por exemplo, o “Nível 1 de pressão alcançado (COND AVANÇO)” habilita a execução do próximo conjunto de passos da programação, a “Compressão”.

Em paralelo com o programa apresentado na figura 50, existem outras rotinas de programação em execução. Entre os quais estão as de segurança.

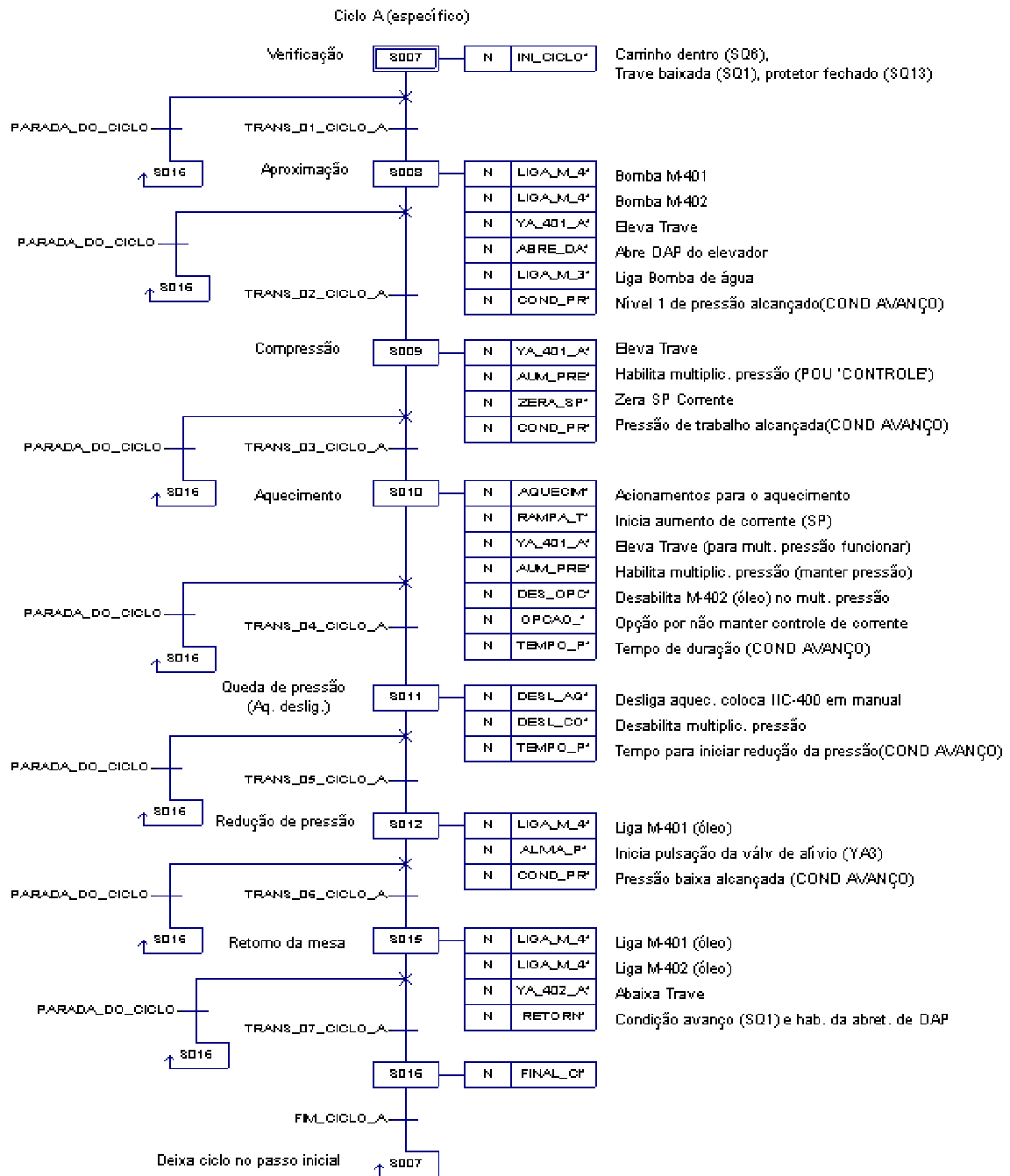


Figura 50 - Principal rotina de programação utilizada para executar o diagrama A de manutenção de P e T.

Foram programadas rotinas para determinar as ejeções rápidas em forma de estouros, curto-circuito e eletro erosão não controlada durante o processo de síntese. Essa determinação possui como base dois modelos simplificados criados e testados para determinar a taxa de variação dos parâmetros em intervalos de 0,6 segundos de forma concorrente.

$$TXma = \left(\sum_{i=0}^2 a_i - \sum_{i=3}^5 a_i \right) / 1,8$$

$$TXmg = \left(\sqrt[3]{a_0 \cdot a_1 \cdot a_2} - \sqrt[3]{a_3 \cdot a_4 \cdot a_5} \right) / 0,6$$

onde:

- ai - amostra i da medição da tensão elétrica
- TXmg - taxa por média geométrica em intervalos de 600 mS e
- TXma - taxa por média aritmética em intervalos de 600 mS.

Cada modelo apresentado visa determinar a taxa com base em dois pontos calculados a partir da média geométrica e aritmética de três amostras em intervalos pré-definidos.

4.1.5 SELEÇÃO E PARAMETRIZAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE MANUTENÇÃO DE P E T PARA EXECUÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE

A seleção e parametrização dos diagramas de manutenção de P e T propostos, são realizadas através de interface gráfica desenvolvida. A figura 51 mostra a imagem da interface utilizada para seleção dos diagramas que foram utilizados nos processos de síntese.

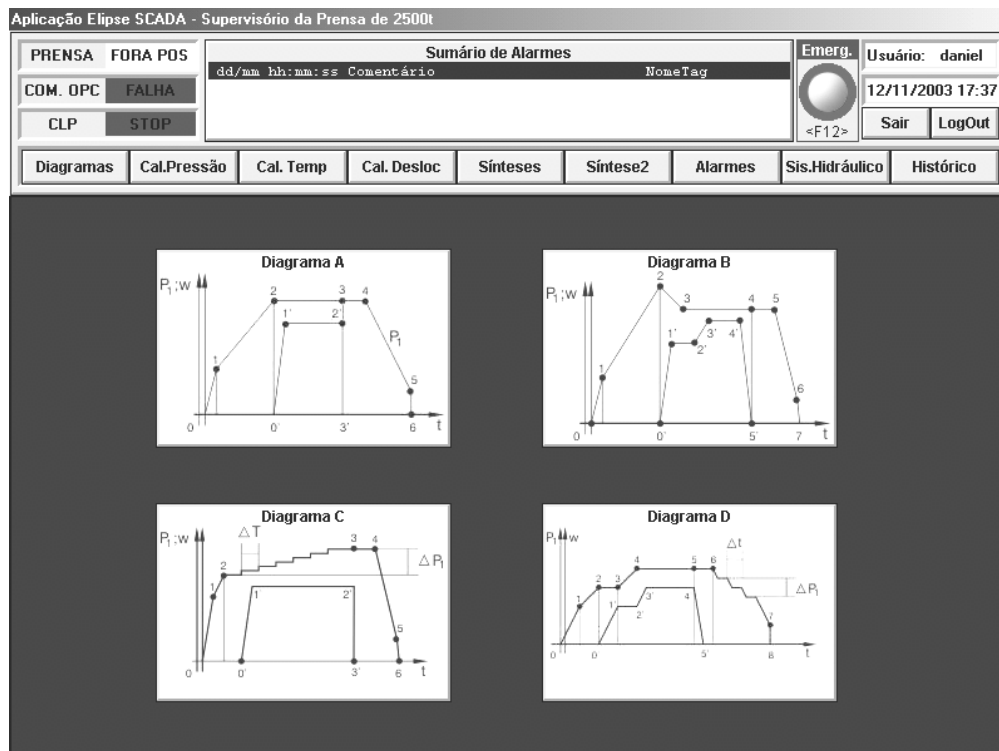


Figura 51 - Interface gráfica de seleção do diagrama de manutenção de P e T.

A partir da seleção do diagrama de manutenção de P e T, o sistema apresenta interface para parametrização dos valores de P_1 , I e t. Além disso, o operador pode selecionar as opções:

- “Aumento rápido da pressão de 1 a 2” – incremento da pressão P_1 com uso das duas bombas hidráulicas;
- “Usar DAP de dentro da prensa” – nesse caso o sistema não troca o DAP e utiliza na síntese o DAP que se encontra dentro da prensa;
- “Controlar corrente de 1’ a 2’” – o sistema mantém a corrente controlada no valor estipulado ou “livre” a partir do ponto 1’.

The screenshot displays the SCADA interface for the 2500t Press. At the top, there's a header with 'PRENSA FORA POS' and 'COM. OPC FALHA'. A 'Sumário de Alarmes' table is visible, along with an emergency button and user information (Usuário: daniel, 5/11/2003 10:03). The main area is divided into 'Parâmetros' and 'Pressão' sections. 'Parâmetros' includes a graph 'Diagrama A' showing pressure P_1 over time t with points 1, 2, 3, 4, 5 and 1', 2'. Below the graph are 'Opções' (Options) with checkboxes for: 'Aumento ráp.da press. de 1 a 2', 'Usar DAP de dentro da prensa', and 'Controlar corrente de 1' a 2''. The 'Pressão' section contains fields for 'Pressão 1' through 'Pressão 5', 'Off-set Pressão', 'Tempo 2-3', 'Tempo 3-4', 'Pulsa 4-5', and 'Per. Pulsa 4-5'. A callout points to the 'Opções' section, stating 'Escolha de Opções'. Another callout points to the 'Tempo 0'-1'' field, stating 'Tempo de corrente e pressão no valor máximo do ciclo'. A third callout points to the 'Per. Pulsa 4-5' field, stating 'Textos explicativos ao parar o mouse sobre campos de escrita'. A fourth callout points to the 'Off-set Pressão' field, stating 'Campos de escrita para entrar com valores'. The interface also includes a 'Cancel' and 'Prosseguir' button at the bottom right.

Figura 52 - Interface gráfica para parametrização do diagrama A de manutenção de P e T.

Comparando o sistema original da prensa com os novos recursos disponibilizados pelo sistema SCADA, pode-se concluir que existe redução no tempo de reprogramação e aumento do número de diagramas de manutenção de P e T executáveis pela prensa. Logo pode-se dizer que existe aumento na produtividade pela diminuição no tempo de reprogramação.

4.1.6 SISTEMA DE REGISTRO E CONTROLE DURANTE O PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES

Os dados dos parâmetros diretos e indiretos são automaticamente armazenados pelo sistema SCADA em arquivos contendo separador comum entre os valores (CSV). Os dados são tabulados em único arquivo por operação. Desta forma, o sistema armazena o histórico de todas as operações de síntese e sinterização realizadas na prensa. A figura 53 apresenta curvas dos parâmetros registrados durante o processo de síntese com uso do diagrama A e respectiva interface gráfica de visualização através do novo sistema. A figura mostra, na ordem, pressão hidráulica P_1 , corrente elétrica de aquecimento, resistência, tensão e potência elétricas, temperatura e vazão de entrada e saída da água de resfriamento do DAP e altura crítica da cápsula. Além destas, podem ser visualizadas as temperaturas do resfriador do DAP, bigorna e anéis.

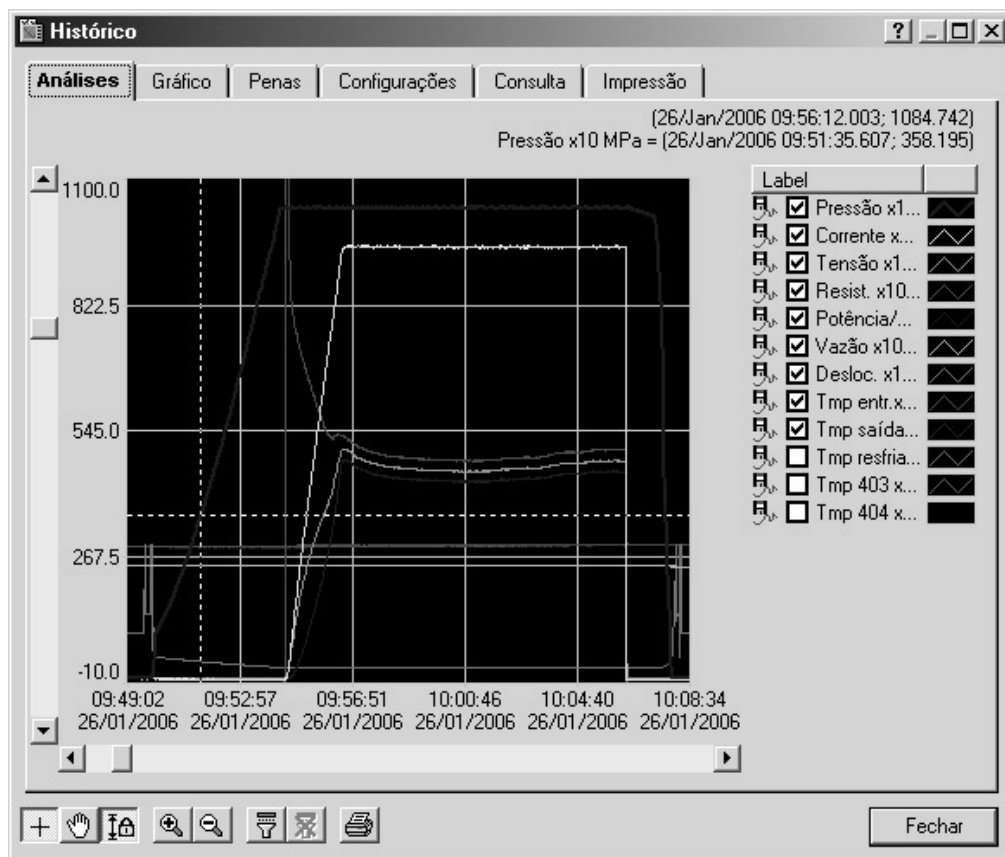


Figura 53 - Curvas típicas dos parâmetros registrados pelo sistema SCADA.

Após testes utilizando diagramas A, B, C e D, foi verificado que o controle de pressão mantém P_1 com desvio de 0,6 MPa (conforme ajustado) e o controle do aquecimento executou as etapas descritas no diagrama de manutenção de P e T.

O sistema SCADA desenvolvido permite recuperar com filtragem, seleção e ampliação de qualquer escala de tempo ou unidade de medição de qualquer parâmetro de síntese realizada. A análise básica dos parâmetros pode ser realizada através de interfaces próprias em até 1 ano no passado. Os dados armazenados em forma de arquivos CVS podem ser recuperados sem limite de tempo.

De forma geral, a programação implementada possibilitou: executar comandos nos regimes manual e semi-automático; bloqueios; intertravamentos; avisos; controle da corrente (temperatura) e pressão hidráulica; geração de dados padronizados para análise posterior e seleção/parametrização do ciclo correspondente ao diagramas A e D de manutenção de P e T.

4.2 RESULTADOS DO ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE DIAMANTES EM PÓ UTILIZANDO SISTEMA DE AUTOMAÇÃO DESENVOLVIDO

4.2.1 CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO P_2 NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

4.2.1.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA ALTURA CRÍTICA DA GAXETA DA CÁPSULA DEFORMADA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO P_1

O procedimento 1 do item 3.2.4 foi realizado com registro simultâneo da medição da pressão hidráulica P_1 e variação de altura. A figura 54 apresenta os valores de deformação do conjunto DAP cego e blocos de apoio da prensa em função da pressão P_1 variando de 0 a 100 MPa três vezes.

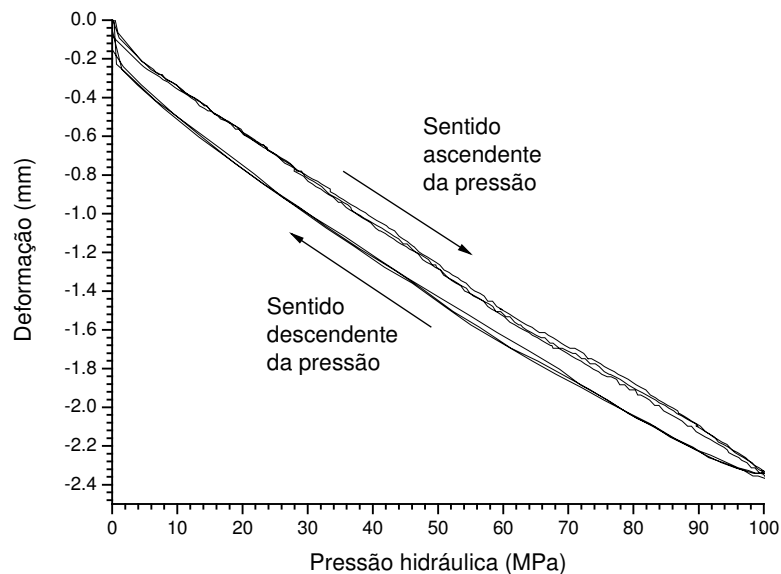


Figura 54 - Deformação elástica do DAP e base de apoio até 100 MPa de pressão hidráulica.

Conforme os dados da figura 54, a deformação do conjunto a 100 MPa corresponde a 2,35 mm. Essa deformação, se não considerada, gera grande erro na indicação do sistema, pois o valor esperado da altura crítica da gaxeta nesse nível de pressão está entre 2 e 4 mm (Vinogradov, 1987). Dessa forma, indicação da altura crítica no sistema SCADA deve ser calibrada considerando a deformação elástica das bases de apoio e DAP cego para que seja apresentado o valor correto. Também pode ser observado que o sentido ascendente da pressão apresenta variação linear da altura, caracterizado pela deformação elástica e forças de atrito do sistema, e *hysteresis* entre os sentidos ascendente e descendente da medição. Essa diferença entre o carregamento e descarregamento pode ser atribuída à força necessária para vencer o atrito entre os anéis de vedação e corpo do cilindro principal. Nos trabalhos de Potemkin (1998) e Fukunaga (1999) não foram descritas considerações sobre a deformação sofrida pelo DAP durante a compressão.

Após os ensaios para determinar a deformação elástica do conjunto base DAP cego, foram realizados testes utilizando cápsulas deformáveis e corpos de prova feitos de cobre. Os dados obtidos a partir das medidas da altura dos corpos de prova instalados no DAP apresentaram erro relativo de 1,05; 0,60; 0,37 e 2,26 % para os níveis de pressão 22, 34, 68 e 103 MPa, respectivamente. A partir das medições realizadas, foi construída a curva que relaciona a altura crítica em função da pressão P_1 (figura 55).

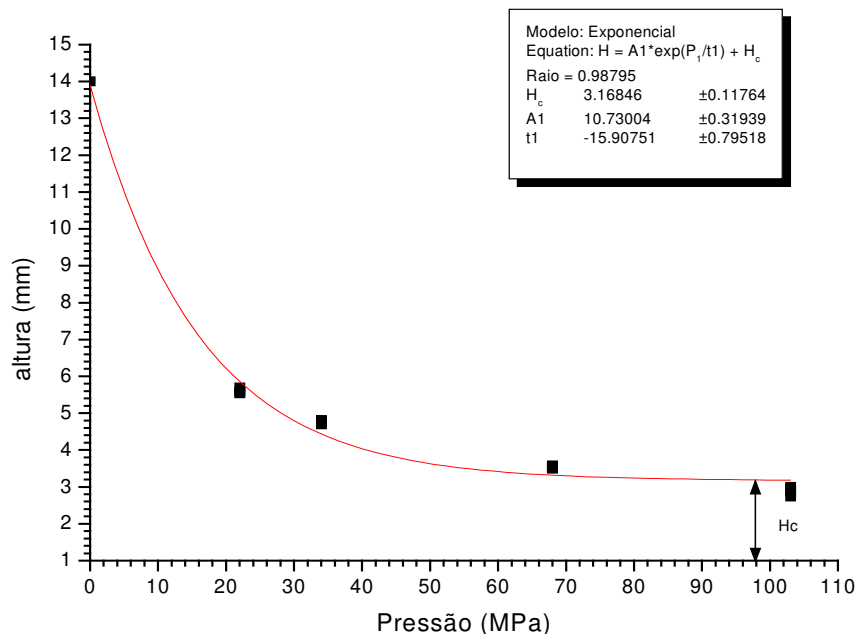


Figura 55 - Curva da altura crítica da cápsula deformada em função da pressão P_1 .

Os dados da curva permitiram determinar um modelo exponencial com raio 0,98 que descreve o comportamento da altura em função da pressão P_1 .

$$H_c = f(P_1) = 3,17 + 10,73.e^{-P_1/15,91}$$

onde:

- P_1 - pressão hidráulica no cilindro principal (MPa) e
- $H = f(P_1)$ é a altura da cápsula de calcita (mm).

O comportamento da curva indica que existe limite de compressão da cápsula. Após certo valor de H_c , o aumento da força da prensa não corresponde ao aumento da pressão P_2 . Dessa forma, cresce mais rápido a pressão na região de formação da gaxeta. Os dados obtidos não descrevem um comportamento linear conforme apresentado no trabalho de Potemkin (1998). Além disso, o modelo linear descreve que o material pode ser comprimido indefinidamente, contradizendo o comportamento real.

Conforme apresentado a seguir, a correção da indicação e registro da altura crítica no sistema SCADA utiliza um modelo elementar de grau 1. Os coeficientes de ajuste de escala B (zero) e A (spam) foram ajustados para 0,354 e -35,43, respectivamente.

$$H_c = \frac{A.NL}{300} + B - 40$$

onde:

- NL valor de saída do conversor A/D do CLP correspondente ao sinal da altura;
- H_c altura crítica indicada no sistema SCADA e
- A coeficiente de ajuste angular.

Após calibração da altura crítica no sistema SCADA, foram realizados testes com cápsula feita de alumínio (usinada) e preenchida com mistura reativa e montada com tampas isolantes e condutores de grafite. A figura 56 apresenta a comparação entre as alturas críticas das cápsulas de alumínio e indicação no sistema SCADA. Foi observado desvio máximo de 0,1 mm na pressão de 22 MPa chegando a 0,01 mm a 100 MPa.

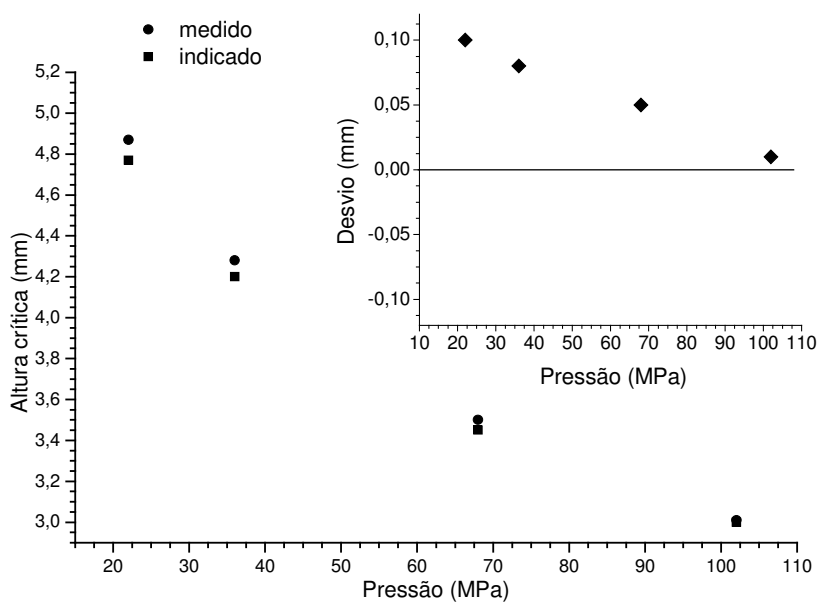


Figura 56 - Desvio entre os valores real da altura crítica e indicado no sistema SCADA.

