

ESTUDO EXPLORATÓRIO DA SÍNTESE DE DIAMANTES VIA *SPARK*  
*PLASMA SINTERING* (SPS)

**RAFAEL DELORENCE LUGON**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2018

ESTUDO EXPLORATÓRIO DA SÍNTESE DE DIAMANTES VIA *SPARK  
PLASMA SINTERING (SPS)*

**RAFAEL DELORENCE LUGON**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Márcia Giardinieri de Azevedo

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO – 2018

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**43/2018**

Lugon, Rafael Delorence

Estudo exploratório da síntese de diamantes via *Spark Plasma Sintering (SPS)* /  
Rafael Delorence Lugon. – Campos dos Goytacazes, 2018.  
xv, 107 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência  
e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes,  
2018.

Orientador: Márcia Giardinieri de Azevedo.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 102-107.

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

CDD 666.88

ESTUDO EXPLORATÓRIO DA SÍNTESE DE DIAMANTES VIA *SPARK  
PLASMA SINTERING (SPS)*

**RAFAEL DELORENCE LUGON**

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

Aprovado em 27 de fevereiro de 2018

Comissão Examinadora:

---

Prof. Michel Picanço de Oliveira (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UFES

---

Prof.<sup>a</sup> Rosane da Silva Toledo Manhães (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF

---

Prof.<sup>a</sup> Shirlene Chagas (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UNIFLU

---

Prof.<sup>a</sup> Márcia Giardinieri de Azevedo (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) - UENF  
(Orientadora)

**“A diamond is a chunk of coal that did well under pressure”**  
(Henry Kissinger).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo!

À minha orientadora Márcia Giardinieri de Azevedo, por todos os ensinamentos transmitidos e pelos momentos de descontração, o que tornou esse período construtivo e agradável.

À minha família, meu porto seguro.

Ao corpo técnico, pela imprescindível ajuda nos processos de síntese e nas caracterizações.

À aluna de iniciação científica, Nathalia Carvalho Moreira, pela ajuda em diversas etapas dessa pesquisa.

Ao LENEP, pela realização das difrações de Raios X.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, localizado no Instituto Militar de Engenharia, pelas micrografias e pelas análises de EDS obtidas.

A todos os professores e funcionários do LAMAV/UENF.

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

Finalmente, agradeço a todos que, direta e indiretamente, foram fundamentais para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XV</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Justificativas .....	2
1.2 Objetivos .....	2
1.2.1 Objetivo geral .....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 O elemento carbono.....	4
2.2 Hibridização do carbono.....	5
2.2.1 Orbitais do carbono no estado fundamental.....	5
2.2.2 O orbital do carbono híbrido $sp^3$ e a ligação $sp^3$ .....	6
2.2.3 O orbital trigonal $sp^2$ e a ligação $sp^2$ .....	10
2.2.4 O orbital diagonal $sp$ e a ligação $sp$ .....	13
2.3 Alótropos do carbono .....	15
2.3.1 Grafite.....	16
2.3.2 Diamante .....	19
2.3.3 Fullerenos .....	21
2.3.4 Nanotubos de carbono .....	23
2.4 Os métodos de síntese de diamante.....	24
2.4.1 Diagrama de fases e reações do carbono.....	25
2.4.2 Síntese de diamantes via Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT).....	27