Os resultados mostram que nos níveis de pressão acima de 70 MPa, o desvio máximo da indicação e registro do sistema SCADA chega a 0,05 mm.

4.2.1.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA PRESSÃO NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

Considerando os procedimentos descritos na metodologia, os dados obtidos a partir do sistema SCADA e multímetro possibilitaram construir as curvas que relacionam a pressão hidráulica e resistência elétrica em função do tempo. Os gráficos das figuras 57 e 58 apresentam as curvas típicas obtidas utilizando os metais sensores bismuto e seleneto de chumbo.

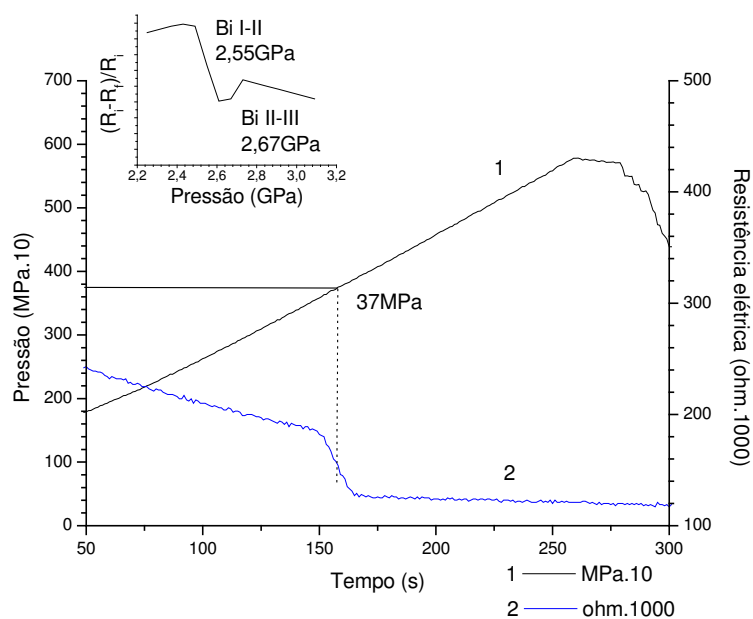


Figura 57 - Curvas de registro da variação da resistência elétrica do Bi e pressão hidráulica em função do tempo.

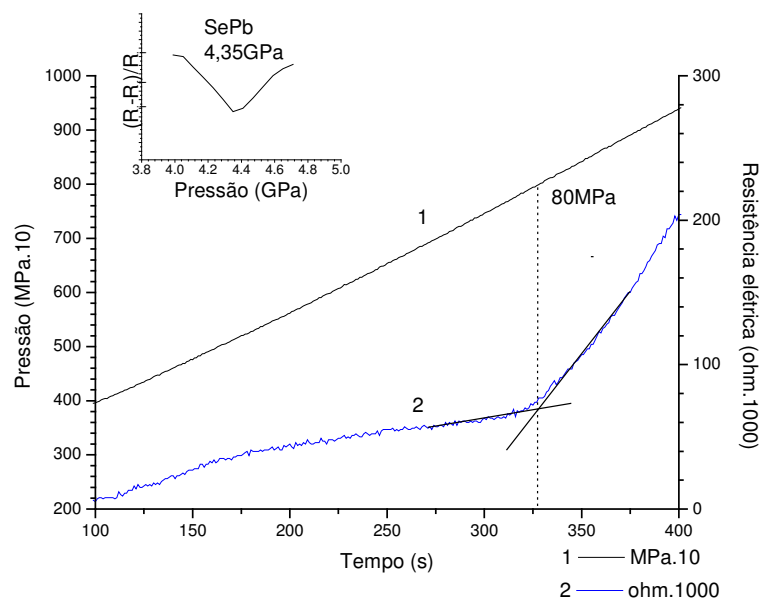


Figura 58 - Curvas de registro da variação da resistência elétrica do PbSe e pressão hidráulica em função do tempo.

As curvas de variação da resistência elétrica apresentaram o mesmo comportamento com definição clara do ponto médio da variação para o Bi e mudança de taxa para o PbSe. É claro que as curvas obtidas não correspondem às apresentadas em Decker *et al.* (1972), este fato é justificado devido às curvas encontradas na literatura serem obtidas com registro da resistência elétrica do metal submetido à variação de pressão em meio hidrostático. A tabela 8 mostra os valores de pressão hidráulica que apresentaram transformação física do Bi (I-II) e PbSe.

Tabela 8 - Valores da pressão hidráulica (P_1) para transformação física do Bi e PbSe.

Transformação	Amostra	Pressão P_1 (MPa)	Erro relativo (%)
Bi I-II (2,55 GPa)	1	37,0	± 1,21
	2	36,0	
	3	37,0	
PbSe (4,35 GPa)	1	82,0	± 0,82
	2	81,0	
	3	80,0	

Para determinação da função que relaciona a pressão hidráulica com a pressão na câmara de compressão, foi escolhido o modelo Sigmoidal Boltzmann. A escolha do modelo teve como base os seguintes fatos: próximo do limite máximo de pressão P_1 da prensa, os aumentos de pressão geram pequenas variações na altura crítica e conseqüente pequena alteração no volume da câmara de compressão que está relacionado com a pressão P_2 , logo o valor máximo da pressão P_2 tende a um limite A_2 . Este limite condiz com a situação real apresentada na calibração da altura crítica, podendo justificar o uso do modelo:

$$y = A2 + (A1 - A2) / (1 + e^{((x-x0)/dx)})$$

onde:

- A1 é valor limite mínimo;
- A2 é valor limite máximo;
- x0 do centro do ponto de deflexão e
- dx é constante de tempo.

Após regressão, o modelo de raio 0,99 apresentou a seguinte configuração:

$$P_2 = 5,06 - 8,55 / (1 + e^{((P_1 - 10,87) / 29,31)})$$

onde:

- P_1 é a pressão hidráulica no cilindro principal (MPa) e
- P_2 é a pressão na câmara de compressão.

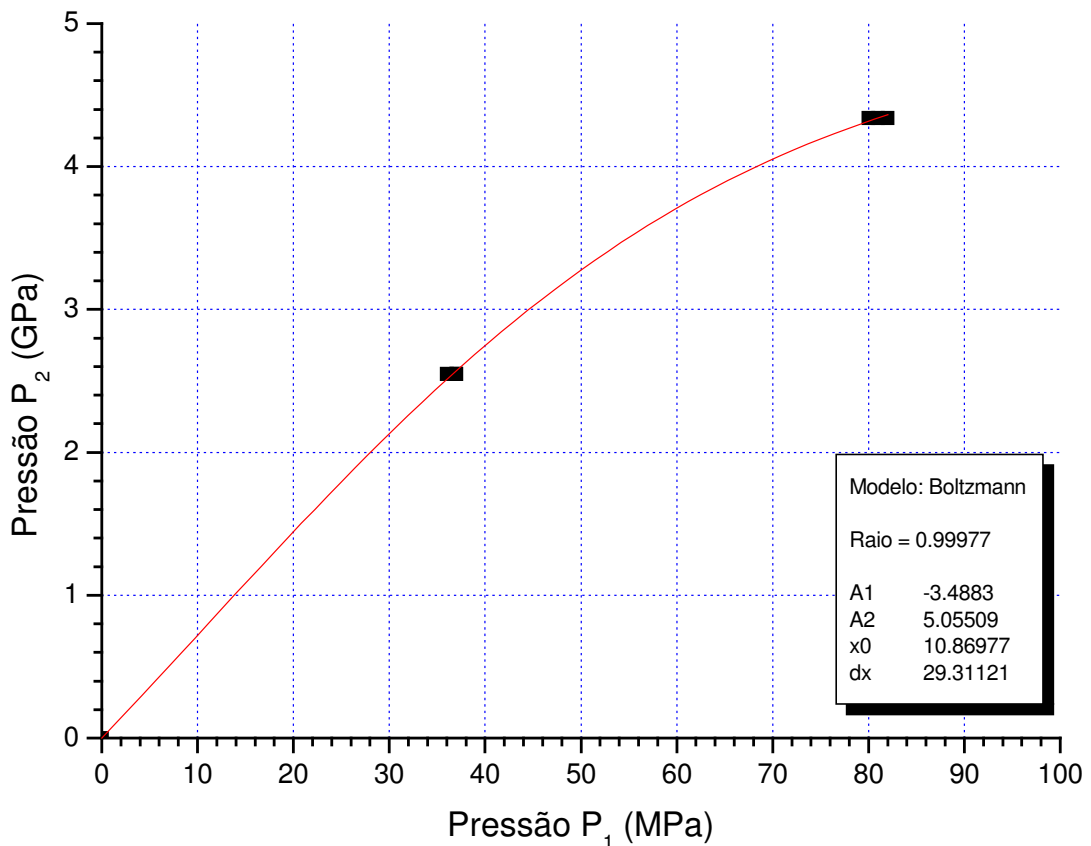


Figura 59 - Curva de calibração da pressão no interior da câmara de compressão em função da pressão hidráulica no cilindro principal da prensa.

A função obtida possui A2 aproximadamente 5,1 condizendo com o limite máximo de pressão gerada pela prensa utilizada no trabalho. O raio do modelo apresenta valor igual a 0,99, indicando que existe uma boa aproximação com os valores medidos apresentados na figura 59.

A figura 60 mostra as curvas da altura crítica e pressão P_2 em função da pressão hidráulica P_1 . A curva decrescente, com escala na direita do gráfico, corresponde à altura da gaxeta, já a curva crescente corresponde à pressão no interior da câmara de compressão (P_2). De acordo com os dados de Prikhna et. al. (1975), a relação entre as forças aplicadas na gaxeta e câmara de compressão não é constante para diferentes valores de pressão. Isso significa que o aumento da força da prensa acarreta maior aumento da pressão sobre a gaxeta do que aumento da pressão P_2 .

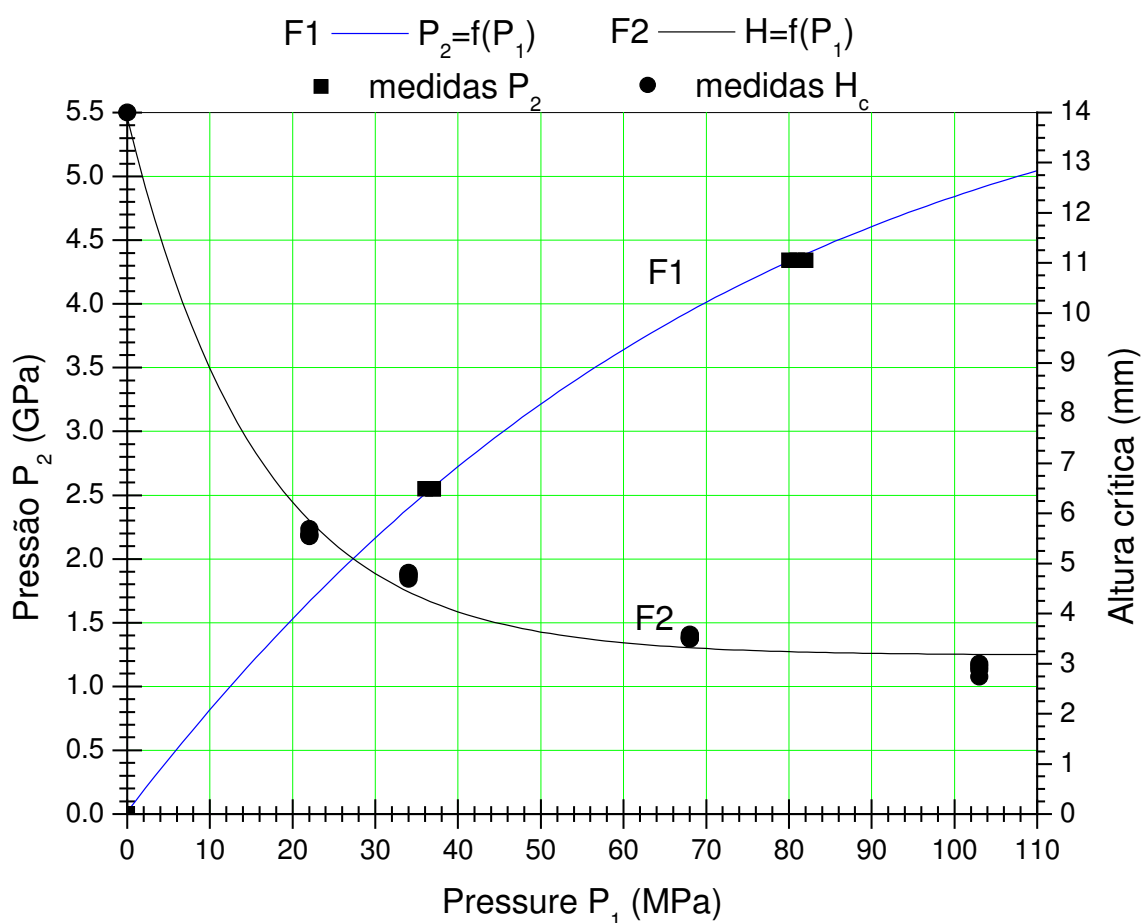


Figura 60 - Curvas da altura da cápsula e pressão P_2 em função da pressão hidráulica P_1 .

Analisando a tendência da curva F2, pode-se concluir que a pressão na câmara de compressão tende a estabilizar com o aumento da pressão P_1 .

Os dados experimentais também permitiram construir a curva da figura 61 que relaciona a pressão P_2 em função da altura da gaxeta. Pode ser observado que o modelo exponencial descreve com raio 0,99 o comportamento da deformação da cápsula. Embora Potemkin (1998) tenha utilizado modelo linear, contradizendo o limite de compressão do material.

O modelo exponencial apresentado na figura 61 pode servir para relacionar, com certa precisão, a pressão P_2 em função da altura da gaxeta. Este modelo pode ser programado no sistema SCADA e indicar em tempo real a pressão P_2 para o operador da prensa.

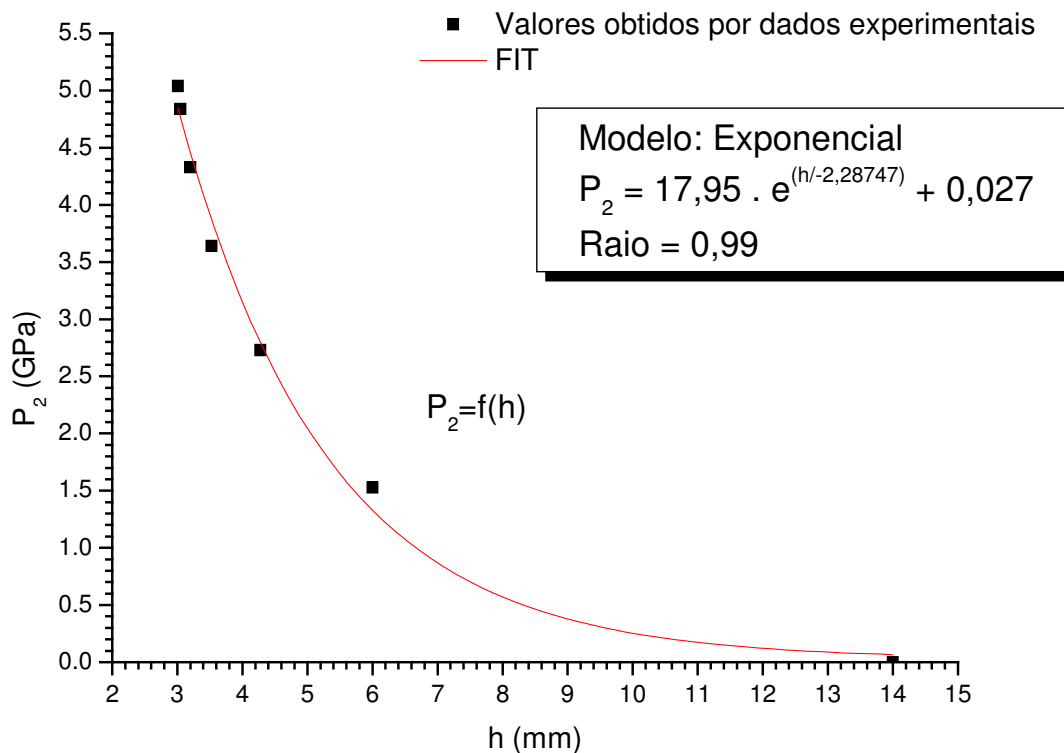


Figura 61 - Curva da pressão P_2 em função da altura da gaxeta.

4.2.2 CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

4.2.2.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA TEMPERATURA NA CÂMARA DE COMPRESSÃO DO DAP

A medição de temperatura utilizando tubo isolante de Al_2O_3 e fio nu de 0,5 mm do termopar K não pode ser realizada com pressões hidráulicas acima de 30 MPa, pois os fios do termopar entravam em curto circuito com a bigorna ou rompiam devido à tração sofrida durante o aumento da pressão. Após testes iniciais, a cápsula foi cortada e foi observado que durante a compressão a região central da gaxeta apresenta maior fluxo de material aumentando as chances de ruptura do termopar. Logo, optou-se por utilizar a instalação da junta quente do termopar fora do ponto médio axial da cápsula.

Entre as montagens utilizadas, a montagem do termopar industrial tipo K com isolamento mineral de 1,5 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento durou em média 60 minutos, outras montagens tiveram duração média de até 4 horas. O uso do

termopar de isolamento mineral evitou a adição de outros materiais (NaCl) para promover a isolamento elétrica entre os fios do termopar e cápsula. Após montagem, esse termopar possibilitou redução de 3,1 % na área total de passagem de corrente elétrica comparado com 17,0 % da montagem convencional, ou seja, aproximadamente 5,5 vezes menor. A figura 62 apresenta esquema comparativo que ilustra a diferença de área ocupada das duas montagens.

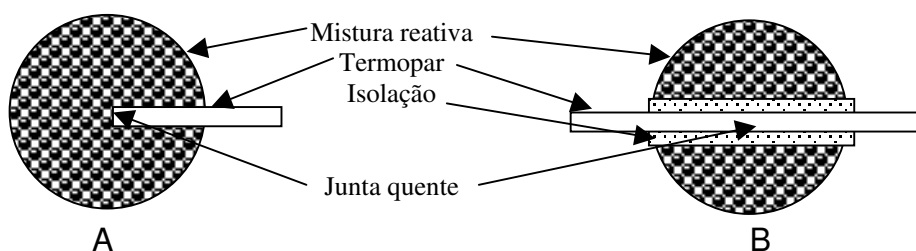


Figura 62 - Esquema da diferença de redução área de passagem de corrente elétrica entre as montagens com termopar industrial (3,1 %) e convencional (17,0 %).

Foi desconsiderado o comportamento do NaCl a temperaturas superiores a 600 °C. Logo essa diferença pode justificar um aumento na precisão da calibração, pois houve menor redução na área de passagem de corrente elétrica pela mistura reativa. Entretanto, a desvantagem reside no custo. A tabela 9 apresenta valores médios unitários para o termopar de isolamento mineral e o termopar convencional.

Tabela 9 – Comparativo de custo entre os termopares utilizados na calibração de temperatura (fonte: Ecil).

Termopar	Custo
Tipo K Isolação mineral com 1,5 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento.	R\$ 50,00
Fio nú de termopar K 0,5 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento + isolador de óxido de alumínio com diâmetro de 2,0 mm.	R\$ 20,00

As montagens para calibração de temperatura utilizando termopar de isolamento mineral não apresentaram rompimento dos fios. Entretanto, todas as montagens com termopar convencional apresentaram algum tipo de problema, seja ruptura ou curto circuito do termopar, durante aquecimento ou compressão.

Considerando o tempo gasto nas montagens, precisão e obtenção de dados para calibração de temperatura, pode-se concluir que é uma alternativa promissora, mas deve ser avaliada na planilha de custos de produção dos diamantes.

O gráfico da figura 63 foi construído a partir dos registros do sistema SCADA para pressão de 40 MPa no cilindro principal da prensa. Pode-se verificar que existe um tempo médio de 3,5 minutos para a estabilidade da temperatura. Após, tem-se um valor médio da temperatura que foi utilizado para a determinação da curva de calibração da temperatura. Os gráficos obtidos para diferentes níveis de pressões apresentaram aspecto semelhante ao da figura 63.

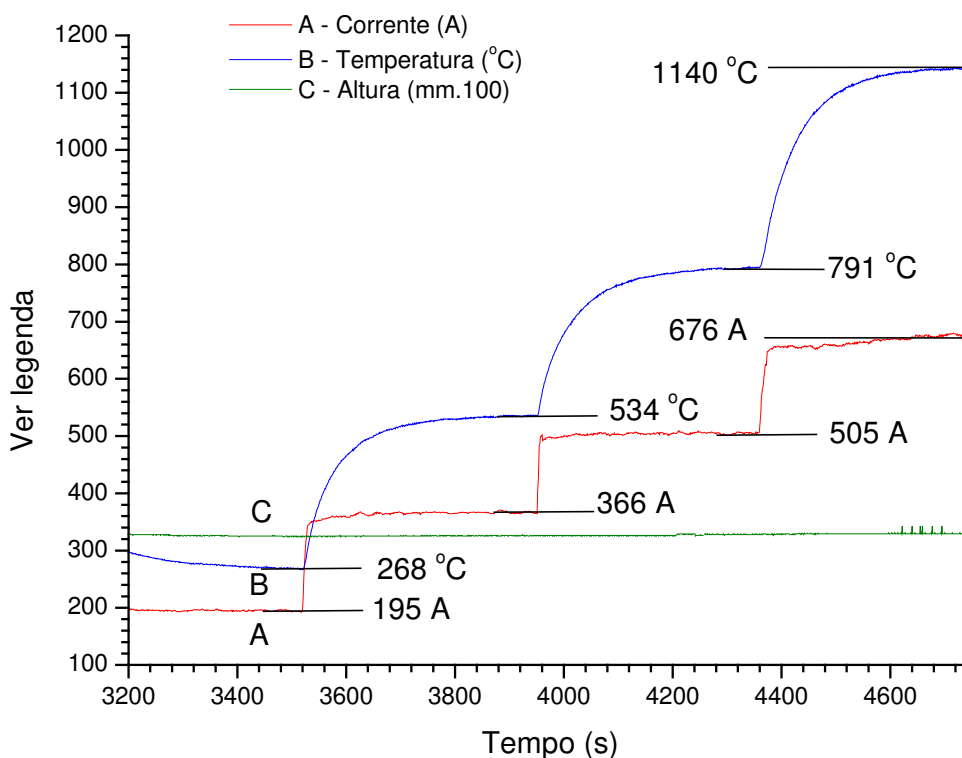


Figura 63 – Exemplo de registros da temperatura, corrente elétrica e altura crítica a 43,1 MPa.

Os dados armazenados permitiram construir curvas de calibração a 20, 30, 40 MPa e para o nível de vazão de refrigeração de 2,5 m³/h. O erro relativo entre as leituras variou entre 0,1 e 1,3 % e o desvio padrão entre 1 e 7 °C. As curvas da figura 64 mostram que em três diferentes níveis de pressão hidráulica existe uma mudança na inclinação das curvas de calibração. Logo este parâmetro deve ser considerado para a correção no ajuste da temperatura durante o processo de síntese. Este fato pode ser explicado devido à redução da porosidade da mistura reativa ocasionando aumento na condutividade elétrica e térmica.

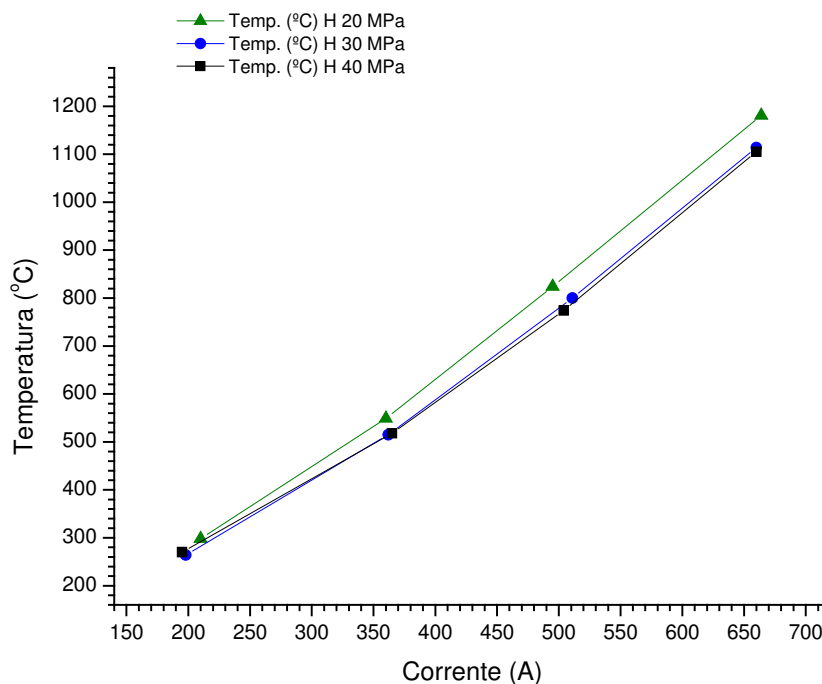


Figura 64 - Curvas de calibração de temperatura a 20, 30 e 40 MPa com 2,5 m³/h de vazão de refrigeração.

A partir dos coeficientes angulares das curvas de calibração com vazão de 2,50 m³/h e regressão, foi determinado o modelo com raio 1 que descreve os coeficientes angulares das curvas de temperatura em função da pressão P_1 para uma mesma corrente elétrica de aquecimento.

$$C_a = 1,79 + 1,07 \cdot e^{(P_1 / -11,73)}$$

onde:

- P_1 é a pressão hidráulica no cilindro principal em MPa e
- C_a é o coeficiente angular das curvas de temperatura.

Os dados permitiram extrapolar e projetar a curva de calibração de temperatura para 100 MPa, pressão típica da síntese (figura 65).

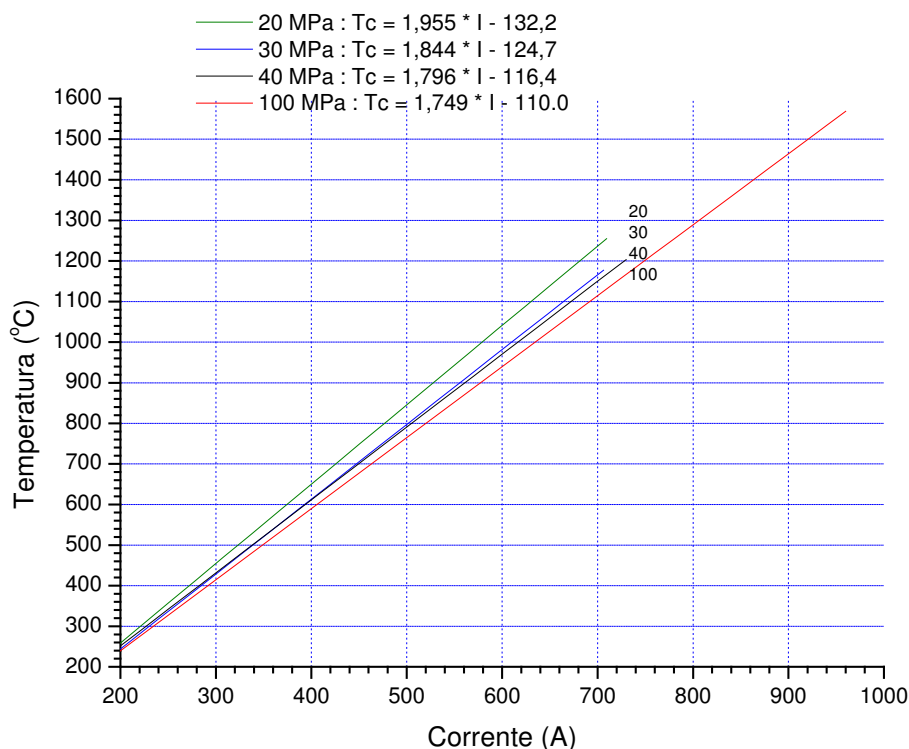


Figura 65 - Curvas de calibração de temperatura em função da corrente elétrica de aquecimento para 20, 30, 40 e 100 MPa de pressão hidráulica.

A curva de calibração de temperatura foi determinada por projeção da pressão e sem fusão do metal solvente/catalisador durante os ensaios, logo podem ocorrer desvios durante a síntese.

4.2.3 INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE REFRIGERAÇÃO SOBRE O AQUECIMENTO DA CÉLULA REATIVA

Após experimentos e armazenamento dos dados, utilizando o software Surfer 5.0, foi possível determinar as leis das curvas nível de temperatura em função da corrente de aquecimento e pressão P_1 para dois níveis de vazão de refrigeração (1,0 e 2,5 m^3/h). Os modelos são válidos sem fusão da liga solvente/catalisadora e formação de cristais. O erro relativo entre as leituras variou entre 0,1 e 1,3 % e o desvio padrão entre 1 e 7 $^{\circ}C$. Os seguintes modelos descrevem as curvas da figura 66:

$$T(^{\circ}C) = -46,89 + 1,90.I - 2,20.P_1 \quad , \text{ para } 1,0 \text{ m}^3/h$$

$$T(^{\circ}C) = -54,37 + 1,86.I - 2,04.P_1 \quad , \text{ para } 2,5 \text{ m}^3/h$$

onde:

- P_1 é a pressão hidráulica no cilindro principal em MPa e
- I é a corrente elétrica de aquecimento em Amper.

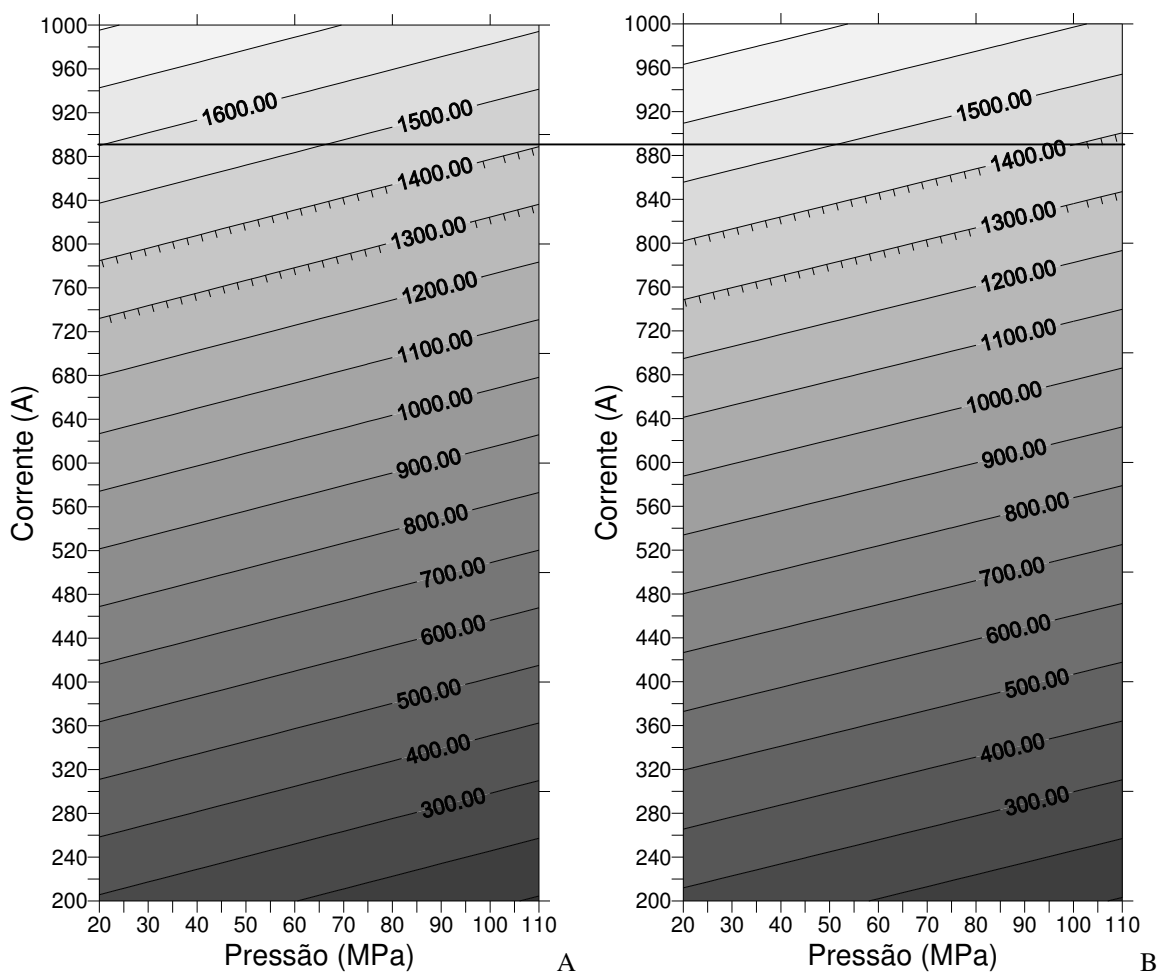


Figura 66 - Curvas de nível da temperatura para vazões de 1 m³/h (A) e 2,5 m³/h (B) em função da pressão e corrente elétrica de aquecimento. Temperatura da água de refrigeração 26 °C.

As curvas de nível mostram que em diferentes níveis de vazão de água de refrigeração existe alteração na temperatura. De acordo com os dados da tabela 10 e figura 66, pode-se concluir que a 100 MPa de pressão P_1 e 26 °C de temperatura da água de refrigeração na entrada, a diferença de temperatura no centro da célula de reação é de 23,0 °C entre os dois níveis de vazão e 800 A de corrente de aquecimento. Já a 900 A a diferença de temperatura é de 27,0 °C entre os dois níveis de vazão de refrigeração. Logo, a diferença máxima observada foi de aproximadamente 2% em relação à temperatura típica de síntese.

Embora os dados mostrem variação da temperatura em função da alteração do fluxo de água, esses valores podem indicar baixa eficiência no sistema de refrigeração da prensa, podendo gerar alterações representativas nos resultados da síntese.

Tabela 10 - Diferença de temperatura de 300 a 900 A com vazão de refrigeração de 1,0 e 2,5 m³/h para nível de pressão de 100 MPa.

Corrente (A)	Temperatura (°C)		
	1m ³ /h	2,5 m ³ /h	Diferença
300	303	300	3
400	493	486	7
500	683	672	11
600	873	858	15
700	1063	1044	19
800	1253	1230	23
850	1348	1323	25
900	1443	1416	27

Os valores de temperatura (tabela 10) com corrente elétrica de aquecimento acima de 700 A foram obtidos por extrapolação com uso do modelo matemático determinado. É importante observar que fusão da liga solvente/catalisadora pode causar alterações na condutividade elétrica e térmica da célula de reação e conseqüentemente alterar a dinâmica dos gradientes de temperatura.

4.2.4 CURVA DE COMPRESSÃO DA CÁPSULA DEFORMÁVEL

Após calibração do sensor de h_c e pressão P_2 , foi determinada a curva de compressão da cápsula deformável (figura 67). O processo de carregamento (curva 1) pode ser dividido em quatro estágios:

- I - aproximação entre os blocos de apoio e partes do DAP (~23 mm);
- II - deformação plástica da cápsula sob aumento de 10 MPa da pressão P_1 ;
- III –deformação plástica/elástica da cápsula até 50 MPa de pressão P_1 conforme ampliação A da figura 67;
- IV – deformação elástica da cápsula até a pressão de síntese.

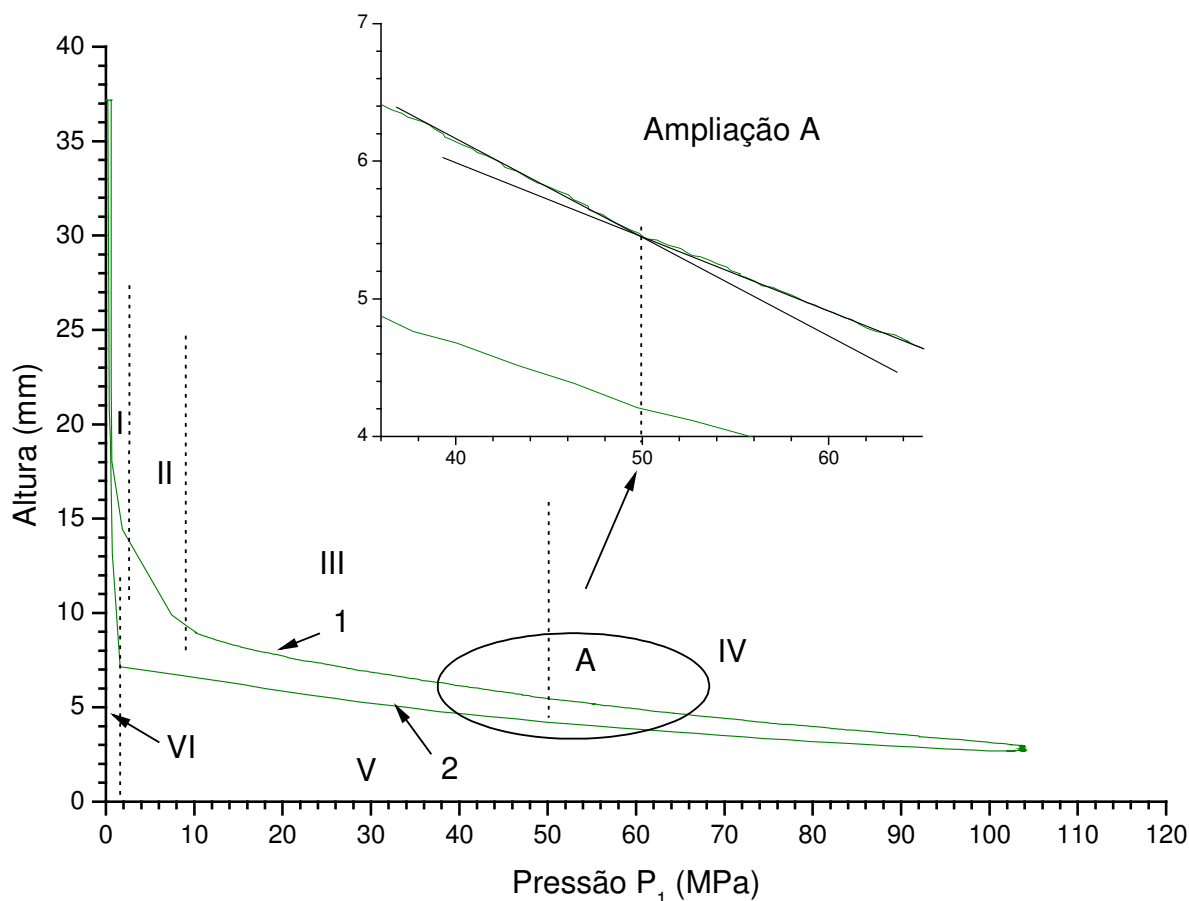


Figura 67 - Diagrama de compressão da cápsula deformável de calcita $H = f(P_1)$

Segundo os dados Vinogradov (1987), foi possível identificar diretamente na curva de carregamento o final da formação da gaxeta. Entretanto, tal dado somente foi possível ser obtido a partir da ampliação e curvas tangentes entre os estágios III e IV.

A curva 2 da figura 67 apresenta a medição da altura durante a redução da pressão. Comparando com a curva 1, pode ser observada *hysteresis* entre os sentidos ascendente e descendente da pressão. A curva 2 caracteriza-se pela energia da deformação elástica acumulada nos materiais da cápsula deformada e blocos e energia necessária para vencer as forças de atrito entre os anéis de vedação do cilindro hidráulico principal. Nela podem ser vistos dois estágios: descarregamento com uma bomba hidráulica (V) e descarragamento com uso de duas bombas hidráulicas (VI).

4.2.5 AVALIAÇÃO DA ALTURA DA CÁPSULA EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA TEMPERATURA

Os dados experimentais de três amostras possibilitaram construir a superfície de resposta da variação da h_c da gaxeta em função da corrente elétrica de

aquecimento, pressão hidráulica P_1 e tempo 3,5 minutos para estabilização do aquecimento (figura 68). A superfície mostra o aumento no valor da altura da gaxeta em função do aumento da corrente elétrica de aquecimento para uma dada pressão hidráulica. Isso indica menor força sobre a gaxeta devido ao aumento da pressão na câmara de compressão ocasionada pela expansão térmica. Entretanto, a curva não mostra o comportamento da h_c da gaxeta com temperatura da câmara de compressão acima de 1200 °C.

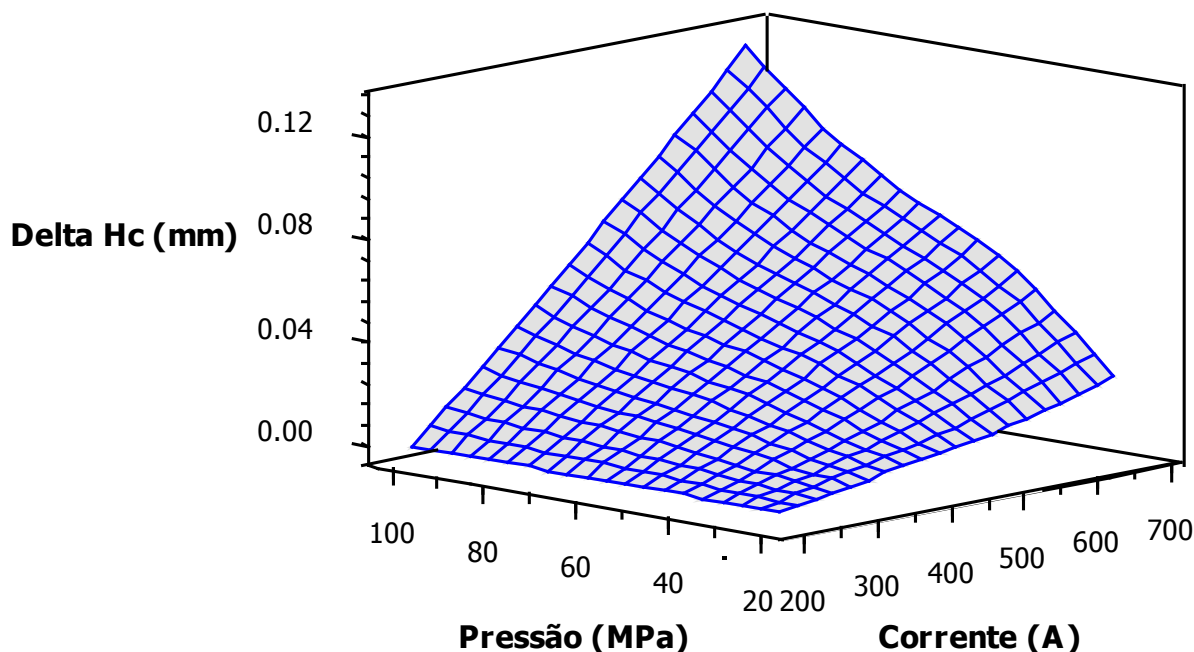


Figura 68 - Variação da medição da h_c da gaxeta em função da pressão P_1 e corrente elétrica de aquecimento.

A curva mostra aumento da h_c após 3,5 minutos de aquecimento. Entretanto, nesse tempo, este incremento pode ser compensado durante o processo de síntese devido à fusão do metal e preenchimento dos poros do grafite.

4.2.6 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE

4.2.6.1 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS CORRENTE E PRESSÃO P_1 DA SÍNTESE DE DIAMANTES

Seguindo os procedimentos descritos na metodologia, os testes de fusão com liga Ni-Mn não apresentaram fusão a 1200 °C. Os testes com temperatura de 1400 °C apresentaram fusão parcial do níquel, mas a liga não fundiu. Por se tratar de liga comprada e armazenada, talvez existam impurezas ou tenha sofrido oxidação. Desta forma, apenas uma análise mais detalhada do material pode determinar o motivo

pelo qual foi necessário empregar tais valores de corrente elétrica para promover a fusão da mesma durante a síntese.

Considerando o planejamento PCC descrito na metodologia, foram realizados experimentos de síntese. O sistema SCADA desenvolvido possibilitou a parametrização e execução automática de todo o processo de síntese, cabendo ao operador apenas a instalação da cápsula no DAP e apertar um botão de início do processo automático. Os controles de P_1 e I foram executados conforme o diagrama A selecionado e parametrizado. Os dados foram registrados e gravados com sucesso.

Após as sínteses, foi realizada purificação das amostras. A tabela 11 apresenta o percentual de transformação individual das amostras e respectivos valores de P_1 e I empregados no diagrama A.

Tabela 11 – Produtividade percentual (massa diamante/massa grafite) resultado do planejamento composto central.

Amostra	Pressão P_1 (MPa)	Corrente elétrica (A)	Massa diamantes (g)	Massa aglomerado triturado (g)	Transf. (%)
1	104.0	955.0	5.722	39.832	29
2	105.4	955.0	6.809	37.848	36
3	104.0	955.0	5.125	34.296	30
4	104.0	955.0	5.370	35.261	30
5	103.0	970.0	2.118	28.818	15
6	104.0	955.0	5.021	34.150	29
7	104.0	933.8	1.237	32.982	8
8	104.0	976.2	3.500	33.290	21
9	104.0	955.0	5.227	32.569	32
10	105.0	970.0	6.920	33.630	41
11	105.0	940.0	5.644	35.481	32
12	102.6	955.0	4.150	27.146	31
13	103.0	940.0	0.602	32.442	4

Os dados obtidos possibilitaram determinar a curva de nível que descreve a produtividade com variáveis independentes P_1 e I . As cinco repetições no ponto central do PCC possibilitaram determinar o erro relativo médio de 3,05.

A figura 69 apresenta a curva de nível da produtividade. A curva mostra que a região de maior produtividade encontra-se acima de 940 A e 104 MPa para as condições empregadas.

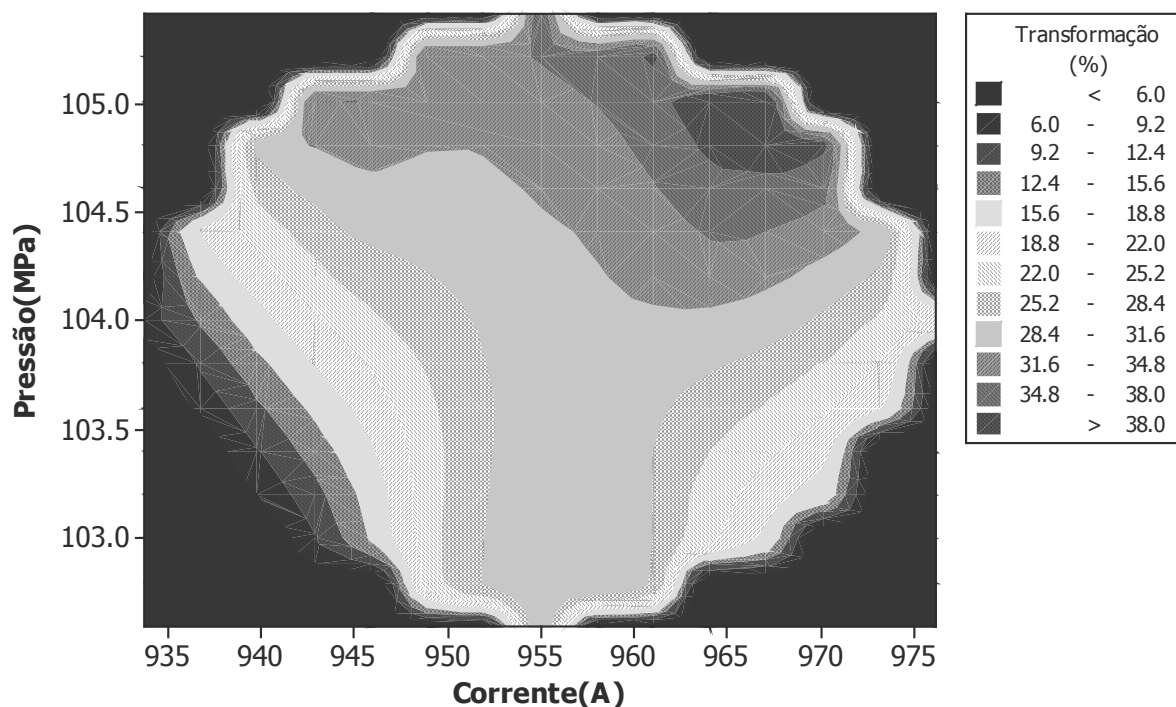


Figura 69 – Curva de nível da produtividade do PCC.