2.4.2.1	Síntese direta .....	28
2.4.2.2	Síntese catalítica .....	29
2.4.2.3	Mecanismo de síntese via APAT .....	30
2.4.2.4	Nucleação e crescimento do diamante em condições APAT com a utilização de catalisadores/solventes .....	31
2.4.2.5	Características dos dispositivos de Alta Pressão e Alta Temperatura....	32
2.4.2.6	Síntese de diamante usando a técnica APAT na UENF.....	34
2.4.3	A técnica <i>Spark Plasma Sintering</i> .....	38
2.4.3.1	Configuração e processo da SPS.....	40
2.4.3.2	Princípios e mecanismos do processo SPS .....	41
2.4.3.3	Síntese de diamante usando a técnica SPS .....	43
2.4.3.4	Mecanismo de síntese via SPS.....	56
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>		<b>58</b>
3.1	Etapas da pesquisa .....	58
3.2	Equipamentos utilizados.....	58
3.3	Descrição da matéria-prima inicial .....	59
3.4	Preparo da mistura dos pós .....	60
3.4.1	Grafite espectral com liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub> .....	60
3.4.2	Grafite Unicarbo 100 com liga Mn <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> .....	61
3.5	Síntese do diamante via SPS.....	62
3.6	Ataque superficial das pastilhas .....	67
3.7	Caracterização das pastilhas produzidas .....	68
3.7.1	Microscopia Confocal a laser .....	68
3.7.2	Difração de Raios X.....	69
3.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS) .....	69

<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>71</b>
4.1 Pastilhas obtidas após o procedimento SPS.....	71
4.2 Caracterização das matérias-primas iniciais .....	72
4.3 Comportamento dos parâmetros durante o processo de síntese.....	79
4.4 Avaliação das regiões fraturadas das pastilhas .....	82
4.5 Difração de Raios X.....	89
4.6 Ataque superficial por solução de ácidos .....	93
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>102</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Esquema da estrutura eletrônica do átomo de carbono em seu estado fundamental.....	5
Figura 2.2 -	Representação esquemática dos orbitais “s” e “p” .....	6
Figura 2.3 -	Hibridização $sp^3$ do carbono.....	7
Figura 2.4 -	Representação gráfica dos orbitais hibridizados em seus respectivos eixos (os lóbulos negativos foram omitidos).....	8
Figura 2.5 -	Ligação covalente entre dois orbitais $sp^3$ .....	9
Figura 2.6 -	Representação tridimensional da ligação covalente $sp^3$ (estrutura do diamante). As regiões sombreadas são regiões com elevada probabilidade eletrônica onde ocorre a ligação covalente.....	9
Figura 2.7 -	Hibridização $sp^2$ do carbono.....	11
Figura 2.8 -	Seção planar do orbital híbrido $sp^2$ do átomo de carbono.....	12
Figura 2.9 -	Estrutura tridimensional do grafite (a) e o esquema da estrutura híbrida $sp^2$ do grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres (acima e abaixo do plano dos orbitais sigma) (b).....	13
Figura 2.10 -	Hibridização $sp$ do carbono .....	14
Figura 2.11 -	Formação da ligação sigma $sp$ .....	14
Figura 2.12 -	O grafeno é um material de construção 2D para materiais carbonáceos de outras dimensões como: Fullerenos (0D) (a), Nanotubos (1D) (b) e grafite (3D) (c).....	16
Figura 2.13 -	Estrutura cristalina do grafite mostrando a sequência de empilhamento ABAB e a cela unitária.....	17
Figura 2.14 -	Esquema do cristal de grafite hexagonal e romboédrico. A visão é perpendicular ao plano basal.....	18
Figura 2.15 -	Arranjo atômico dos diamantes cúbico (3C) e hexagonal (2H).....	20
Figura 2.16 -	Índices de alguns planos cristalográficos simples em um cristal cúbico.....	21
Figura 2.17 -	Esquema da molécula $C_{60}$ .....	22