Os resultados experimentais e calibração de temperatura mostram que a temperatura inicial do processo de síntese deve ser de 1380 °C com pressão de 4,7GPa. Analisando a curva de nível, pode ser observado que a maior produtividade com uso do diagrama “A” pode ser atingida com pressão de 105 MPa e corrente elétrica de 965 A. Entretanto, conforme discutido, podem ocorrer alterações nestes valores provavelmente relacionadas com: desconsideração dos gradientes de P e T, os quais podem chegar a 100 graus/mm (Samoylovitch, et. al., 1987, Abreu, 2001); contaminação do material fonte de carbono; alterações nas propriedades da liga Ni-Mn; perfil do DAP; deformação da superfície de trabalho da bigorna; tipo de mistura; densidade da mistura reativa; temperatura inicial do DAP; eficiência do sistema de refrigeração.

4.2.6.2 OTIMIZAÇÃO DA MASSA E ALTURA INICIAL DA CÁPSULA MONTADA

Após execução do PCC e purificação descritos na metodologia, os dados foram utilizados para elaborar, com auxílio do software MINITAB 14, a curva de nível que descreve a produtividade.

A superfície de resposta apresentada na figura 70 foi elaborada a partir do planejamento descrito na metodologia. As respostas com produtividade acima de 50% representam projeção feita com uso do MINITAB. Analisando a figura 70, pode-

se concluir que as maiores produtividades estão entre as faixas 148,5 - 151,5 g e 29,8 - 30,30 mm de altura.

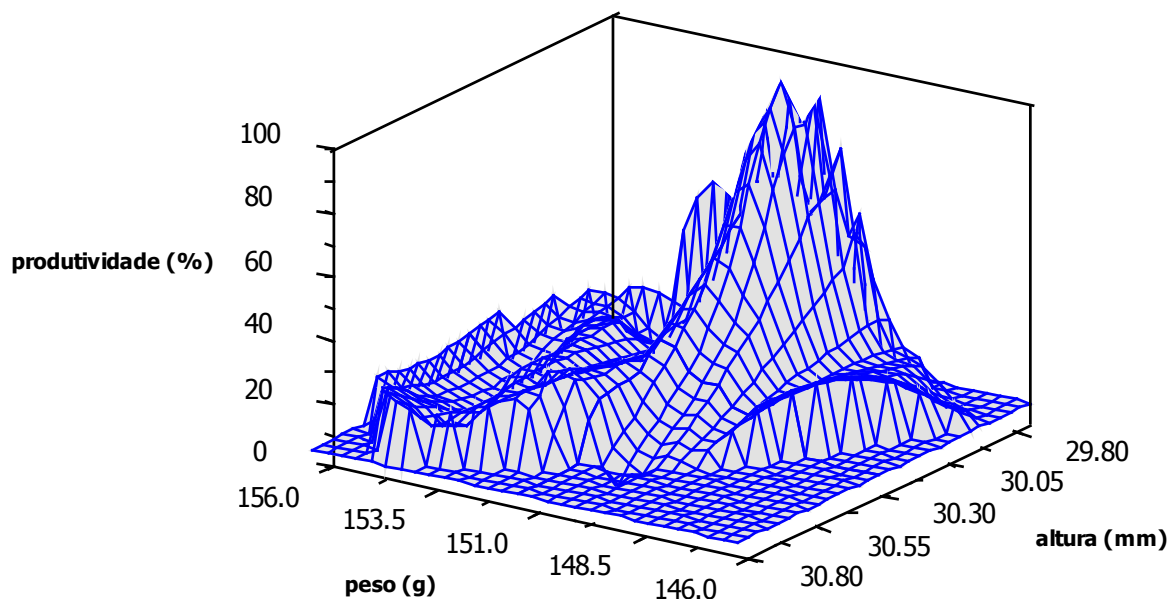


Figura 70 – Superfície de resposta da produtividade versus peso e altura iniciais da cápsula montada com uso do diagrama A e corrente elétrica controlada.

Os dados indicam que existe uma faixa dos parâmetros indiretos peso e altura da cápsula montada que possibilitam obter maior produtividade de síntese. Isso significa que deve existir maior controle dimensional na etapa de fabricação das cápsulas deformáveis e seleção das mesmas em grupos para que sejam aplicados parâmetros P e T específicos.

4.2.6.3 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL DO DAP

Durante os experimentos realizados, foi observado que, sob operações sucessivas de síntese de diamantes, a temperatura inicial (medida antes de carregamento) do DAP é alterada. Nas condições aplicadas, foi notado que a temperatura da bigorna do DAP pode atingir 80 °C durante a produção e interfere negativamente na produtividade. Por isso é interessante descobrir o que proporciona esta queda de produtividade. Foi realizada calibração do DAP previamente aquecido até a temperatura de 70 °C, os resultados mostraram que para atingir a pressão de 4.3 GPa é necessário aumentar a pressão P_1 em até 10%. Esse fato pode ser explicado pela alteração na formação da gaxeta causada pela mudança das condições de atrito entre o material da cápsula e bigorna quando aquecida, dessa forma aumentando o diâmetro externo da gaxeta formada.

O DAP utilizado permite gerar parâmetros de síntese próximos da linha de equilíbrio, qualquer mudança de P_2 atrapalha o processo de síntese. A análise mostra que para manter as condições favoráveis para síntese é necessário: aumentar a pressão P_1 ou diminuir a corrente elétrica de aquecimento. A programação desenvolvida no novo sistema de comando não permite alterar os parâmetros durante o regime semi-automático, mas devido à grande flexibilidade do sistema de automação podem-se criar rotinas e interfaces que permitam executar tal tarefa.

Por conseqüência, para aumentar a estabilidade das pressões geradas na câmara de compressão do DAP e garantir estabilidade na produtividade por operação de síntese, é necessário manter a temperatura inicial do DAP abaixo de certa faixa. Isso pode ser justificado pela dependência apresentada na figura 71 que permite determinar o intervalo da temperatura inicial da bigorna do DAP para realizar operações de síntese com produtividade.

Assim, a manutenção da temperatura inicial da bigorna abaixo de $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ é fator importante para efetividade da produção dos diamantes. Este fator exige estudar:

- o sistema mais econômico de aquecimento;
- fabricação da cápsula deformável com material mais termorresistente;
- aumento da proteção térmica da célula reativa;
- medição automática da temperatura inicial da bigorna;
- aumento da eficiência do sistema de resfriamento do DAP.

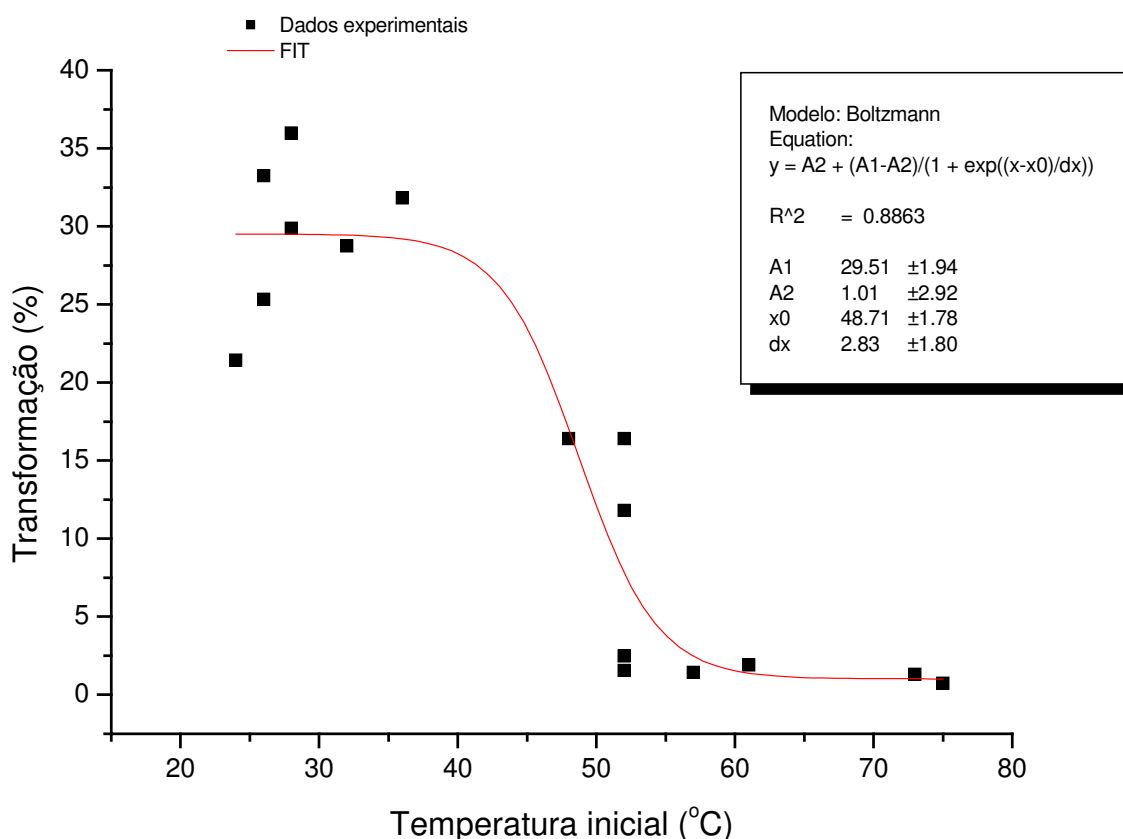


Figura 71 - Temperatura inicial do DAP versus produtividade percentual do processo de síntese.

4.2.6.4 AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE CONSIDERANDO OS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS DURANTE A SÍNTESE COM E SEM CONTROLE DE CORRENTE

As figuras 72 e 73 apresentam curvas típicas dos parâmetros diretos e indiretos registrados pelo sistema desenvolvido durante a síntese com diagrama A, alta produtividade com e sem controle da corrente elétrica de aquecimento, respectivamente. A pressão hidráulica (P_1) foi controlada em 104 MPa com offset de 0,6 MPa. A síntese com corrente elétrica controlada foi mantida constante em 955 A (figura 72), processo sem corrente elétrica controlada teve 855 A, 963 A e 930A de corrente inicial, máxima e final, respectivamente (figura 73). Os demais parâmetros registrados foram: tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração do DAP (Q), altura crítica (h_c), temperatura de entrada (T_e) e saída (T_s) da água de refrigeração do DAP.

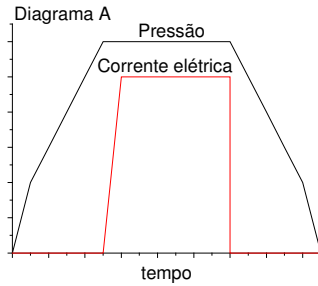


Diagrama A de manutenção de P e T.

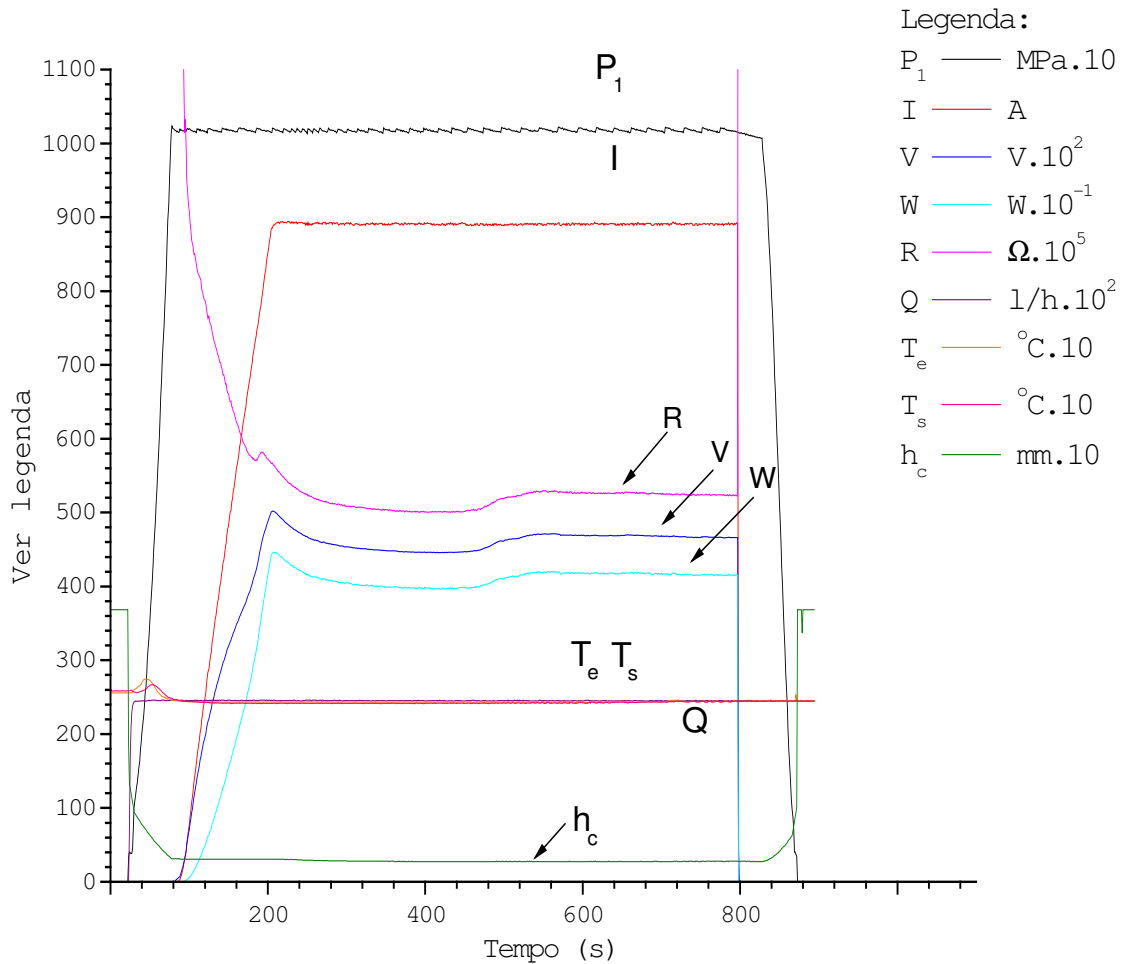


Figura 72 - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica (P_1), corrente não controlada (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica (h_c), temperatura de entrada (T_e) e saída (T_s) para síntese realizada a 104 MPa, 960 A, amostra com altura 30,48 mm, peso total 154,22 g e 33,23 % de produtividade.

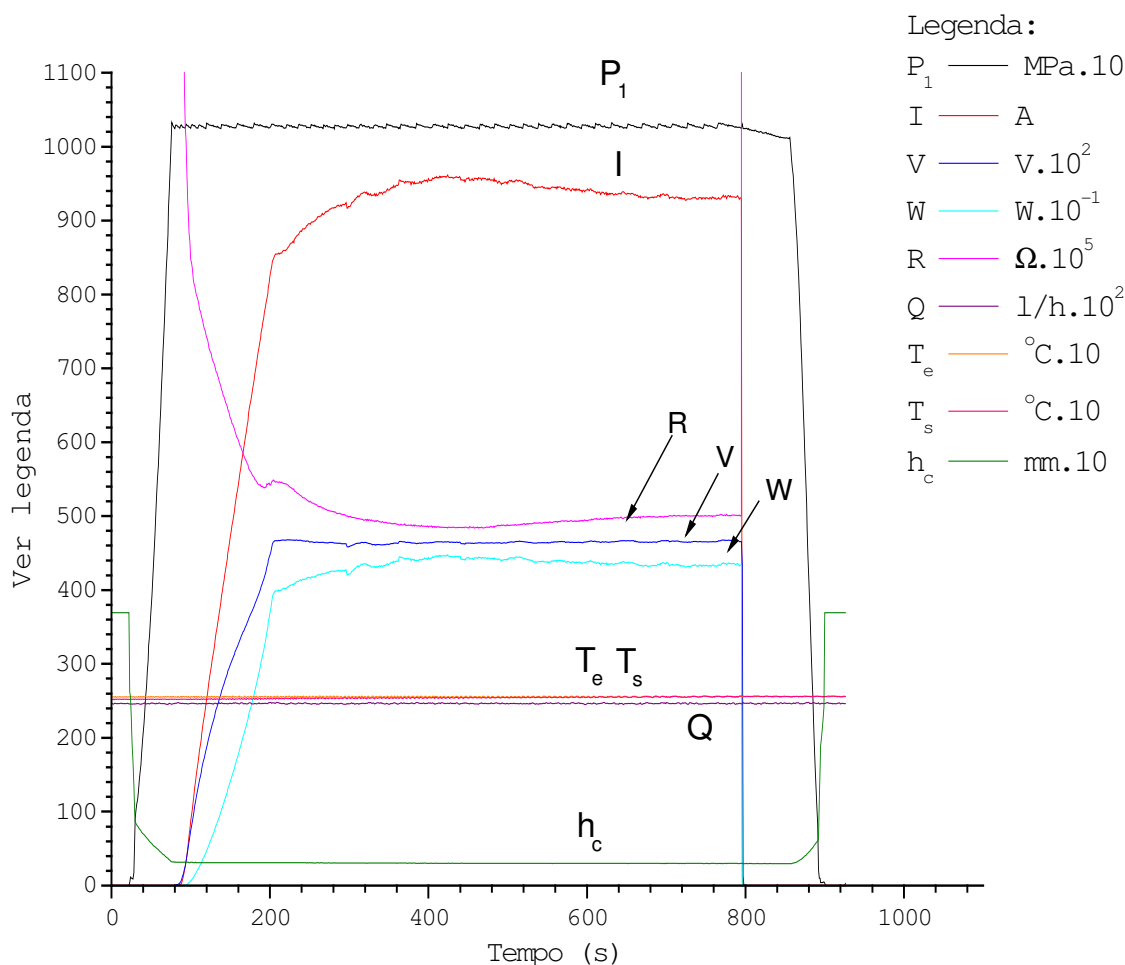


Figura 73 - Curvas dos parâmetros pressão hidráulica (P_1), corrente (A), tensão (V), potência (W), resistência elétrica (R), vazão de refrigeração (Q), altura crítica (h_c), temperatura de entrada (T_e) e saída (T_s) para síntese realizada a $P_1 = 104$ MPa, corrente livre $I_i = 855$ A, $I_{max} = 963$ A, $I_f = 930$ A, amostra com altura 30,26 mm, peso total 154,01 g e 35,67% de produtividade.

As curvas Q mostram que a vazão da água de refrigeração do DAP foi mantida constante em 2,5 l/h. As temperaturas de entrada (T_e) e saída (T_s) da água de refrigeração do DAP aumentaram em 1 °C durante todo o processo de síntese. O fato pode ser explicado pelo aumento da temperatura do DAP durante a síntese. Além disso, de forma geral, as curvas de P_1 e I seguem o modelo do diagrama programado no sistema desenvolvido (figura 72 - diagrama A).

No processo sem corrente elétrica controlada, os testes mostraram que o circuito elétrico de aquecimento, composto basicamente pelo módulo tiristorizado e transformador de aquecimento, tende a manter a tensão elétrica estável com valor de 4,6 Vca $\pm 0,06$ para corrente elétrica inicial de 855 A (figura 73). Após final da rampa de aquecimento, a potência e corrente elétricas têm comportamento inverso ao da resistência elétrica, aumentam lentamente durante 200 segundos. Isto pode

ser justificado pela fusão da liga solvente/catalisadora que gerá aumento da condutividade elétrica da mistura reativa. Após este tempo, a corrente elétrica de aquecimento aumenta gradativamente. O fato pode ser explicado pela formação de fase não condutora elétrica, no caso diamante.

De forma geral, os registros da distância entre as partes do DAP mostram as seguintes etapas: aproximação rápida das bases de apoio, deformação plástica e elástica da cápsula, pequena deformação plástica da gaxeta durante a síntese, descompressão e afastamento das bases de apoio. Entretanto, ampliação da escala de h_c mostra comportamento distinto para os processo com e sem corrente elétrica controlada (figura 74).

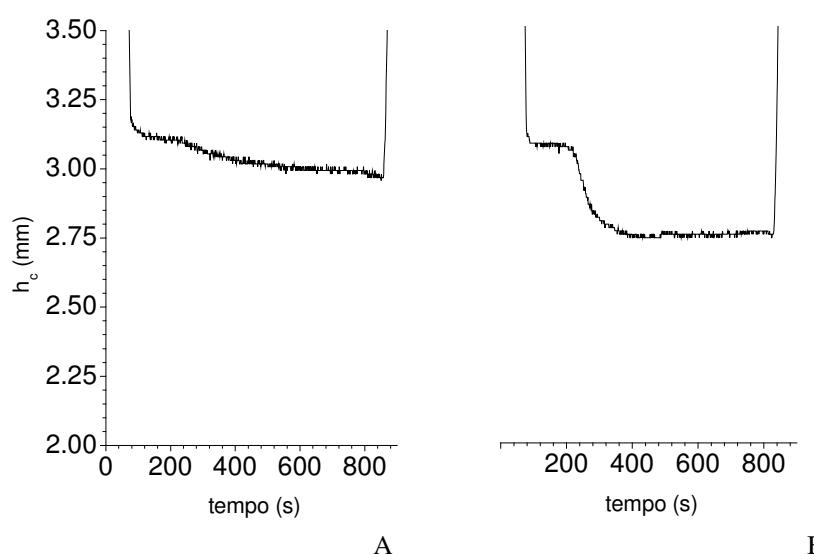


Figura 74 - h_c para processos sem (A) e com (B) corrente elétrica controlada. $T_i = 28^\circ\text{C}$

No processo sem corrente controlada h_c reduz constantemente, já o processo com corrente controlada h_c apresenta um degrau após 200 segundos. No caso do processo sem corrente elétrica controlada, este fato talvez possa ser explicado pelo aumento da potência elétrica aplicada durante a síntese, consequentemente gerando maior expansão térmica da mistura reativa e atenuando a redução da pressão P_2 gerada pela fusão da liga solvente catalisadora e/ou transformação de fase.

Todas as curvas dos registros dos parâmetros de todos processos de síntese com formação de cristais e sem corrente elétrica controlada apresentaram comportamento semelhante. A tabela 12 apresenta um comparativo entre os parâmetros do processo de síntese com e sem controle da corrente elétrica. Essa diferença no controle talvez possa influenciar na qualidade dos diamantes obtidos.

Tabela 12 - Comparativa entre parâmetros do processo de síntese com e sem controle da corrente elétrica após rampa de aquecimento do diagrama A.

Parâmetros	Produtividade alta	
	Sem corrente controlada	Com corrente controlada
Resistência elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese.	Atinge menor patamar, após aumenta gradativamente até o final do processo.	Atinge menor patamar, depois de 50 segundos aumenta e permanece constante.
Potência elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese	Segue comportamento inverso da resistência elétrica.	Segue comportamento da resistência elétrica.
Tensão elétrica	Estável com variação de $\pm 0,06$ Vca.	Segue comportamento da resistência elétrica.
Corrente elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese	Atinge maior patamar, após reduz gradativamente até o final do processo.	Constante.
Distância entre as partes do DAP (altura crítica da gaxeta).	Reduz gradativamente 0,20 mm com taxa média de $-1,6 \mu\text{m/s}$.	Reduz 0,40 mm durante 100s com taxa média de $-3,4 \mu\text{m/s}$.

De forma geral, as integrais das curvas de potência mostraram que em média o consumo dos processos de síntese sem corrente elétrica controlada apresentaram 5% a mais de kWh no consumo de energia elétrica. Entretanto, devido à falta de controle e possíveis variações nas propriedades dos materiais da mistura reativa, não é possível afirmar que tal comportamento é válido para todos os processos de síntese.

4.2.6.5 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DIRETOS E INDIRETOS PARA PROCESSOS DE SÍNTESE COM CORRENTE ELÉTRICA CONTROLADA E PRODUTIVIDADE ALTA E BAIXA

As figuras 75, 76, 77 e 78 mostram as curvas típicas dos registros dos parâmetros: P_1 e I ; resistência (R), tensão (V) e potência (W) elétricas e altura crítica da amostra (h_c) para processo de síntese com alta (acima de 20% - figuras 75 e 76) e baixa (abaixo de 10% - 78 e 79) produtividade. As sínteses foram realizadas com uso do diagrama A de manutenção de P e T , 10 minutos de síntese, aumento rápido da pressão P_1 , redução rápida da pressão P_1 , 0,6 MPa de offset do controle de pressão e 30 segundos de retardo para iniciar a redução de pressão P_1 , após desligamento da corrente elétrica de aquecimento.

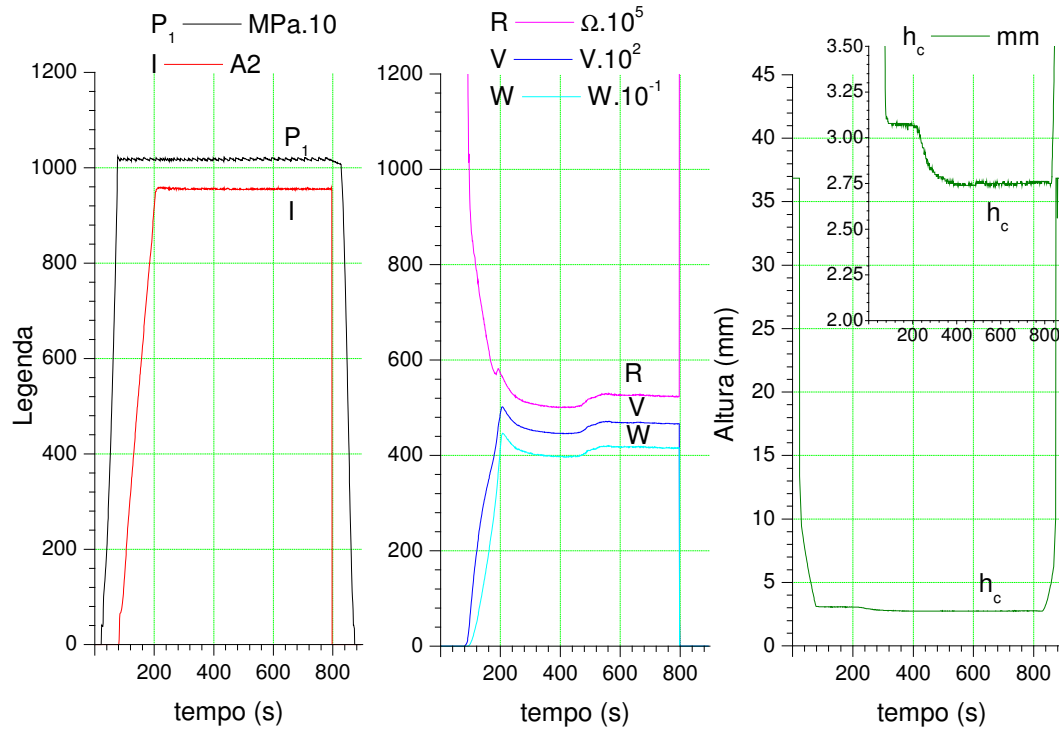


Figura 75 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1 = 102$ MPa e $I = 960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,48 mm e peso total 154,22g. Síntese com 33,23% de produtividade.

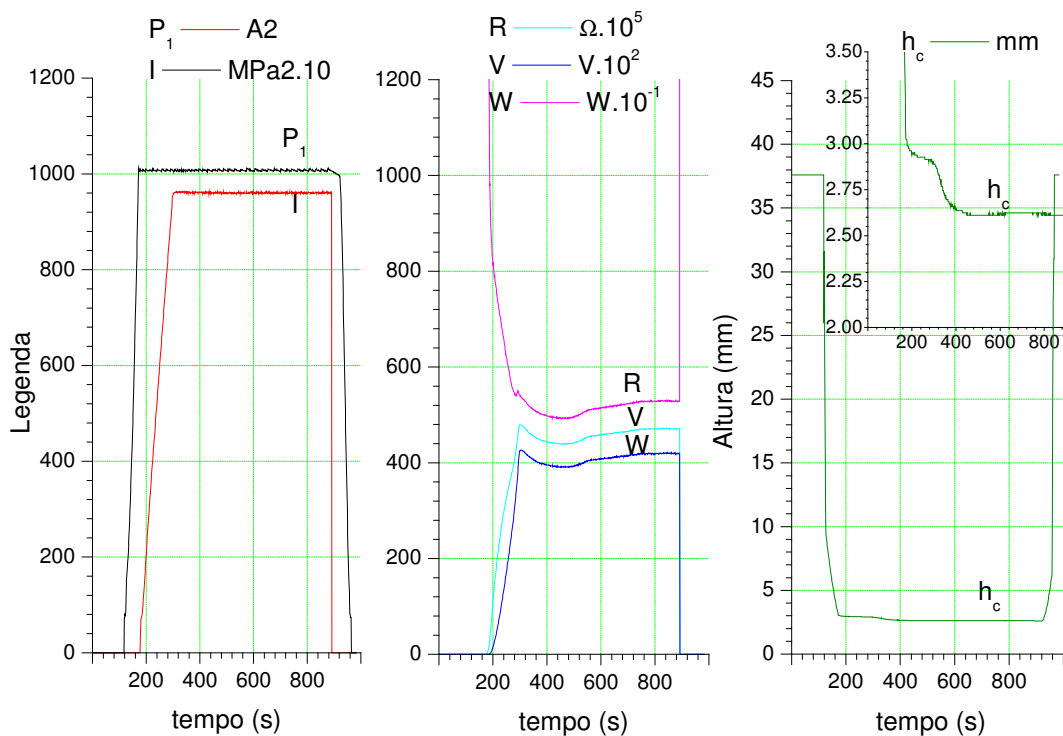


Figura 76 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1 = 102$ MPa e $I = 960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,86 mm e peso total 150,42g. Síntese com 21,42 % de produtividade.

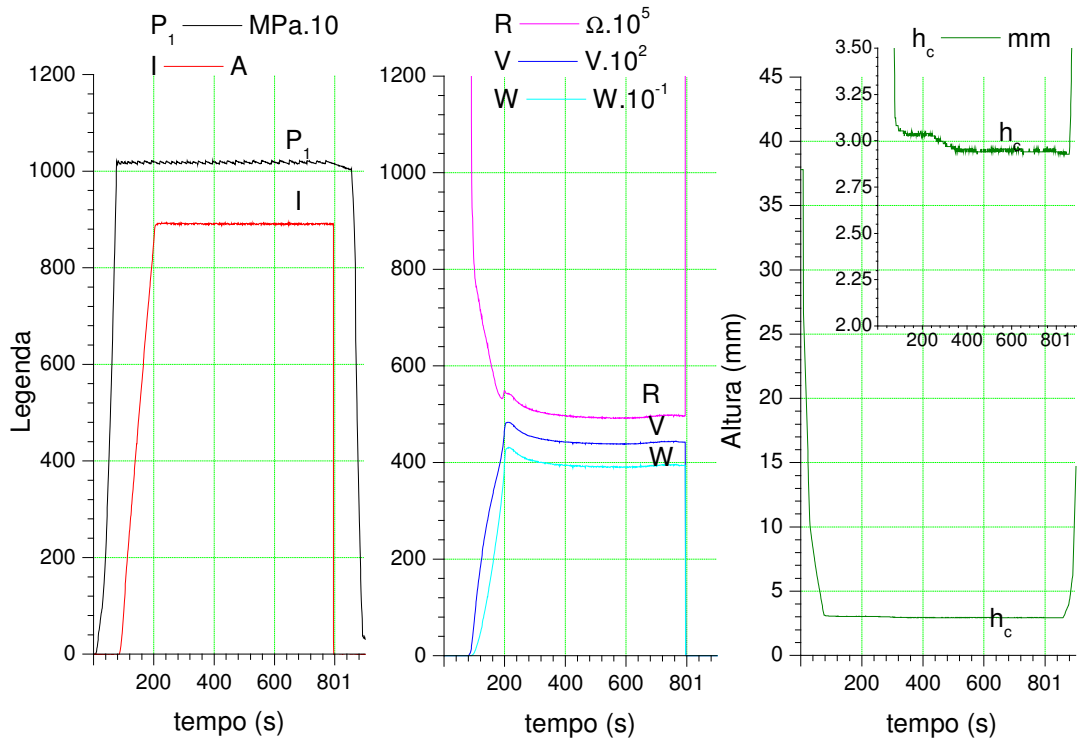


Figura 77 – Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1 = 102$ MPa e $I = 890$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,98 mm e peso total 152,51g. Síntese com 1,44 % de produtividade.

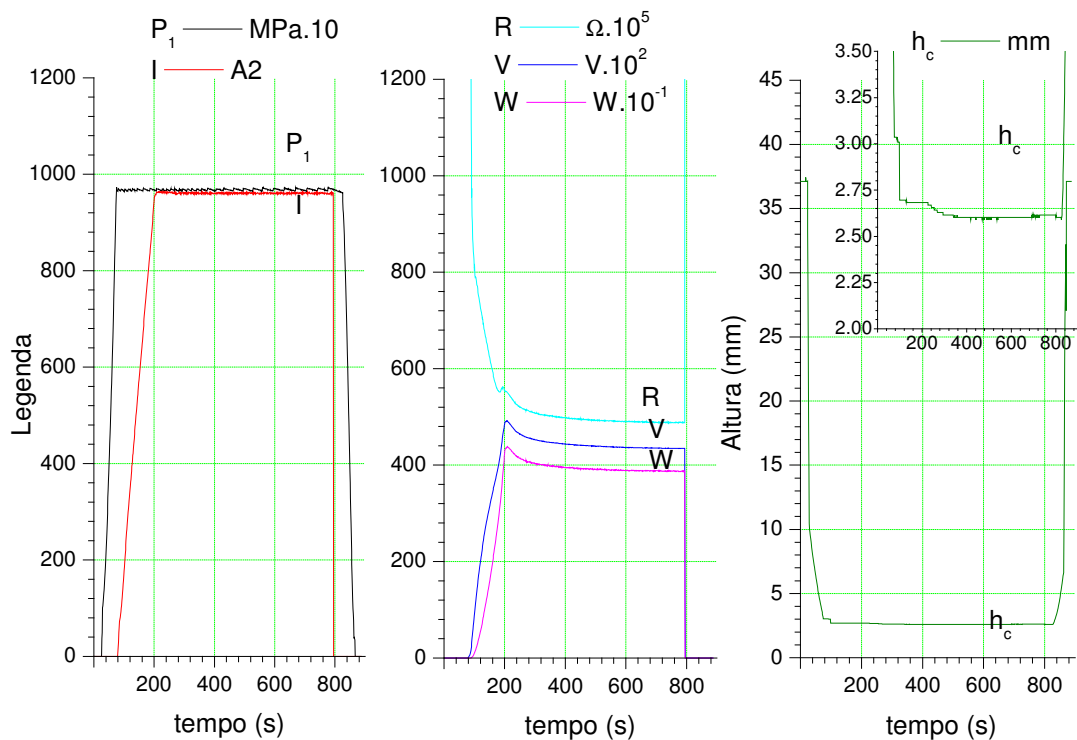


Figura 78 - Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1 = 98$ MPa e $I = 960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 30,26 mm e peso total 155,61g. Síntese com 2,48 % de produtividade.

Comparando as figuras, pode ser notado que os parâmetros elétricos R, V e W possuem comportamento diferenciado que indicam a formação de cristais.

As curvas de resistência elétrica da célula reativa, utilizando diagrama A e com formação de diamantes, mostraram redução até certo patamar, em seguida aumento médio de 30 mΩ seguido de estabilidade ou redução lenta da resistência (figura 79 A). As curvas dos processos sem formação de diamantes apresentaram redução da resistência elétrica a taxas decrescentes (figura 79 N). As curvas dos processo com baixa formação de diamantes apresentaram redução da resistência elétrica seguida de aumento suave de 10 mΩ conforme exemplos da figura 79 B. A redução da resistência pode estar ligada com a fusão do metal solvente/catalisador, preenchimento dos poros do grafite. O aumento da resistência elétrica provavelmente está relacionado com o surgimento e crescimento dos centros de nucleação constituindo fase não condutora elétrica. De acordo com Shalimov *et al.* 1977, nos processos de síntese com diferentes tipos de material carbonáceo e tensão elétrica constante, foi verificado que o comportamento da corrente elétrica está relacionado com o tipo de material fonte de carbono. Entretanto, a afirmação é baseada em sistema com corrente elétrica livre e foi comprovado que o comportamento da resistência é dependente, entre outros fatores, da formação dos cristais durante a síntese.

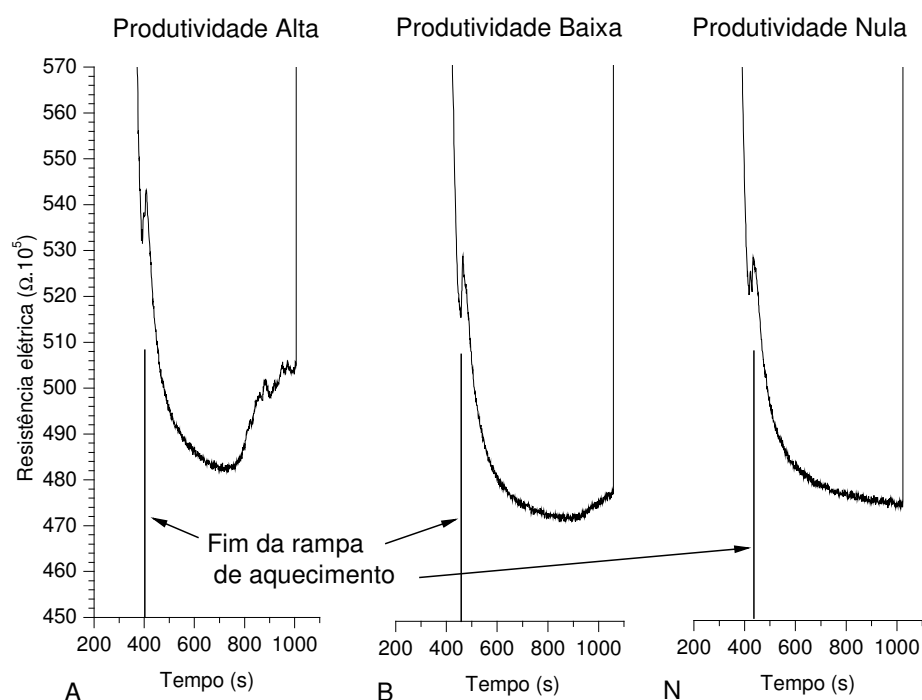


Figura 79 - Exemplos das curvas de resistência elétrica da célula reativa durante síntese de 10 minutos para processos com produtividades alta, baixa e nula.

Em 60 processos de sínteses analisados, foi observado que a resistência elétrica inicial da célula reativa varia entre 4,7 e 5,4 m Ω com valor médio de 5,27 m Ω e desvio padrão 0,15 independente do sucesso na síntese. Não foi observada relação entre o valor da resistência elétrica inicial e a produtividade. Esse fato pode ser justificado pela: variação na quantidade de pó de níquel e molibdênio durante a montagem; variação na área do contato elétrico; oxidação nas superfícies de contato; temperatura inicial do DAP; quantidade e distribuição de metal solvente/catalisador; tipo e quantidade de grafite; pressão P_2 ; umidade da cápsula; densidade da mistura reativa. De forma geral, a resistência elétrica é uma composição destes fatores e considerando o sistema sem elementos indutivos ou capacitivos, a potência elétrica será o produto da resistência vezes corrente elétrica ao quadrado. O mesmo comportamento foi observado nas curvas de potência elétrica, pois sendo I constante, a curva de potência comporta-se de forma semelhante à resistência elétrica da cápsula.

Logo existe proporcionalidade direta entre a resistência elétrica e a potência aplica durante a síntese.

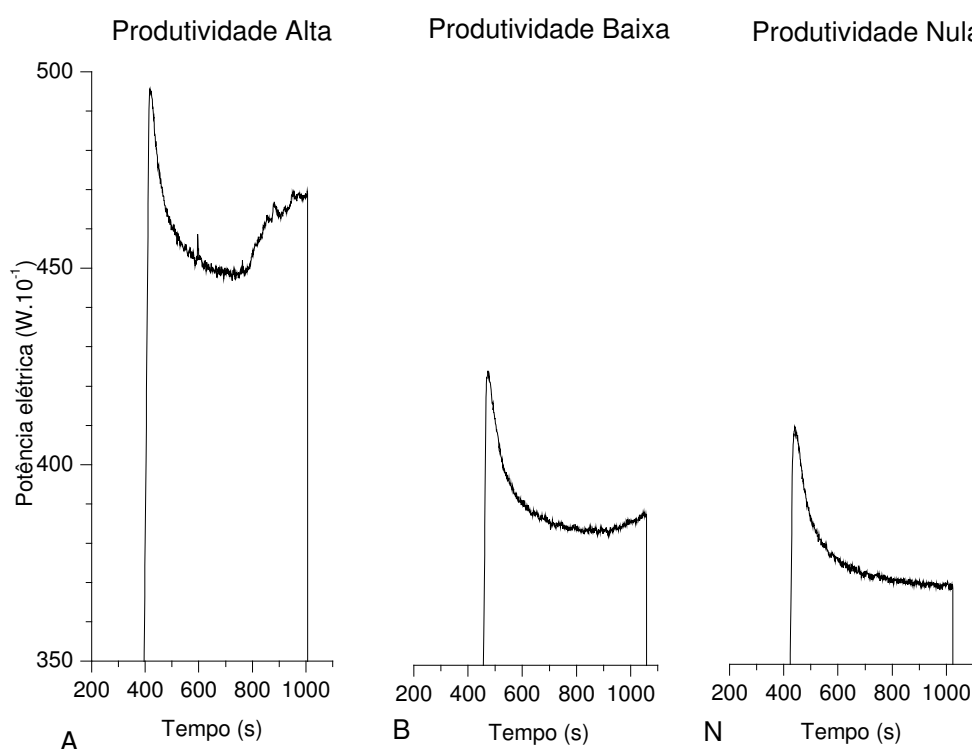


Figura 80 - Exemplos das curvas de potência elétrica da cápsula deformada durante a síntese para processos com produtividades alta, baixa e nula.

A análise das curvas de potência elétrica (figura 80) apresentaram valores e aspectos distintos em função da produtividade. As maiores produtividades foram

obtidas nos processos com potência elétrica maior que 4200 W. Abaixo de 3900 W não foi possível realizar síntese. A análise das curvas de potência elétrica em função da produtividade indicou que, para o sucesso da síntese, o valor típico inicial deve estar entre 4350 e 4600 Watts nas condições empregadas.

De forma geral, a tabela 13 apresenta uma comparação entre os parâmetros dos processo com produtividade alta (figuras 75 e 76) e baixa (figuras 77 e 78).

Tabela 13 - Comparativa entre parâmetros indiretos do processo de síntese após rampa de aquecimento do diagrama A.

Parâmetros	Baixa produtividade	Alta produtividade
Resistência elétrica 200 segundos após estabelecida corrente de síntese.	Constante	Atinge menor patamar, depois de 50 segundos aumenta e permanece constante.
Distância entre as partes do DAP (altura).	Reduz 0,10 mm durante 200s com taxa média de $-0,8 \mu\text{m/s}$.	Reduz 0,40 mm durante 100s com taxa média de $-3,4 \mu\text{m/s}$.
Tensão e potência elétricas	Segue comportamento da resistência elétrica.	Segue comportamento da resistência elétrica.

Os dados sugerem que nos processos de síntese, com potência elétrica inicial abaixo de 4350 W, o sistema deve automaticamente aumentar a corrente elétrica para este valor ou controlar a potência. Além disso, o parâmetro elétrico resistência da mistura reativa pode ser utilizado como indicador do sucesso da síntese.

4.2.6.6 AVALIAÇÃO DA DINÂMICA DO CONTROLE DE PRESSÃO EM FUNÇÃO DA PRODUTIVIDADE

A comparação entre as curvas P_1 para processos com produtividade alta e baixa mostrou comportamento distinto. Ao atingir a pressão necessária para síntese, pode-se observar que a frequência de acionamento do multiplicador de pressão não é igual e altera durante o processo de síntese. Esse fato pode estar relacionado com alteração da pressão no interior da câmara de compressão.

Tal observação pode ser realizada detalhadamente através da contagem do número de ciclos da onda dente de serra gerada pelo off-set de 0,6 MPa do controle de pressão P_1 . O período é caracterizado pela redução em rampa até atingir 0,6 MPa (off-set) abaixo da pressão de manutenção, após o multiplicador é acionado e a pressão aumenta em forma de degrau até o valor ajustado no diagrama de manutenção. O ciclo se repete durante toda a fase de manutenção do parâmetro P_1 .

Talvez o comportamento possa auxiliar na explicação da dinâmica da pressão P_2 durante o processo de síntese.

A figura 81 mostra em detalhes as curvas típicas de manutenção da pressão P_1 para processos executados sem aquecimento, com aquecimento e produtividade alta e baixa. Analisando a curva da síntese com alta produtividade (figura 81), após estabelecido patamar da corrente de síntese, a frequência do multiplicador de pressão aumenta. Simultaneamente inicia redução da altura da gaxeta, conforme curvas h_c do processo de síntese figuras 75 e 76. Esta redução da altura também pode ser explicada pela diminuição da pressão interna na câmara de compressão gerada pela fusão da liga que preenche os poros da mistura, logo aumentando a densidade. Após desligada a corrente elétrica de aquecimento, é interrompido o controle de pressão e o sistema temporiza o início da redução de pressão P_1 . Também pode ser observado que após desligamento da corrente elétrica de aquecimento, a pressão hidráulica é reduzida com taxas distintas.