Figura 2.18 -	Esquema da estrutura hexagonal da folha de grafeno. Os SWNTs podem ser formados dobrando a folha ao longo dos vetores de rede. Os dois vetores bases $a_1$ e $a_2$ são mostrados. Dobrando os vetores (8,8), (8,0) e (10,-2) formam as estruturas tubulares <i>armchair</i> (b), <i>zigzag</i> (c) e <i>quiral</i> (d), respectivamente.....	24
Figura 2.19 -	Diagrama de equilíbrio de fases do Carbono.....	26
Figura 2.20 -	Diagrama de fases do carbono incluindo diversas metodologias de síntese de diamante.....	27
Figura 2.21 -	Dispositivos de alta pressão: Belt (a), Bigorna com concavidade (b) e Multipistões (c).....	32
Figura 2.22 -	Morfologia dos cristais sintetizados por Skury, sob pressão de 4,5 GPa e temperatura de 1400°C.....	36
Figura 2.23 -	Morfologia dos cristais sintetizados por: Silva (a), Rodrigues (b) e Sá (c), sem adição de dopantes.....	37
Figura 2.24 -	Morfologia dos cristais sintetizados com adição de 1% de zinco (a), 3% de ferro (b) e 3% de zinco (c).....	38
Figura 2.25 -	Caminho de transferência de material durante a sinterização.....	38
Figura 2.26 -	Dissipação de energia em escala microscópica.....	39
Figura 2.27 -	Configuração do sistema SPS e da câmara de vácuo.....	40
Figura 2.28 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra de nanotubos de carbono sinterizada a 1500°C, sob pressão de 80 MPa, mostrando um grande cristal de diamante.....	44
Figura 2.29 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1200°C (a-b), exibindo o processo de crescimento do diamante.....	45
Figura 2.30 -	Microscopia eletrônica de varredura das amostras de nanotubos/FeNi sinterizadas a 1200°C e 9,55 MPa, em vácuo (a,b) e com gás Ar (c-f).....	47
Figura 2.31 -	Microscopia eletrônica de varredura da amostra de C60, sinterizada a 1300°C, sob pressão de 50 MPa, mostrando um cristal de diamante com formato hexaédrico.....	49

Figura 2.32 -	Microscopia eletrônica de varredura das amostras de grafite a 1300°C, sob pressão de 50 MPa com Ni (a), AlCuFe (b), MnNi (c) e MnNiFe (d) exibindo diferentes diamantes.....	50
Figura 2.33 -	Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1300°C (a) e 1400°C (b) mostrando os cristais de diamantes sintetizados.....	51
Figura 3.1 -	Matérias-primas iniciais utilizadas: grafite espectral com liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub> (a), grafite Unicarbo 100 (b) e cavacos da liga Mn <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> (c).....	60
Figura 3.2 -	Grafite espectral com liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub> após 24 horas de moagem.....	61
Figura 3.3 -	Resultado final após a moagem do grafite Unicarbo 100 (a) e da liga Mn <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub> (b).....	62
Figura 3.4 -	Equipamento <i>Spark Plasma Sintering</i> (LAMAV/UENF).....	63
Figura 3.5 -	Dimensões da matriz e do pistão de grafite densificado utilizados no processo de síntese (a) e esquema de revestimento com a folha de grafite (b).....	64
Figura 3.6 -	Montagem do conjunto matriz/pistões/mistura e matriz/espaçadores.....	66
Figura 3.7 -	Microscópio Confocal a laser (LAMAV/UENF).....	68
Figura 3.8 -	Difratômetro de raios X (LENEP/UENF).....	69
Figura 3.9 -	Microscópio eletrônico de varredura (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão – IME).....	70
Figura 4.1 -	Pastilha produzida após processo de síntese via SPS.....	72
Figura 4.2 -	Micrografia eletrônica de varredura do grafite espectral com liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub> antes da moagem, com aumento de 300x (a) e 1000x (b).....	72
Figura 4.3 -	Micrografia eletrônica de varredura do grafite espectral com liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub> após moagem. Visão geral da mistura em pó (300x) (a), ênfase na partícula de liga (1000x) (b) e ênfase no grafite (5000x) (c).....	73
Figura 4.4 -	Micrografia eletrônica de varredura do grafite Unicarbo 100 sem a adição da liga, antes da moagem (Aumento de 300x).....	74

Figura 4.5 -	Micrografia eletrônica de varredura dos cavacos da liga $Mn_{60}Ni_{40}$ . Aumento de 150x (a), 1000x (b) e 2000x (c).....	74
Figura 4.6 -	Micrografia eletrônica de varredura do grafite Unicarbo 100 com liga após a moagem. Aumento de 300x (a) e 1000x (b).....	75
Figura 4.7 -	Difratograma da mistura grafite espectral com liga $Mn_{48}Ni_{52}$ após a moagem.....	76
Figura 4.8 -	Difratograma do grafite Unicarbo 100 sem liga, após moagem....	76
Figura 4.9 -	Análise EDS da mistura grafite espectral com liga $Mn_{48}Ni_{52}$ antes (a) e após a moagem (b).....	77
Figura 4.10 -	Análise EDS do grafite Unicarbo 100 (a), do cavaco da liga $Mn_{60}Ni_{40}$ antes da moagem (b) e da mistura grafite Unicarbo 100 com liga $Mn_{60}Ni_{40}$ após a moagem(c).....	78
Figura 4.11 -	Comportamento dos principais parâmetros durante o processo SPS usando grafite espectral com liga $Mn_{48}Ni_{52}$ .....	80
Figura 4.12 -	Comportamento dos principais parâmetros durante o processo SPS usando grafite Unicarbo 100 com liga $Mn_{60}Ni_{40}$ .....	81
Figura 4.13 -	Cristais identificados na amostra $A_{1100}$ (aumento de 2136x).....	82
Figura 4.14 -	Cristal identificado na amostra $A_{1200}$ (aumento de 2136x).....	83
Figura 4.15 -	Cristal identificado na amostra $A_{1300}$ (aumento de 2136x).....	83
Figura 4.16 -	Cristal identificado na amostra $A_{1400}$ (aumento de 2136x).....	84
Figura 4.17 -	Cristal identificado na amostra $A_{1500}$ (aumento de 2136x).....	84
Figura 4.18 -	Cristais identificados na amostra $D_{1100}$ (aumento de 2136x).....	85
Figura 4.19 -	Cristal identificado na amostra $D_{1200}$ (aumento de 2136x).....	85
Figura 4.20 -	Cristais identificados na amostra $D_{1300}$ (aumento de 2136x).....	86
Figura 4.21 -	Cristal identificado na amostra $D_{1400}$ (aumento de 2136x).....	86
Figura 4.22 -	Cristal identificado na amostra $D_{1500}$ (aumento de 2136x).....	87
Figura 4.23 -	Identificação de grupos de cristais de diamantes em regiões periféricas da pastilha $A_{1400}$ (Ampliação de 1075x).....	88
Figura 4.24 -	Cristais identificados a partir da Micrografia eletrônica de varredura da Amostra $A_{1500}$ . Aumento de 300x (a) e 1000x (b)....	88
Figura 4.25 -	Cristal identificado a partir da Micrografia eletrônica de varredura da Amostra $D_{1500}$ . Aumento de 1000x (a) e 5000x (b)..	89

Figura 4.26 -	Comparação dos difratogramas das amostras sinterizadas a partir do grafite espectral com liga $Mn_{48}Ni_{52}$ .....	90
Figura 4.27 -	Comparação dos difratogramas das amostras sinterizadas a partir do grafite Unicarbo 100 com liga $Mn_{60}Ni_{40}$ .....	92
Figura 4.28 -	Cristal identificado pela Micrografia eletrônica de varredura da amostra $A_{1100}$ , após ataque superficial. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b).....	93
Figura 4.29 -	Cristais identificados a partir da Micrografia Confocal a laser da amostra $A_{1200}$ , após ataque superficial. Aumento de 1075x (a) e 2136x (b-d).....	94
Figura 4.30 -	Cristais identificados a partir da Micrografia eletrônica de varredura da amostra $A_{1200}$ , após ataque superficial. Aumento de 300x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 6000x (d).....	95
Figura 4.31 -	Cristais identificados na amostra $A_{1300}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).....	96
Figura 4.32 -	Cristais identificados na amostra $A_{1400}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).....	96
Figura 4.33 -	Cristais identificados na amostra $A_{1500}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).....	97
Figura 4.34 -	Cristais identificados na amostra $D_{1200}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).....	97
Figura 4.35 -	Cristais identificados na amostra $D_{1300}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).....	98