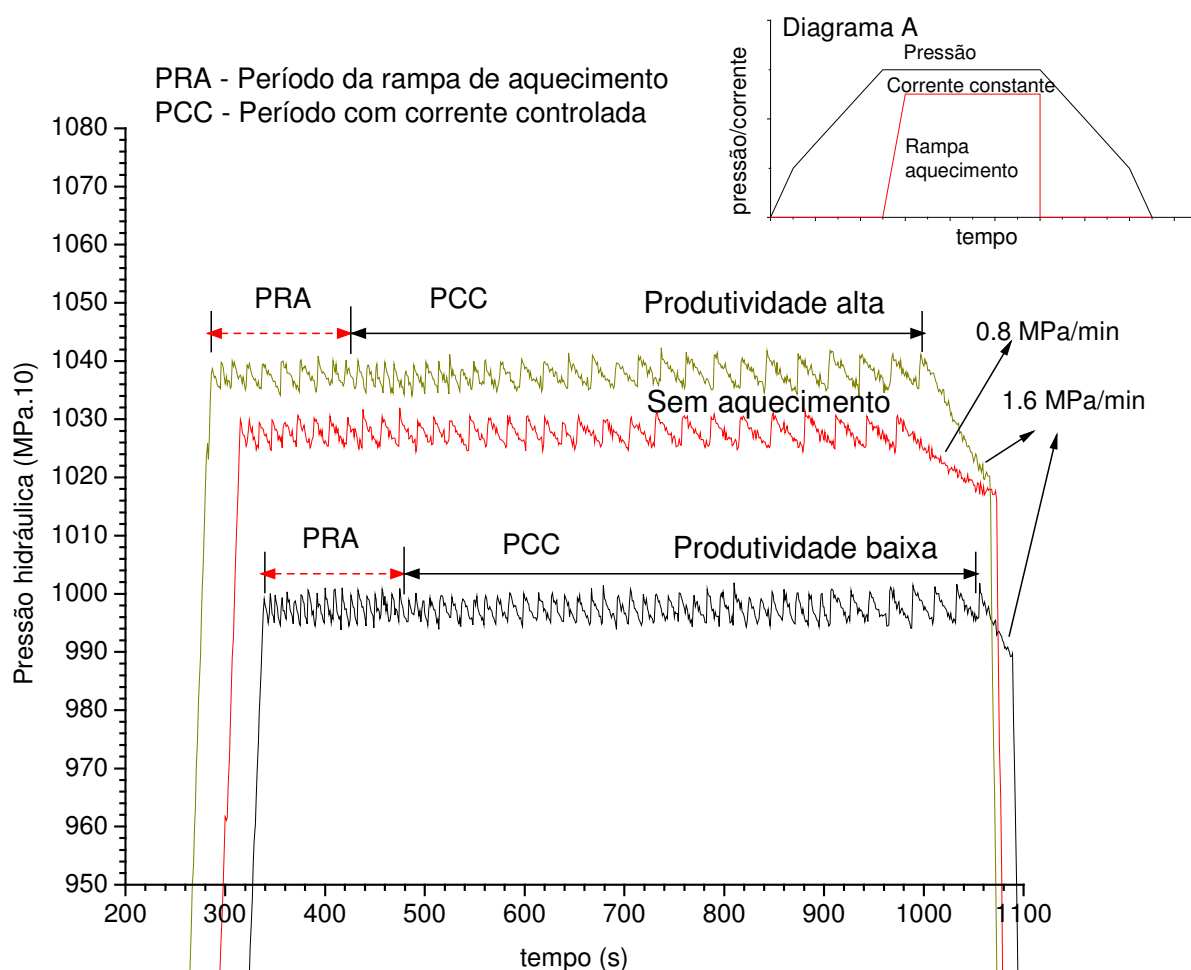


Figura 81 - Curva típica de manutenção da pressão P_1 (diagrama A) para processos sem aquecimento e com aquecimento e alta produtividade.

A curva do processo sem aquecimento possui uma taxa média de 0,8 MPa/min, a redução pode ser justificada por vazamentos inerentes ao sistema hidráulico. Já a curva do processo com aquecimento possui uma taxa média de 1,6 MPa/min. A diferença pode ser explicada pela redução do volume da célula de reação gerada pela contração térmica devido ao resfriamento e consequente redução da h_c .

A figura 82 mostra as curvas do número médio de acionamentos por minuto do multiplicador de pressão para três sínteses com produtividade alta ($> 20\%$), três baixa ($< 10\%$) e processo sem aquecimento.

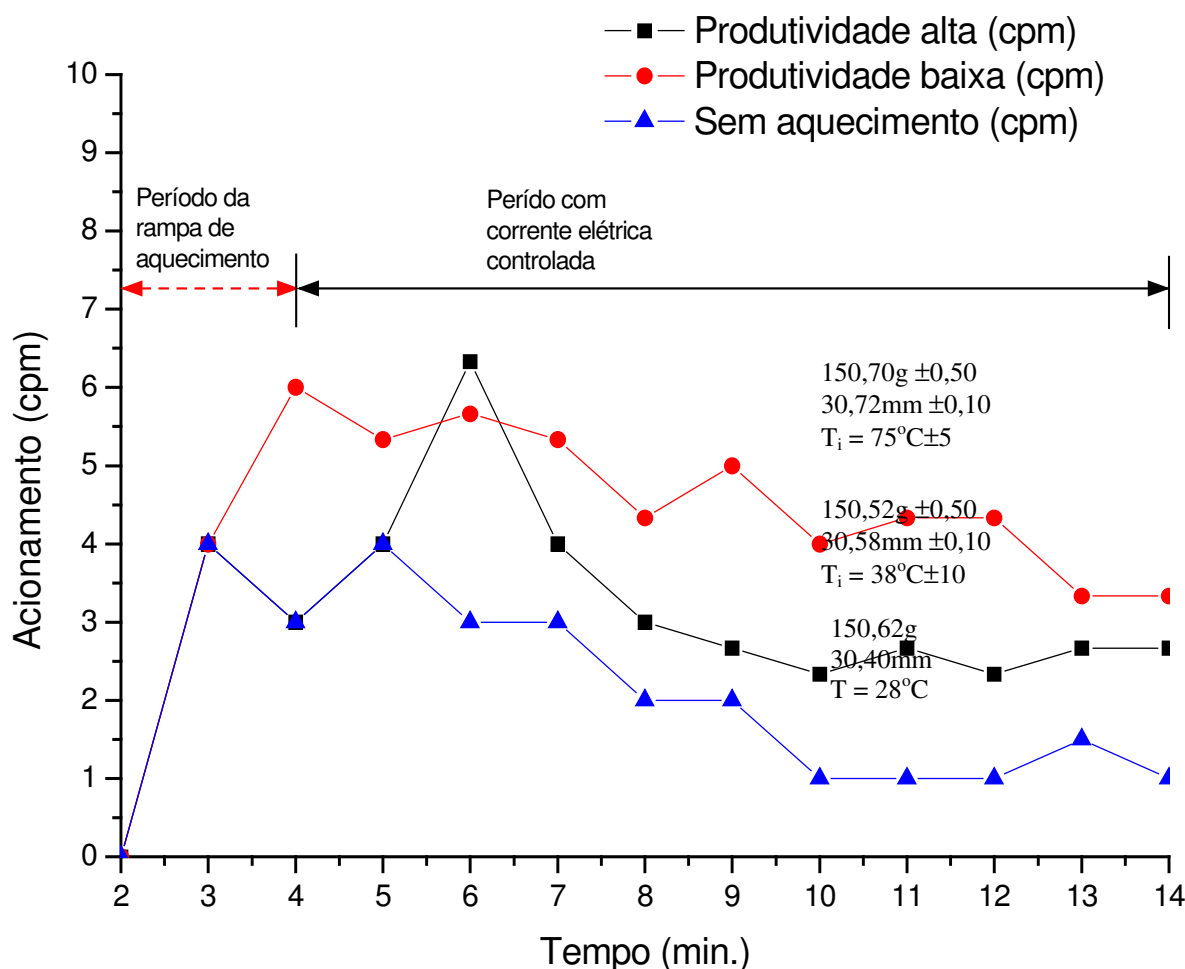


Figura 82 - Número médio de ciclos de acionamento por minuto do multiplicador de pressão para três sínteses ($P_1 = 104$ MPa e $I = 955$ A) com produtividade alta ($> 20\%$), três baixa ($< 10\%$) e processo sem aquecimento.

A tabela 14 apresenta o número médio de acionamentos do multiplicador de pressão (figura 82) para processos com produtividade baixa, alta e sem aquecimento.

Tabela 14 – Número médio de acionamentos por minuto do multiplicador de pressão para processo com produtividades baixa e alta e sem aquecimento.

Produtividade	Acionamentos médio (cpm)
Sem aquecimento	2,1
Baixa	4,4
Alta	3,1

Analisando os dados da tabela 14 e figura 82, pode ser observado que a partir do sexto minuto de síntese, todas as curvas tendem a reduzir o número de ciclos de acionamento por minuto do multiplicador. O redução do número de cpm do multiplicador de pressão no processo sem aquecimento pode ser justificado pelos vazamentos inerentes do sistema hidráulico e acomodação do material da cápsula. A diferença entre as curvas dos processo com aquecimento e sem aquecimento pode ser explicado devido aos efeitos do aquecimento gerando expansão térmica do conjunto DAP/cápsula, fusão do metal com redução da pressão interna e formação dos cristais de diamante. Nestes casos, para manter a pressão P_1 estável, o sistema de controle aumenta o número de cpm do multiplicador de pressão. O pico de cpm que ocorre do quinto para o sexto minuto, do processo com alta produtividade, corresponde ao intervalo de tempo do degrau na medição da altura crítica da gaxeta. Logo, o comportamento da curva de cpm pode refletir o comportamento da pressão P_2 na câmara de compressão do DAP.

Considerando vazamentos constantes e iguais no circuito hidráulico, pode-se afirmar que ocorre maior variação na pressão interna da câmara de compressão para os processos com alta produtividade. Isso pode ser explicado devido à redução do volume dos materiais da câmara de compressão, gerada pela fusão da liga solvente/catalisadora que penetra nos poros do grafite e formação dos cristais de diamante que possuem densidade cerca de duas vezes maior que a do grafite. Esses dados indicam que o número de acionamentos do multiplicador de pressão pode ser utilizado como parâmetro para determinação da existência de cristais.

Embora o sistema desenvolvido mantenha a pressão P_1 controlada em $\pm 0,3$ MPa, os gradientes da pressão P_2 não são constantes e mudam durante todo o processo (Levitas, et. al. 1989, Novikov, et. al., 1983). Analisando os gráficos e dados pode-se concluir que a pressão P_2 pode variar em função da: expansão térmica da mistura reativa (ΔP_{et}), transformação fásica da calcita para aragonita (ΔP_{cpa}), saída de gases (ΔP_{sg}), fusão do metal solvente/catalisador (ΔP_{fm}) e penetração nos poros do grafite, transformação do grafite em diamante (ΔP_{gd}),

expansão térmica dos materiais da câmara de compressão (ΔP_{etc}), e vazamentos hidráulicos (ΔP_{vh}). A variação de pressão ΔP_{cpa} é justificada através dos dados do trabalho de Shulzhenko (1978), nesse estudo foi identificado que a transformação fásica da calcita para aragonita reduz a pressão P_2 em até 4% quando a cápsula está submetida a 2,8 GPa e 900 °C. Logo pode-se obter as seguintes equações:

$$P_2 = P_0 + \Delta P_{etm} - \Delta P_{cpa} - \Delta P_{sg} - \Delta P_{fm} - \Delta P_{gd} - \Delta P_{etc}$$

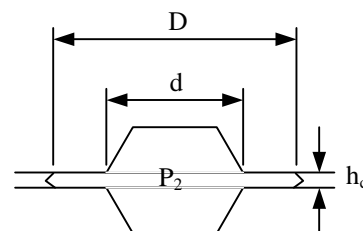
$$\Delta h_c = f(P_2)$$

onde:

- P_2 é a pressão na câmara de compressão;
- P_0 é a pressão inicial no centro da célula reativa à temperatura ambiente;
- ΔP_{etm} é o aumento da pressão devido à expansão térmica da mistura reativa e material da cápsula;
- ΔP_{cpa} é a redução da pressão devido à transformação fásica da calcita para aragonita;
- ΔP_{sg} é a redução da pressão devido à saída de gases;
- ΔP_{fm} é a redução da pressão devido à fusão do metal solvente/catalisador e penetração nos poros do grafite;
- ΔP_{gd} é a redução da pressão devido à transformação do grafite em diamante;
- ΔP_{etc} é a redução da pressão devido ao aumento do volume da câmara de compressão gerado pela expansão térmica dos materiais da bigorna;
- Δh_c corresponde à variação de altura em função da pressão P_2 .

De acordo com a equação F_{prensa} e os dados apresentados, essa instabilidade da pressão P_2 altera a relação entre as pressões sobre a gaxeta e câmara de compressão.

$$F_{prensa} = P_2 \cdot A_d + P_g \cdot (A_D - A_d) = K$$



onde:

- F_{prensa} é força gerada pela prensa;
- A_d é a área da seção radial da câmara de compressão;
- A_D é a área correspondente ao diâmetro externo da gaxeta;
- K é constante.

Portanto, a altura da gaxeta varia durante o processo e pode apresentar valores distintos para os casos com produtividade alta e baixa.

4.2.6.7 COMPORTAMENTO DA H_c EM FUNÇÃO DA PRODUTIVIDADE

A figura 83 mostra as curvas da altura da gaxeta dos registros dos processos sem aquecimento, produtividade nula, baixa e alta. Pode ser observado que a curva A apresenta menor variação de altura, aproximadamente 0,05 mm nos primeiros 60 segundos após estabelecida pressão máxima. Em seguida a altura permanece estável até o final do processo.

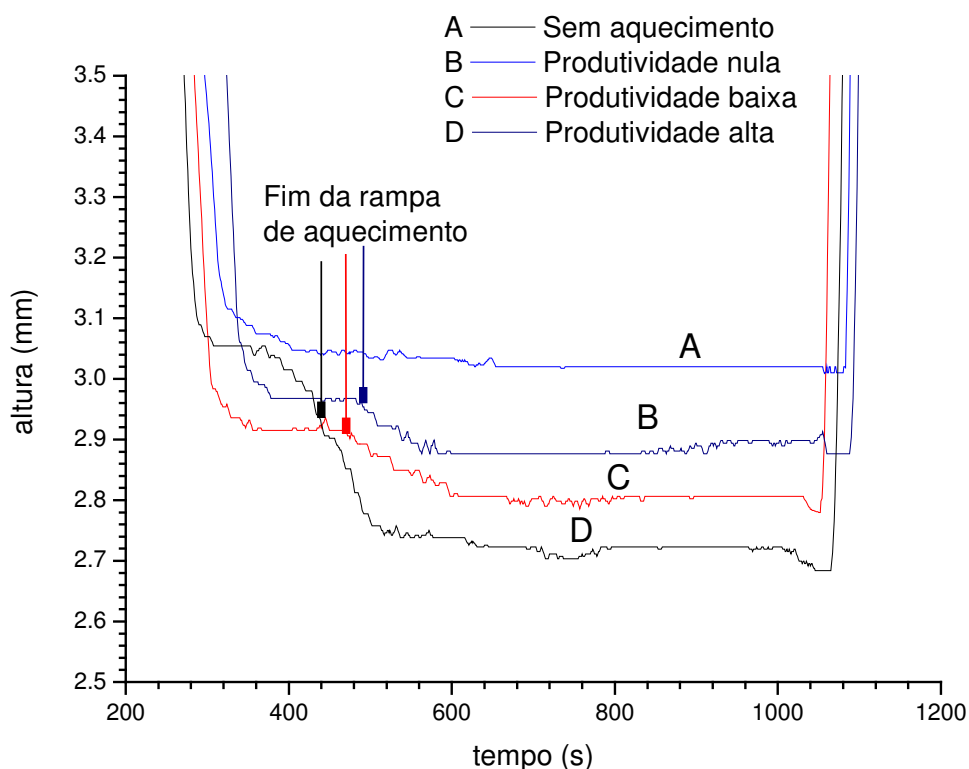


Figura 83 - Curvas da altura da gaxeta para processos sem aquecimento, produtividade nula, baixa e alta. Cápsulas deformáveis, respectivamente, com as dimensões: 29,92 mm - 150,76 g; 31,0 g - 153,01; 30,80 mm - 149,17 g e 30,00 mm - 154,69 g.

A análise das curvas típicas da medição da altura da gaxeta mostrou que os processos com baixa produtividade de diamantes apresentam redução média de

0,15 mm. As curvas com alta produtividade de diamantes apresentam redução média de 0,42 mm de h_c , ou seja, 2,8 vezes maior. Os dados indicam que o parâmetro altura pode ser utilizado para determinar o sucesso na síntese de diamantes em processos sem corrente elétrica controlada.

Os processos com aquecimento apresentaram redução da altura da gaxeta em diferentes valores conforme a produtividade. A tabela 15 apresenta os valores médios medidos da redução e taxa de variação de altura, após rampa de aquecimento, para síntese com produtividade nula, baixa e alta.

Tabela 15 - Taxa e redução média da altura da gaxeta para processo com produtividades nula, baixa e alta.

Produtividade	Redução da altura da gaxeta, mm	Taxa de variação, $\mu\text{m/s}$
Nula (B)	0,10	- 0,7
Baixa (C)	0,15	- 0,8
Alta (D)	0,40	- 3,4

Os dados da tabela mostram que a maior redução da altura da gaxeta ocorre no processo com maior produtividade. Também mostra que maior produtividade implica em maior taxa de variação da altura. Esse comportamento indica aumento da força sobre a gaxeta devido à redução da pressão na câmara de compressão. O processo com produtividade nula possui redução da altura da gaxeta 4 vezes menor comparado com o processo com alta produtividade. Isso pode ser justificado pela diferença de densidades entre o grafite e diamante formado durante o processo.

Independente da produtividade, a altura da gaxeta apresenta crescente redução. Isso indica em geral redução da pressão interna da câmara de compressão gerada pela: fusão da liga que preenche os poros do grafite, mudança de fase da calcita para aragonita e/ou carbonização do material ligante da cápsula.

Após desligamento do aquecimento, o controle da pressão permanece em repouso por certo tempo, em seguida é iniciada a redução forçada. Nesse tempo de repouso, pode ser observada redução da altura da gaxeta, principalmente na curva D da figura 83. Isso pode ser justificado pelo resfriamento da mistura reativa gerando redução da pressão interna da câmara de compressão e conseqüente aumento da força sobre a gaxeta.

A análise dos gráficos e dados apresentados até o momento e considerando o sensor de distância calibrado, indicam que a h_c é dependente de vários fatores conforme relaciona a função:

$$h_c = f(h_0, d_0, \delta_{pc}, \delta_{ec}, \delta_{pdap}, \delta_{edap}, P_2, T_0)$$

onde:

- h_0 é a altura inicial da cápsula deformável;
- d_0 é a densidade da cápsula deformável montada;
- δ_{pc} é a deformação plástica da cápsula montada;
- δ_{ec} é a deformação elástica da cápsula montada;
- δ_{pdap} é a deformação plástica do DAP;
- δ_{edap} é a deformação elástica do DAP;
- P_2 é a pressão na câmara de compressão;
- T_0 é a temperatura inicial do DAP.

Exceto h_0 e T_0 , que podem ser medidos diretamente, todos os demais fatores podem ser determinados com certa aproximação. É difícil determinar os valores individuais das deformações plástica (δ_{pc}) e elástica (δ_{ec}) da cápsula, mas em conjunto é possível através da curva de compressão.

A análise dos dados indica que durante a síntese, após estabelecidos parâmetros P e T, os fatores que geram maior variação da h_c estão relacionados com a influência na P_2 . Logo, a redução da altura pode servir como indicador da produtividade ou sinal para alterar o parâmetro P_1 ou gerar sinal para interromper o processo, desta forma, ganhando tempo e incrementando a produtividade pelo aumento do número de operações por hora de trabalho.

4.2.6.8 DIAGRAMA D DE MANUTENÇÃO DE P E T

Vários autores realizaram estudos relacionados com tratamento térmico do grafite como Chen (2005) e Vianna (2001). No presente trabalho, o diagrama D de manutenção de P e T foi utilizado para prover tratamento térmico do grafite seguido de posterior síntese.

Na fase de pré-aquecimento, a pressão P_1 foi gradativamente elevada. Isso gerou redução da porosidade e aumento da condutividade elétrica, redução da tensão e potência elétricas aplicadas. Após atingir corrente elétrica de síntese, o uso do diagrama D (figura 84) mostrou comportamento semelhante dos parâmetros tensão, potência e resistência elétricas comparadas com a síntese com diagrama A. Entretanto, a altura da gaxeta apresentou redução lenta de 0,20 mm durante todo o processo de síntese após estabelecidos os patamares finais de P e T. Isso indica

que a pressão na câmara de compressão apresenta certa estabilidade comparado com o uso do diagrama A na síntese com corrente elétrica controlada. Também foi observado que os parâmetros elétricos R, V e W apresentam comportamentos semelhantes aos apresentados no diagrama A durante a síntese com alta produtividade e corrente elétrica controlada. Isso indica que o parâmetro resistência elétrica da cápsula pode ser utilizado para determinar o sucesso da síntese tanto para o diagrama A quanto o D.

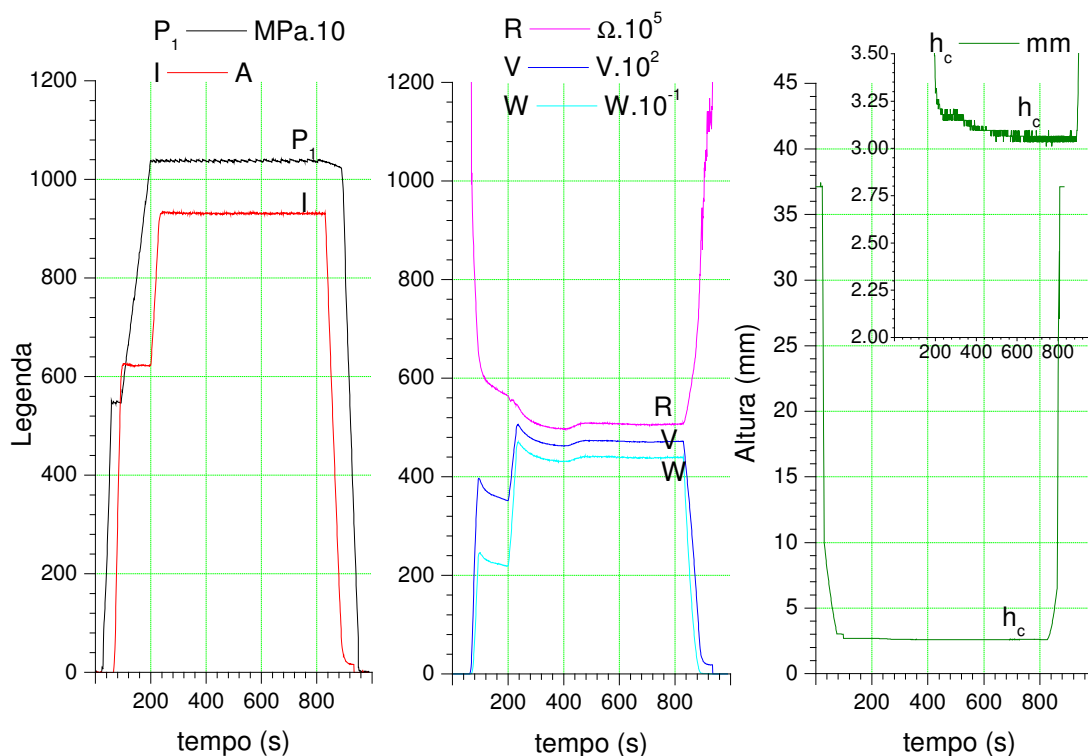


Figura 84 – Curvas dos parâmetros do processo de síntese com controle de $P_1 = 102$ MPa e $I = 920$ A, diagrama D, cápsula deformável com altura 29,90 mm e peso total 149,49g. Síntese com 33,89 % de produtividade (op. 611)

Comparadas com as sínteses executadas com uso do diagrama A, o diagrama D apresentou produtividade média de 33% com menor corrente elétrica de aquecimento, porém com maior tempo de processo. Entretanto, a estabilidade da h_c e pré-aquecimento podem estar influenciando na qualidade dos diamantes obtidos.