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Energia e comprimentos de ligação de alguns elementos com o carbono.....	10
Tabela 2.2	Catalisadores utilizados na síntese de diamantes.....	30
Tabela 2.3	Resumo dos materiais e parâmetros utilizados na síntese de diamante usando a técnica SPS.....	55
Tabela 3.1	Parâmetros do grafite Unimetal 100.....	60
Tabela 3.2	Análise dos constituintes da liga $Mn_{60}Ni_{40}$ .....	60
Tabela 3.3	Sequência de cálculos para obtenção das massas de cada pastilha.....	65
Tabela 4.1	Resumo dos principais parâmetros do processo de síntese.....	71

## RESUMO

### Estudo exploratório da síntese de diamantes via *Spark Plasma Sintering* (SPS)

RAFAEL DELORENCE LUGON

Fevereiro de 2018

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Márcia Giardinieri de Azevedo**

Os materiais superduros ocupam uma posição estratégica no mercado mundial, especialmente o diamante sintético, devido a sua vasta aplicabilidade na indústria moderna. Ele é usado na confecção de ferramentas abrasivas e de corte, além de possuir características mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas excepcionais. Atualmente, diamantes sintéticos são produzidos por diversos processos, destacando o método de alta pressão e alta temperatura, que permite obter um material com diferentes características. A proposta deste trabalho foi estudar uma técnica alternativa de síntese de diamante: a *Spark Plasma Sintering* (SPS). Inicialmente, a SPS é um método usado na sinterização de material em pó, porém foi aplicado na sintetização do diamante. Ele utiliza pressões uniaxiais baixas (menores que 100 MPa) e corrente elétrica direta pulsada (*ON-OFF*). Para esse trabalho, foi montado dois sistemas para análise, com grafite de diferentes origens (nacional e ucraniana) e liga metálica constituída pelos elementos manganês e níquel, em diferentes proporções em peso ( $Mn_{48}Ni_{52}$  e  $Mn_{60}Ni_{40}$ ). O procedimento ocorreu sob pressão uniaxial de 50 MPa e temperaturas variando no intervalo entre 1100-1500°C. O tempo de permanência na temperatura desejada foi de 20 minutos e todo o processo ocorreu a “vácuo”. Os resultados mostraram que houve a síntese de cristais de diamante nos dois sistemas analisados, com granulometria média de 20  $\mu m$ . A partir das análises feitas por Microscopia Confocal a laser e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram observados cristais facetados, com morfologia octaédrica, e não facetados. O maior grau de transformação foi observado na mistura de grafite espectral (de origem ucraniana) com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$ , nas temperaturas de 1400 e 1500°C, através dos ensaios de difração de Raios X.

**Palavras-chaves:** Diamante. Síntese. Baixa pressão. SPS.

## ABSTRACT

### Exploratory study of the synthesis of diamonds via Spark Plasma Sintering (SPS)

RAFAEL DELORENCE LUGON

February, 2018

**Advisor: Prof<sup>a</sup>. Márcia Giardinieri de Azevedo**

The superhard materials occupy a strategic position in the world market, especially the synthetic diamond, due to its powerful application in the modern industry. It is used in the manufacture of abrasive and cutting tools, as well as having exceptional mechanical, electrical, optical and thermal characteristics. Every day, the process of high pressure and high temperature, which allows to obtain a material with several characteristics. The proposal of this work was to study an alternative technique of diamond synthesis: Spark Plasma Sintering (SPS). Initially, a SPS is a method used in the sintering of powdered material, but it was applied in diamond synthesis. It uses low uniaxial pressures (MPa) and direct electric current pulsed (ON-OFF). For this work, a series of studies were carried out with graphite from different origins (national and Ukrainian) and alloy consisting for the elements manganese and nickel, in different proportions by weight ( $Mn_{48}Ni_{52}$  and  $Mn_{60}Ni_{40}$ ). The procedure was run under 50 MPa uniaxial pressure and temperatures ranging in the range of 1100-1500 °C. The residence time at the temperature was 20 minutes and the entire process occurred in a vacuum. The results of this research were a synthesis of diamond crystals in both file systems, with a mean grain size of 20  $\mu m$ . From the databases by Confocal Microscopy and Laser Scanning Electron Microscopy (SEM), faceted crystals with octahedral morphology were observed, and not faceted too. The highest degree of transformation was observed in the mixture of spectral graphite (of Ukrainian origin) with the  $Mn_{48}Ni_{52}$ , at temperatures of 1400 and 1500 °C, through X-ray diffraction tests.