4.2.6.9 ELETRO EROSÃO, ESTOUROS E CURTO-CIRCUITO VERSUS PRODUTIVIDADE

Após testes para determinação da taxa de variação de tensão utilizando os modelos TXma e TXmg, conforme descrito na metodologia, foi confirmado que amostragem com taxa de variação de 600 mS reduzia a possibilidade de identificação falsa da eletro erosão, causada por ruídos esporádicos nos sinais de

medição. Logo, a taxa de variação da tensão elétrica foi calculada a partir de dois pontos médios de três amostragens em intervalos de 200 milissegundos cada. Esses dois pontos foram utilizados para calcular o coeficiente de inclinação da reta, que corresponde à taxa, e comparados com valores pré-definidos ($1,8 \times 10^{-5} \Omega/s$, $-4,0 A/s$, $-12 W/s$ e $0,02 V/s$) (Vianna, 2001). Também foi observado que o modelo TXma apresentou melhores resultados para cálculo da taxa de variação da pressão hidráulica e tensão. Já o modelo TXmg foi mais adequado para a determinação da taxa de variação da corrente.

Comparando dez sínteses com eletro erosão antes e após a implementação do novo sistema de automação, foi observado que em todos casos sem sistema de detecção do início da eletro erosão, os DAP sofreram danos. Nos dez casos de sínteses com sistema de detecção, o processo foi interrompido e ocorreram danos apenas no disco de molibdênio. As imagens das bigornas da figura 85 mostram os danos causados pela eletro erosão com (A) e sem (B e C) sistema de detecção de eletro erosão.



Figura 85 – Eletro erosão das bigorna com (A) e sem (B e C) sistema de detecção.

Os casos B e C da figura 85 apresentam danos severos no local de instalação do cone de proteção. O caso A não apresenta sinal de fusão da bigorna.

Todos os casos de síntese com eletro erosão, curto circuito ou estouros foram identificados com sucesso pelos algoritmos desenvolvidos. O sistema foi capaz de interromper o processo e evitar maiores danos ao DAP e circuitos.

4.2.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA E GRANULOMÉTRICA DOS DIAMANTES

Após cada processo de síntese, as amostras foram cortadas no sentido radial e axial. Inicialmente observou-se que existe diferença na formação dos diamantes no sentido radial. Isso pode ser justificado pelos gradientes de temperatura e pressão. Em conformidade com a metodologia, os melhores resultados, para processo com

corrente elétrica controlada e diagrama A, foram obtidos utilizando os parâmetros 960 A, 104 MPa e temperatura inicial do DAP menor que 50 °C.

A figura 86 apresenta imagem típica dos diamantes obtidos após processo de purificação. A primeira observação notada foi que alguns diamantes são irregulares e possuem coloração escura, talvez indicando processo de grafitização.

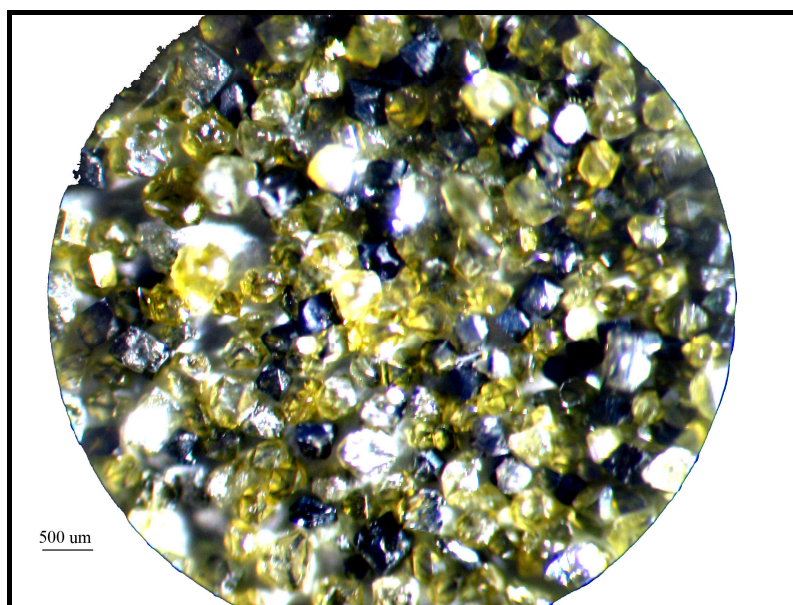


Figura 86 - Fotografia dos diamantes obtidos após processo de purificação

Amostras também foram estudadas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV). As amostras típicas foram selecionadas e fotografadas. As figuras 87, 88 e 89 apresentam as micrografias, com ampliações de 50x, 200x e 350x, respectivamente.

Na figura 87, observa-se a existência de cristais de diamantes octaedros (alguns quebrados talvez devido ao processo de trituração) com dimensões de 50 até 400 μm . Esses cristais confirmam que os valores dos parâmetros da síntese correspondem às condições para o crescimento dos diamantes, porém também se pode observar diamantes com morfologias e tamanhos diferentes. Os diamantes cúbicos (figura 87) indicam formação com baixos valores de P e T, os diamantes com faces irregulares (octaédrico figura 88 e cubo octaédricos com faces assimétricas figura 89) indicam deficiências relacionadas com o processo de migração do carbono. Esse fato pode estar relacionado com flutuação na temperatura e/ou pressão, que pode ser justificado pelas variações de h_c durante o processo de síntese.

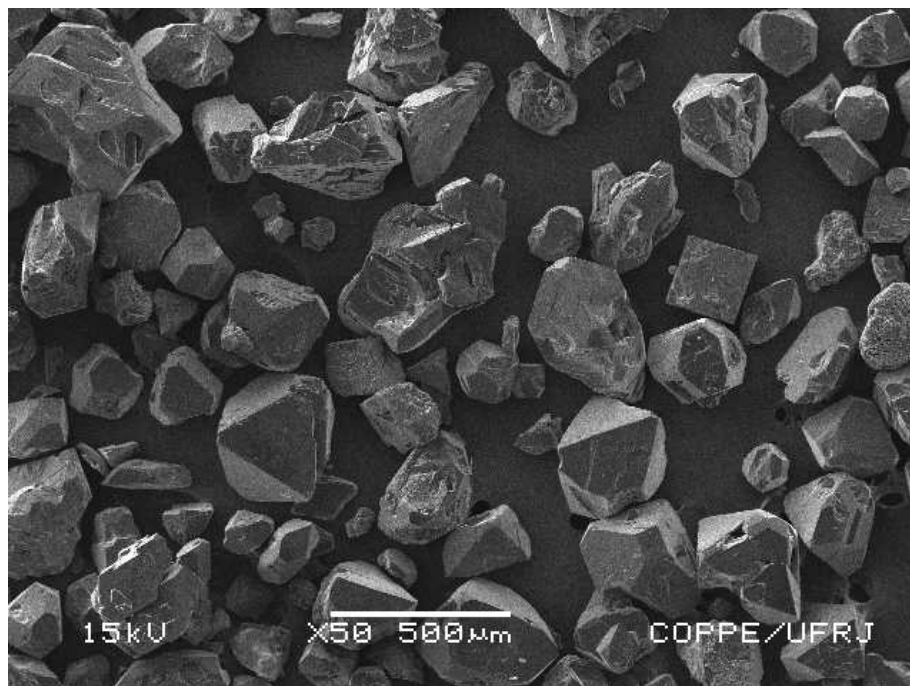


Figura 87 - Micrografia (50x) com diamantes de várias formas: cúbica, octaédrica, cubo octaédricos, entre outros.

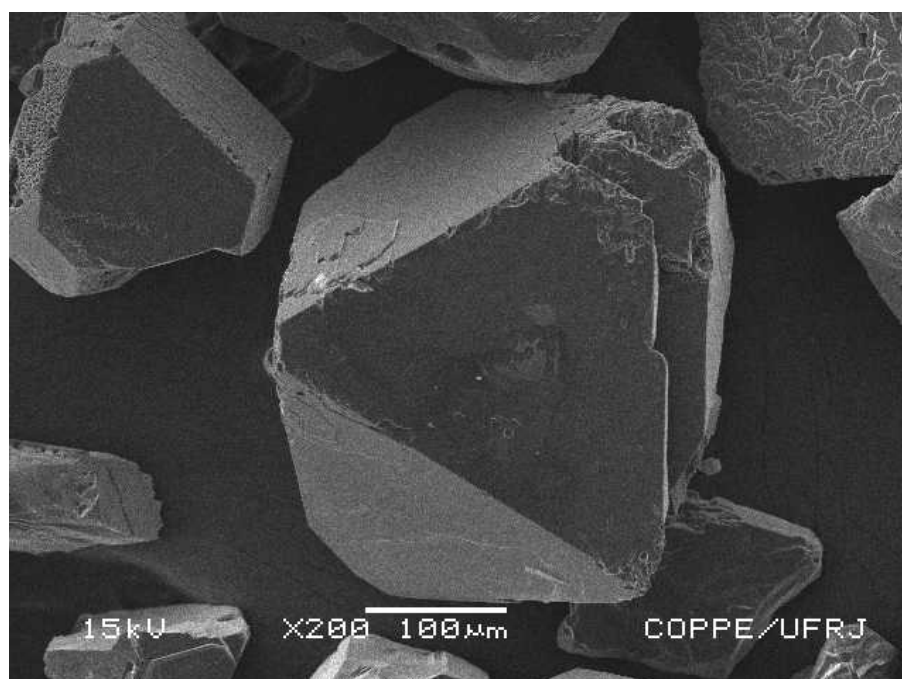


Figura 88 - Micrografia (200x) com detalhe dos defeitos apresentados nos diamantes octaédricos.

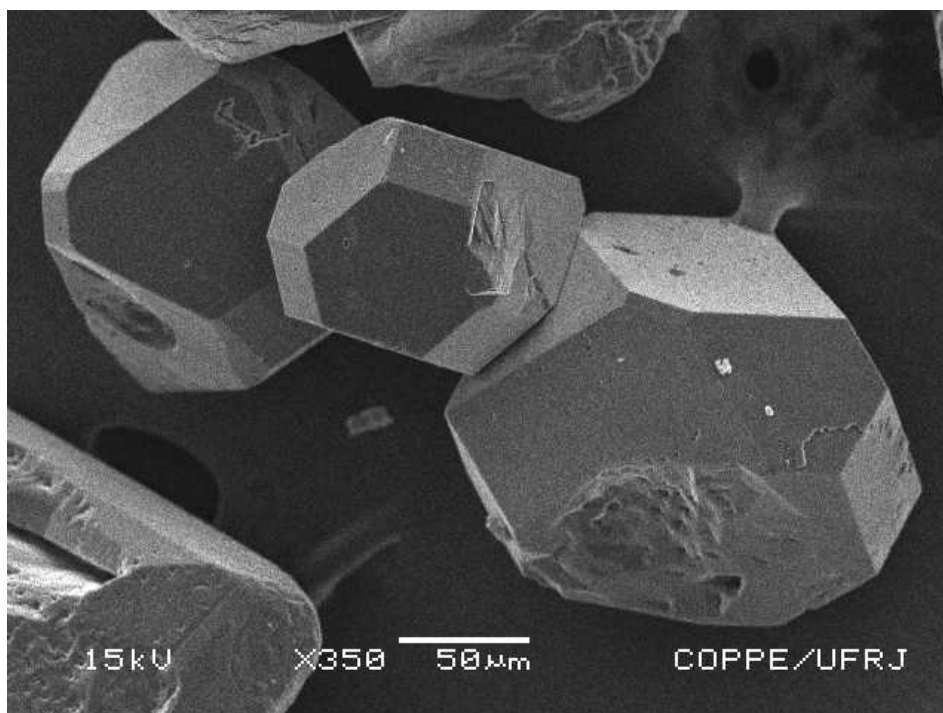


Figura 89 - Micrografia (350x) com diamantes cubo octaédricos contendo faces assimétricas.

Durante os estudos, determinou-se que na câmara de compressão, principalmente na região da célula reativa, existem gradientes de pressão e temperatura, confirmando os dados da literatura. Este fato pode ser justificado pelo aparecimento de diamantes com concentrações e morfologias distintas nos sentidos radial e axial do aglomerado.

As figuras 90 e 91 mostram histogramas típicos da granulometria dos diamantes obtidos nos processos de síntese com uso do diagrama D e A, respectivamente. A partir dos resultados do processo de síntese com uso do diagrama A foi observada distribuição regular de diamantes com granulometria entre 90 e 250 μm . Já o uso do diagrama D foi notado que os diamantes apresentam granulometria preferencial maior que 150 μm . Esse comportamento pode estar relacionado com um menor número de centros de crescimento gerando maior quantidade de diamantes com granulometria acima de 150 μm , devido ao tratamento sofrido pelo grafite na fase de pré-aquecimento com uso do diagrama D.

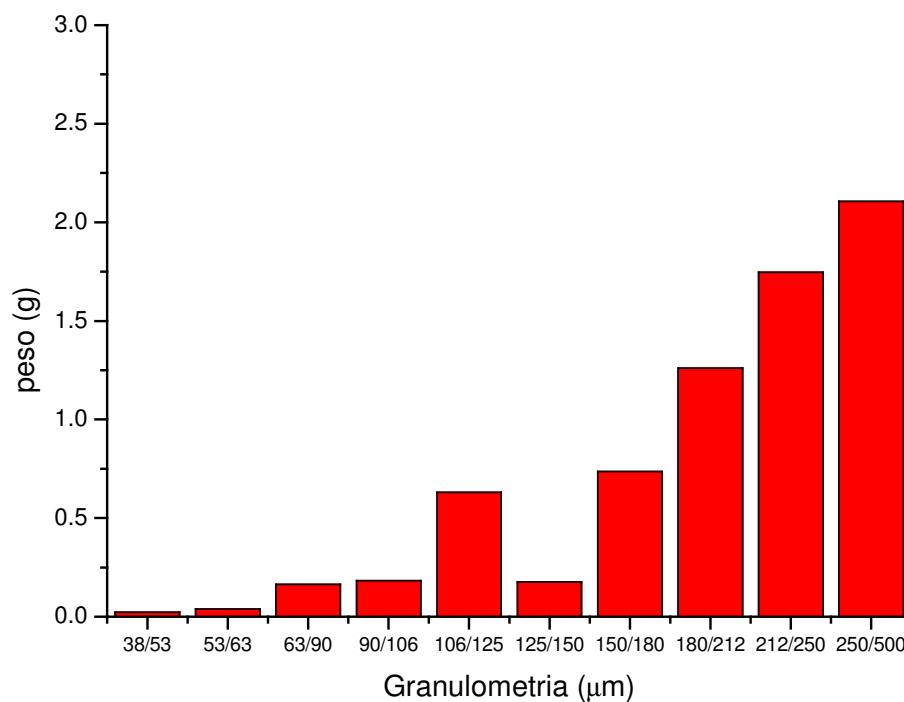


Figura 90 - Histograma da granulometria dos diamantes obtidos no processo de síntese com controle de $P_1 = 103$ MPa e $I = 960$ A, diagrama D, cápsula deformável com altura 30,10 mm e peso total 154,61g. Síntese com 39,16 % de produtividade (35,3 quilates)

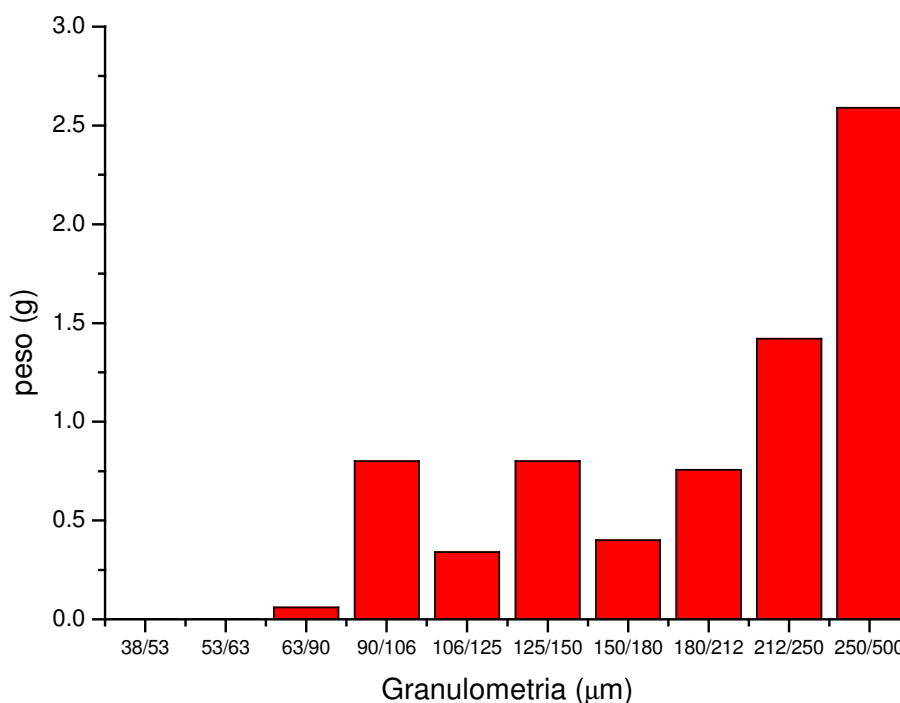


Figura 91 - Histograma da granulometria dos diamantes obtidos no processo de síntese com controle de $P_1 = 103$ MPa e $I = 960$ A, diagrama A, cápsula deformável com altura 29,70 mm e peso total 146,69g. Síntese com 44,19 % de produtividade. 35,9 quilates

5 CONCLUSÕES:

1 – Com base na análise das informações sobre a otimização do processo de síntese de diamantes sob altas pressões e altas temperaturas, foi desenvolvido e implementado novo sistema de comando, monitorações, registro e controle para prensa hidráulica especial de 2500 toneladas, modelo D0044 (Russa RayzanTyazhPressMash) que utiliza DAP tipo bigorna com concavidade central de 55 mm de diâmetro. Este sistema pode ser utilizado tanto para fins científico quanto industriais.

2 - O sistema inovador desenvolvido permitiu realizar a escolha e parametrização, através de interface gráfica, dos valores dos parâmetros P, T e t nos diagramas pré-programados para diferentes métodos de síntese de diamantes.

3 – O sistema permitiu registrar simultaneamente, durante a síntese de diamantes, parâmetros diretos e alguns indiretos. Os parâmetros diretos reistrados graficamente foram: pressão do cilindro principal da prensa (P_1), corrente elétrica de aquecimento (I) e suas derivadas (potência - W, tensão – V), e resistência elétrica do conjunto compressível (R).

Os parâmetros indiretos registrados graficamente foram:

- distância entre bordas da concavidade das bigornas do DAP ou altura crítica da gaxeta deformada;
- temperatura da água de entrada e saída do sistema de refrigeração;
- vazão do sistema de refrigeração;

Os parâmetros registrados numericamente foram:

- temperaturas nas superfícies das partes do DAP quando desmontado (prensa em regime semi-automático de operação);
- peso geral da cápsula montada;
- altura geral da cápsula deformável;
- número do DAP utilizado e quantidade de operações de síntese realizadas nos DAP's até o fim da vida útil do mesmo.

4 – O sistema desenvolvido permitiu melhorar as condições de segurança para operário, DAP e prensa.

5 – Durante os testes e experimentos de otimização do processo de síntese com uso do regime semi-automático foram observadas e analisadas as seguintes particularidades:

- a síntese de diamantes no regime semi-automática apresentou registro da medição da pressão P_1 e corrente I (controlada) iguais as curvas dos diagramas de manutenção de P_1 e I pré-programados;
- a calibração do conjunto “prensa-DAP-cápsula” em relação da pressão P_2 e temperatura na câmara de compressão do DAP foi realizada de forma mais rápida e precisa;
- a curva de calibração da pressão foi relacionada com a curva de altura crítica da gaxeta da cápsula deformada. A curva resultante mostrou existência de limite de deformação da gaxeta que não possibilita gerar pressões acima de 5,1 GPa na câmara de compressão do DAP;
- a temperatura inicial do DAP tem grande influência na produtividade do processo de síntese. Os processos com temperatura inicial da bigorna do DAP entre 26 e 50 °C apresentaram os melhores resultados quantitativos. Enquanto a temperatura inicial da bigorna do DAP acima de 50 °C ocasionou produtividade baixa ou nula. O atual sistema de refrigeração instalado não permite reduzir a temperatura, da bigorna do DAP desmontado, abaixo de 50 °C durante o tempo de síntese do outro DAP;
- nos processos de síntese com corrente elétrica controlada, foi observado que existe dependência entre número de acionamentos por unidade de tempo, do multiplicador de pressão, e mudanças na câmara de compressão no decorrer da síntese de diamantes. Esta relação pode servir como índice para avaliar o processo;
- o comportamento da curva de resistência elétrica da célula reativa mostra dependência entre a produtividade do processo e resistência elétrica no decorrer do processo para ambos diagramas (A e D) pesquisados independente do controle da corrente elétrica;
- o registro da curva de resistência elétrica da célula reativa serve para identificar o início do processo de eletroerosão. O novo sistema possibilitou implementar algoritmo para identificação da eletro erosão. Os modelos simplificados propostos e utilizados mostraram capacidade de identificar essa situação anormal logo no início. Essa informação foi utilizada para interromper automaticamente a síntese sem maiores danos para o DAP. Também foram implementados algoritmos que identificam problemas e interrompem o processo quando ocorre curto circuito e estouros. Isso significa economia de tempo e financeira do processo, pois se

reduzem as paradas para manutenção e danos ao equipamento. Sendo implementado na indústria será capaz de aumentar a produtividade e diminuir o custo de produção dos diamantes.

6 – A partir da análise de dados apresentados no item 5 das conclusões podem ser propostos as seguintes melhorias do controle do processo da síntese:

- a partir da curva de calibração $P_2=f(h_c)$, utilizar a distância entre bordas da concavidade das bigornas do DAP ou altura crítica da gaxeta da cápsula deformada como novo parâmetro para determinar a pressão P_2 no interior da câmara de compressão. Este novo parâmetro também pode: indicar o momento do estouro e desligar a prensa, indicar a produtividade durante a síntese permitindo prosseguir ou interromper o processo;
- utilizar o número de acionamentos do multiplicador como 2º indicador da produtividade do processo com corrente elétrica controlada;
- utilizar as variações de resistência elétrica da célula reativa durante a síntese como 3º indicador de produtividade;

7 – Os dados da otimização do processo da síntese de diamantes a partir do sistema Ni-Mn-C utilizando DAP com bigorna feita de aço rápido permitiu destacar que:

- para aumentar a produtividade é necessário reduzir os desvios de altura, peso e densidades que ocorrem durante a fabricação das cápsulas deformáveis e seus componentes;
- é necessário modificar o sistema de refrigeração para manter a temperatura inicial do DAP no máximo na faixa de 40 – 50 °C;
- existe a possibilidade de otimizar os parâmetros P-T para lotes ou grupos de cápsulas com diferenças dimensionais. Os parâmetros otimizados na condições empregadas na tese são pressão P_1 no cilindro principal entre 103-105 MPa, corrente elétrica entre 940-970 A, considerando altura da cápsula entre 29,8 - 30,30 mm , peso entre 148,5 - 151,5 g e temperatura inicial do DAP abaixo de 50 °C;

Os melhores resultados foram obtidos a potência elétrica inicial apresentava valor entre 4350 e 4600 Watts nas condições empregadas. Isso significa que além da corrente pode ser utilizada a potência (W) no controle da temperatura. A partir dos dados dos ensaios realizados não foi possível determinar diferenças na produtividade dos processos com e sem corrente elétrica controlada. Entretanto, processos com corrente elétrica e parâmetros otimizados, atingiram produtividade de

8,1 gramas por operação ou 40,5 quilates com morfologia adequada para esta tecnologia.

De forma geral, para garantir aumento na produtividade da síntese é possível corrigir os parâmetros da síntese durante o processo ou pará-lo. A primeira solução é mais econômica, pois evita perda de material, entretanto exige mais trabalho. A outra solução nesta etapa do desenvolvimento da tecnologia nacional da produção de diamantes tem a preferência. Os parâmetros que vão indicar a necessidade de intervenção no processo são: baixo valor da aproximação das partes do DAP (ou velocidade da variação da altura da gaxeta); número de acionamentos do multiplicador de pressão depois de algum tempo; inexistência de aumento da resistência elétrica após 500 segundos de síntese. Entre estes parâmetros, o que pode ser avaliado precocemente é a distância de aproximação entre as partes do DAP.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados do trabalho desenvolvido, e visando ao aperfeiçoamento da tecnologia para obtenção dos diamantes sintéticos, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar três pontos de medição da altura crítica. Esses pontos podem ser instalados para determinar a instabilidade no paralelismo entre as partes do DAP;
- Projetar, implementar e estudar novo sistema de refrigeração para a prensa do presente trabalho ou estudar a viabilidade da redução da temperatura da água de refrigeração. O sistema de refrigeração deve garantir a temperatura inicial do DAP abaixo de 50 °C.
- Estudar e implementar programa para executar diagrama universal de manutenção de P e T, dessa forma eliminando as limitações do uso de apenas quatro diagramas pré-definidos;
- Investigar o principal motivo que causa os estouros durante a compressão da cápsula;
- Comparar qualitativamente os diamantes obtidos e relacionar os resultados com os diagramas propostos;
- Estudar e avaliar os diagramas B e C de manutenção de P e T para sinterização de materiais superduros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, A. M. M., (2001). Aplicação da simulação computacional para avaliação da temperatura durante a síntese de diamante sintético usando camadas alternadas de grafite e metal solvente/catalisador. Dissertação de mestrado. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes - RJ. Brasil, pp. 55-67.
- Bacul, V. N., Prikhna, A. I., Geragimovitch, A. V., (1973). Dependência entre a vida útil dos dispositivos de alta pressão com câmaras geometricamente iguais e seus volumes. Sinteticheskie Almazы, vol. 3, pp. 3-6.
- Bailey, M. W., Hedges, L. K., (1995). Crystal morphology identification of diamond and cBN. Industrial Diamond Review, nº 3, pp. 11-14.
- Berman, R., Simon, F. E., (1965). Physical Properties of Diamond, Clarendon Press, Oxford, pp. 371–393.
- Berman, R.; Simon, F. E., (1955). The graphite-diamond equilibrium. Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, vol. 59, pp. 333-8 CODEN: ZEAPAA; ISSN: 0372-8323.
- Bezrukov, G. N., Butuzov, V. P., Laptev, V. A., (1976). Dokl. AN USSR, v. 200, nº 5, pp.1083-1093.
- Bobrovnitchii, G. S., (1972). Dispositivos de Super Alta Pressão, Ed. Znanie. Moscou, nº 5, pp. 131 (em russo).
- Bobrovnitchii, G. S., (1984). Concerning press dynamics when instantaneous failure os scaling burr in high pressure unit face place, Anais de XI Conferência Internacional “Science and technology high pressure”, AIRAPT, Kiev, USSR, vol. 4, pp. 91-95.
- Bobrovnitchii, G. S., Carvalho, E. A., (1999). Influência da precisão do sistema “Prensa-Dispositivo de Alta pressão” nas condições de produção de materiais superduros, Anais do IV Congresso Íbero-Americano de Engenharia Mecânica CIDIM – 99, Santiago – Chile, vol. 1, pp. 153-157.
- Bobrovnitchii, G. S., Skury, A. L. D., (2000). Algumas considerações sobre a produção mundial de materiais superduros. Anais do 55º Congresso da ABM, 16 a 20 de julho de 2000, Rio de Janeiro, pp. 1522-1530.

- Bobrovnitchii, G. S., Skury, A. L. D., Ramalho, A. M., Monteiro, S. N., Vianna, W. S. (2005). Primeiros dez mil quilates de diamantes produzidos no Brasil: particularidades da tecnologia nacional desenvolvida. *Anais da Associação Brasileira de Metalurgia*. São Paulo. Brasil. ISSN 1516392x. vol. 60, pp. 2888-2896.
- Bobrovnitchii., G. S., Skury, A. L. D., Ramalho, A. M., Monteiro, S. N., (2001). Tendências do desenvolvimento das tecnologias de produção dos materiais superduros no Brasil. *Anais do 56º Congresso da ABM*. Belo Horizonte – MG, pp. 50-59.
- Borimsky, A. I., Jerebko, V. A., Kotenko, Y. V., (2003). Sistema de armazenamento de informações das transformações de fases nos materiais sob ação de APAT – parâmetros usando computador pessoal. *Coletânea de obras científicas do ISM da Academia Nacional de Ciência Kiev - Ucrânia*, ISBN 966-96209-4-5, pp. 179-184.
- Borinsky, A. I., et. al., (1998). A compressibilidade dos materiais da cápsula e gaxetas deformáveis de dispositivos de alta pressão. *J. Superhard Materials*. No. 1, pp. 54-59.
- Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Hall, T., Strong, H. M., and Wentorf, R. H., (1959). Preparation of Diamond. Chemistry Research Department, General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York, Reprinted from *Nature*, Vol. 184, pp. 1094-1098.
- Bundy F. P., (1977) Synthesis of Diamond and Superhard Materials. In: Ian L. Spain and Pac Paauwe, *High Pressure Technology – Applications and Processes*, Marcel Dekker, USA, Vol. 2, pp. 321 - 337.
- Bundy, F. P., et al., (1961). Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 35, no. 2 pp. 383-387.
- Bundy, F. P., (1995). The pressure-temperature phase and reaction diagram for carbon, *Mat. Res. Symp. Proc*, vol. 383, pp. 3-20.
- Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. K., Goncharov, A. F., (1996). The Pressure-Temperature Phase And Transformation Diagram For Carbon; Updated Through 1994. Elsevier Science Ltd Printed in Great Britain. *Pergamin Carbon*, vol. 34, no. 2, pp. 141-153.
- Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., Wentorf Jr., R. H., (1955). Man-Made Diamonds. Research Laboratory, General Electric Company, Schenectady, New York, Reprinted from *Nature*, Vol. 176. P. 51, July 9, 1955.

- Bundy, F. P., Strong, N. M. & Wentorf, R. N., (1973). Methods and mechanisms of Synthetic Diamond Growth, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 10, pp. 213-263.
- Butlylenko, A. K., Ignatieva, I. lu., (1977). A influência da pressão até 60 kbar sobre o diagrama de fusão do sistema Mn-Ni-C. *DAN USSR. Série A*, no. 2, 00. 168-171. (em Russo)
- Cannon, P., Conlin, E. T., (1974). Formation of diamond. *The Journal of Physical Chemistry*, n. 14, pp. 2158-2163.
- Chen, L., (2005). Relationship between recrystallized graphite and diamond nucleation during diamond synthesis. Zhengzhou Research Institute for Abrasives and Grinding, Zhengzhou 450013, China ISSN: 1006-852X.
- Chipkov, N. N., Cheviakov, V. P., Dymov B. K. & Budnenkov, I. A., (1979). Estudo da síntese de diamantes a partir de estruturas carbonáceas variáveis, *Almazy e Svekhtverdye Materialy*. Moscou, nº 3, pp. 1-3 (em russo).
- Decker, D. L., Bassett, W. A., Hall, H. T., & Barnett, J. D., (1972). High-pressure calibration: A critical review, *Brigham Young University*, vol. 1, nº 3, pp. 29-36.
- D'Evelyn, M. P., (2001). *Industrial Diamond - Technical Information Series*. GE Superabrasives Report Number LFN 2001-17, pp. 3.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral, (2003). *Sumário Mineral. Economia Mineral. Estatística Mineral – Brasil*. Brasília. Ed. Departamento de Produção Mineral, ed. ISSN 0101 2053, CDU 338.622(81) "1995" (058), CDD 338.2998105, pp 60-61.
- Fedoseev, D. V., et al, (1979). Polycrystalline superhard material and method of production. United States Patent 4,148,964.
- Fedoseev, D. V., Tolmatchev, Yu. N., (1979). A teoria da cristalização de diamantes na sua região de estabilidade termodinâmica. *Jornal de Química-Física.*, v. 53, nº 2, pp.519-521. (em Russo)
- Fukunaga, O., Akaish, M., Endo, T., Yamaoka, S., (1976). *Journal High Pressure. Soc. Japan*, vol. 14 (2), pp. 91–96.
- Fukunaga, O., Ko, Y. S., Konoue, M., Ohashi, N., Tsurumi, T., (1999). Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond

- synthesis. Tokyo Institute of Technology, Japan. *Diamond and Related Materials*, vol. 8, pp. 2036–2042.
- Gerasimovitch, A. V., Borimsky, A. I., et. al., (1998). Estudo das propriedades físico-mecânicas da pirofilita sob altas pressões. *J. Superhard Materials*. No. 5, pp. 10-14.
 - Glagovsky, B. A., et. al, (1981). Measurement of high T e P in industrial synthesis of super hard materials. *International Seminary Superhard Materials*, Kiev, v. 1, pp. 31-32.
 - Glagovsky, V. A., Lysanov, V. S. & Jashin, V. A., (1989). Industrial synthesis automatic control of superhard materials with the use of mathematical synthesis models. Em *High pressure science and technology proceedings, XI AIRPART International Conference*, Kiev, pp. 67-70.
 - Gschneidner, J., Hepworth, M. T. & Parlee, N. A. D., (1964). *Metallurgy at High Pressures and High Temperatures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, E.U.A., Cap. 4, pp. 144 – 179.
 - Hall, H. T. (1976), *High Pressure Techniques*. In: Hall H. T., *High Pressure Technology, USA*, Chapter II, pp. 1 – 33.
 - Ivakhnenko, S. A., (1989). Estudo das ligas nos sistemas Ni-Mn-C e Cu-Mn-C por análise térmica da diferencial em altas pressões. *Novosibirsk*, pp. 66.
 - Jornada, J. A. H., (1987). *Boletim informativo SBF*, Março de 1987, p. 46-49.
 - Kanda, H., Akaishi, M., Yamaoka, S., (1994). New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett*, vol 65, nº 6, pp. 784-786.
 - Kanneman R. E., Strong H. M., (1966). Pressure dependence of the thermocouples, *J. Appl. Phys*, vol.37, no 2, pp. 212-214.
 - Kennedy, C. S., Kennedy, G. C., (1976). *Journal Geophysical, Res.*, vol. 81, pp. 2467–2470.
 - Kindlein, J. W, (1999). Obtenção e caracterização de pó de diamante sintético por altas pressões, Tese de doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Rio Grande do Sul – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul., pp. 78 –89.
 - Kindlein, W. J., Balzaretti, N. M., Jornada, J. A. H., (1996). Obtenção e caracterização de diamantes sintéticos monocristalinos de alta qualidade por altas pressões. 51º Congresso Anual da ABM, nº 5, pp. 339-346, Porto Alegre – RS.

- Kindlein, W. J., Casanova, C. A. M., Thum, R. L. & Jornada, J. A. H., (1995). Calibração de temperatura sob alta pressão em câmara para síntese de materiais superduros, Anais do 12º CBCIMAT, Águas de Lindóia – SP, pp. 1121-1124.
- Kocherzhinski, Y. A., Kulik, O. G., (1996). Equilibrium phase diagrams and manufacture of synthetic diamond. Powder metallurgy and metal ceramics. 35:(7-8), pp. 470-483.
- Kocherzhinsky, Y. A., Kulink, O. G., Turkevich, V. Z., (1993). Phase equilibrium in the Fe-Ni-C and Fe-Co-C system under high temperature and high pressure. High-Tem.-High Press. Vol. 25, pp. 113-116.
- Korolev, D. F., Agapova, T. A., (1976). Algumas particularidades do mecanismo da transformação do grafite em diamante. Síntese e estudos dos minerais, Nedra, Moscou, pp. 36-40. (em Russo)
- Leikin, F. I., Zagorsky, N. G., et. al., (1980). Sistema de ação rápida para calibração do DAP. Coletânea de VNIASH, In. Novos alcances de produção e aplicação dos MSD. Leningrad, pp. 47-53. (em Russo)
- Leipunskii, O. I., (1939). Sobre os diamantes artificiais., J. Uspekhi Khimii, vol. 8, pp. 1519. (em Russo)
- Levitas, V. I., Idesman, A. V., Leshchuk, A. A. & Polotnyak, S. B., (1989). Numerical Modeling of Thermomechanical Processes in High Pressure Apparatus Applied to Superhard Materials Synthesis., Institute for Superhard Materials, UkrSSR Academy of Sciences, Kiev, USSR, pp. 38 – 40. (em Russo)
- Litvin, Iu A., (1968). Sobre o mecanismo da formação do diamante nos sistemas do metal carbono. J. Neorgan Mat., v. 4, nº 2, pp. 175-181. (em Russo)
- Lsukrue, A. C., (1965). Técnica de estudos físico-químicos sob altas pressões. Ed. Química, Moscou,. p.415.
- Mantel, C. L., (1968). Carbon and graphite. Handbook, Interscience Publishers, USA, pp. 670-690.
- Muncke, G., (1979). Physics of diamond growth. In: Properties of diamond. Ed. By J. F. Field. London, Ac. Press, pp.473-497.
- Norton, M. D., Peterson, G. R., (1978). Nucleation and Growth of Diamond. Journal HTHP, v. 10, nº 4, pp. 399-406.

- Novikov, N. V., (1986). Superhard Materials Synthesis. Ed. by N.V. Novikov. Naukova Dumka, Kiev, v. 1, pp. 37-85. (em Russo)
- Novikov, N. V., (1999). New Tendens in High Pressure Synthesis. Diamond and Rel. Materials, v. 8, n 8-9, p. 1427-1432.
- Novikov, N. V., Gerasimovitch, A. V., (1983). Estudo das gaxetas deformáveis do dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade. J. Superhard Materials. N. 4, p. 3-5.
- Novikov, N. V., Gerasimovitch, A. V., (1988). Estudo da deformação da gaxeta dos dispositivos de alta pressão tipo bigorna com concavidade. J. Superhard Materials, n. 4, pp. 3-5.
- Novikov, N. V., Levitas, V. I., et. al, (1983). Modelagem do campo elétrico, da temperatura e termotensões em DAP pelo modelo de elementos finitos. Journal Superhard Materials, n. 3, pp. 3-8.
- Perlin, P. I., (1973). J. of Applications Mechanical and Physical., vol. 3, pp. 188.
- Pink, R. L., (1987). Modelo para comando em processos de aquecimento do volume de reação da célula de alta pressão., Em Tratamento de materiais por altas pressões. Ed. IPM, Kiev, pp. 132-137 (em russo).
- Potemkin, A. A., Poliakov, V. P., (1998). The evolution of pressure during diamond synthesis in a high pressure apparatus, High Pressure Sci. Technol. vol. 7, pp. 1004-1006.
- Prikhna, A. I. and Borimsky, A. I., (1974). High temperature-high pressure apparatus for growing diamond monocrystals. Institute for Superhard Materials of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, U.S.S.R. Journal of Crystal Growth, vol. 26, Issue 1, pp. 129-132.
- Prikhna, A. I., Maslenko, I. S., (1978). As particularidades da medição das pressões e temperaturas nos dispositivos de alta pressão. Experimentos e técnicas de altas pressões em gás e corpo sólido., Ed. Nauka, Moscou, pp. 189-192 (em russo).
- Prikhna, A. I., Maslenko, I. S., Miasnikov, E. P., (1975). Distribuição da pressão na câmara de alta pressão do tipo bigorna com concavidade. Sinteticheskie almazy, nº 6, pp. 5-11. (em Russo)

- Putyatin, F. F., Davidov, V. E., Nesterenko, S. N., (1992). High temperature interaction in the Fe-Al-C system at 6,0 GPa. *J. Alloy and Components*. Vol. 1/2, pp. 165-170.
- Ramalho, A. M., (1998). A influência da construção e dos materiais sobre o estado de tensão do cintamento dos dispositivos de alta pressão do tipo bigorna, usados na produção dos materiais superduros. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Campos dos Goytacazes – RJ. Brasil, pp. 64-74.
- Ramalho, A. M., (2003). Elaboração da metodologia e tecnologia de seleção de materiais e fabricação das cápsulas deformáveis utilizadas nos processos de síntese e sinterização dos materiais superduros. Tese de doutorado da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Campos dos Goytacazes – RJ. Brasil
- Rossini, F. D., Jessup, R. S., (1938). *Journal Research. Natural. Bur. Stand.* vol. 21, pp. 491.
- Samoylovitch, M. I., Sanjerlinskii, N. G., (1987). As particularidades da transição direta do grafite em diamante e a cristalização da diamante de solução supersaturada do carbono. In: *Síntese dos minerais*. Ed. Nedra, Moscou, vol. 1, pp. 301-316.
- Shalimov, M. A., Kalashnikov, I. A., Nikolhskaia, I. V., Chipkov, N. N., Cheviakov, V. P. & Chumnin, V. M., (1977). Síntese dos diamantes utilizando o carbono grafitizado que passou por tratamento térmico, *USSR*, vol. 2, pp. 1-3 (em russo).
- Shipilo, V. B., (1978). Os pontos de calibração de pressão com meio sólido de transformação para dispositivos de alta pressão., *Experimentos e técnicas de altas pressões em gás e corpo sólido.*, Ed. Nauka, Moscou, pp. 201-203, (em russo).
- Shipilo, V. B., et. al., (2003). Crystallization diamond at various temperature and studies of their imperfect structure. *Journal Superhard Materials*, n. 4, pp. 46-56.
- Shuda, Z., (1986). Some phenomena and analyses in growing diamond. *Journal Crystal Growth*, nº 79, pp. 542.
- Shulzhenko, A. A., (1978). A influência das transformações de fase no material da cápsula sob condições de síntese. *J. Diamante Sintético*. Vol. 3 ,pp. 19-21. (em Russo)
- Shulzhenko, A. I., (1977). Estudo da mudança da pressão nas condições da síntese de materiais superduros. Em: *Influência da alta pressão sobre os materiais*, Ed. Academia das Ciências da USSR, pp. 113 (em russo).

- Siging, W., Haibo, L., Fukang, M., Yufeng, I., (1996). Heterogeneous nucleation of diamond under static pressure and high temperature. *Journal Crystal Growth*, nº 162, pp. 69.
- Skury, A. L. D., (2001). Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração do procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C. Tese de doutorado da Universidade Estadual do Norte Fluminense CCT-LAMAV-SMSD.
- Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., (2000a). Avaliação do crescimento dos cristais de diamante sintético a partir de complexos carbônicos. *Anais do 55º Congresso Anual da ABM 2000*. Rio de Janeiro, Brasil. pp. 1589 – 1596.
- Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., (2000b). Study of the relationship between the morphological composition and the strength to compression of the grains of the synthetic diamond. *International Technical Conference on Diamond 2000*. Vancouver, Canada, pp.1 - 10
- Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N., (2001). Influence of the graphitization process in the synthesis of diamond from a C-Ni-Mn system. *Sverkhtverdye Materialy (Ukraine)*. Vol. 5, pp. 3-8. Sept.-Oct. 2001
- Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N., (2004). Experimental design methodology applied to study a diamond purification process. *Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos. Rio de Janeiro, Diamond & Related Materials*, no. 13, pp.1638-1644.
- Spain, J. L., (1977). Ultra High Pressure Apparatus and Technology. In: *Equipment design, materials and properties*. Ed. By J. L. Spain, J. Pauer, N. J. Decker. *High Pressure Technology*, vol. 1, pp. 395-423.
- Strong, H. M., (1961). High temperature methods at high pressure, *General Electric Reserch Laboratory*, pp. 93-117.
- Strong, H. M., Bundy, F. P., (1971). Accurate Characterization of the High-Pressure Environment, *NBS Special Pub.*, ed. E.L. Lloyd, vol. 326, pp. 283–290.
- Strong, H. M., Chrenko, R. M.,(1971). Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *J. Phys. Chem.* 75(12). pp 1838 - 1843.
- Strong, H. M., Hanneman, R. E., (1967). *Journal Chemical Physical.*, vol. 46, pp. 3668.

- Turkevich, V. Z., Kulik, O. G., (1995). High pressure influence of the phase diagram construction of 3-d transition metals with carbon system. *High Pressure Res.*, vol. 179, n° 14, pp. 175-180.
- Turkevich, V.Z., Kulik, O.G.,(1995). High pressure influence on the phase diagram construction of 3-D transition metals with carbon systems. Academy of Sciences of the Ukraine, Kiev, Ukraine. Published Gordon & Breach Science Pub Inc, Newark, NJ, United States, vol. 14, Issue 1-3, pp 175-180
- Venkateswaran, C., Anbukumaran K., Jaya V. N., Natarajan S., (1996). Design and performance of a belt-type high pressure, high temperature apparatus, Department of Physics, Anna university, Madras 600025, India.
- Vereschagin, L. F., (1982). Collected papers. Synthetic diamonds and hydro extrusion. Moscow, Ed. Nauka, pp. 328-30 (em russo).
- Vereschagin, L. F., Bakul, V. N., et. al., (1974). Apparatus for developing high pressure and high temperature. Patent of GB, 1360281, ICL B30B 11/32.
- Vianna, W. S., (2001). Estudo da influência da variação dos parâmetros elétricos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes em pó. Dissertação de mestrado. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes - RJ. Brasil, pp. 63-109.
- Vianna, W. S., Bobrovnitchii, G. S (2005a). Metodologia para medição da temperatura nos dispositivos de alta pressão com grande volume usados na síntese dos diamantes. *Anais do 60º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia*, São Paulo, v. 60, pp. 3078-3087.
- Vianna, W. S., Bobrovnitvhii, G. S., Skury, A. L. D., Neves, S. N., (2005b). Procedimento para detectar eletro erosão das bigornas do dispositivo de alta pressão durante a síntese de diamantes. *Anais do II Congresso Brasileiro de Carbono. Carbono 2005*, pp. 246 – 250, Rio de Janeiro.
- Vinogradov, S. A., (1987). Algumas particularidades da deformação plástica da cápsula deformável do dispositivo de alta pressão tipo bigorna com concavidade. In: *Tratamento de materiais nas altas pressões*. Ed. IPM, Kiev, p 138-142. (em Russo)
- Wakatsuki, M., (1998). Fomation and Groyth of Diamond – For Understanding and Better Control of The Process. Institute os Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Japan. *Rev. High Pressure Science Technology.*, vol 7, pp. 951-956.

- Wakatsuki, M., Li, W., Gohda, Y., Ding, L., (1996b). *Diamond and Related Materials*, vol. 5, pp. 56.
- Wakatsuki, M., Li, W., Jia, X., (1996a). *Proc. 15th AIRAPT Conference*, pp. 11.
- Wakatsuki, M., Takano, K. J., (1997). *High Pressure Research in Mineral Physics*, ed. By Manghnani M. H. and Syono Y. TERRAPUB, Tokyo, vol. 203.
- Wang, Y. Takanabe, R., Kagi, H., Takano, K. J., Wakatsuki, M., (1994). *Advances in New Diamond Science and Technology*, ed. By Saito, MY, Tokyo, vol. 521.
- Wendlake, R. J., (1979). *Technology of diamond growth*. In: *the properties of diamonds*. Ed. J. E. Field, pp. 515-525.
- Yazu, S., Tsuji, K., Yoshida, A., (1985). *Method of synthesizing diamond*. Us Patent 4, 632, 817.