**Keywords:** Diamond. Synthesis. Low pressure. SPS.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O diamante sintético apresenta um conjunto de propriedades muito interessante, semelhante (e, em alguns casos, superior) ao diamante natural. Isso o torna eficiente em diversas aplicações na indústria moderna, em diversos ramos como o da eletrônica, ótica, civil, petróleo e gás, etc. Dentre suas características, destaca-se sua extrema dureza, elevada rigidez e resistência à abrasão, grande condutividade térmica, que podem ser aplicadas na confecção de ferramentas de corte e usinagem, brocas de perfuração de poços de petróleo, entre outros. Diante disso, o diamante se tornou uma peça fundamental para o desenvolvimento tecnológico de um país. Segundo dados do SCPK (Sistema de Certificação do Processo de Kimberly), gerenciados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2013, o Brasil importou 24.048,80 quilates de diamante bruto, o que corresponde a um valor de US\$ 128.708,70. Isso significa um aumento de 44,01% na quantidade, em quilates, e de 24,38% no valor total importado em relação ao ano de 2012. Em 2013, 100% das importações de diamantes foram do tipo industrial. Conforme registros da CICEX (Centro de Informações de Comércio Exterior), a indústria consome diamante industrial natural, sintéticos e pós, sendo os dois últimos citados, importados. Especula-se que 80% dos diamantes são usados na indústria (DANESE; CARLOTTO, 2008; MEDEIROS; COSTA, 2014; OLIVEIRA, 2004; SKURY, 2001).

O desenvolvimento e aprimoramento de técnicas a fim de sintetizar diamantes, com propriedades específicas e custos mais baixos, vêm sendo estimulados nas últimas décadas. A primeira síntese foi realizada em 1953, quando cientistas da ASEA, da Suécia, sintetizaram diamantes sob condições de alta pressão e alta temperatura (APAT) (pressão de 7,5 GPa e temperatura de 1500 °C). No ano subsequente, Tracy Hall, da *General Electric Company* sintetizou diamante sob condições de 7 GPa e 1600 °C. Com o passar dos tempos, pesquisadores de todo o mundo tentaram obter diamante através de várias outras maneiras, como o método químico de deposição de vapor (*Chemical Vapour Deposition – CVD*), método de gradiente de temperatura, síntese por chama de combustão (*Combustion flame synthesis*), entre outros (SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

Nesse contexto, uma técnica comumente aplicada na sinterização de materiais em pó, está sendo empregada como uma alternativa para a síntese de

diamante. Trata-se da técnica de sinterização por faísca de plasma (*Spark Plasma Sintering* – SPS), um método que aplica força uniaxial e corrente elétrica direta pulsada (*on-off*) sob baixa pressão (até 100 MPa), condições bem mais brandas comparadas com a metodologia APAT, uma das técnicas mais aprimoradas e utilizadas nos dias de hoje (SUÁREZ et al., 2013).

### **1.1 Justificativas**

A demanda por diamante sintético continua crescendo com o passar dos anos, em que o mercado exige atualmente diamantes com qualidade e propriedades cada vez mais específicas (relacionadas à condutividade elétrica, alta friabilidade ou elevada resistência mecânica, por exemplo) evidenciando a necessidade de desenvolver e aplicar outros métodos na síntese de diamantes. Além do mais, a busca por novas metodologias visa obter cristais com a utilização de parâmetros de síntese mais brandos, associado com uma maior produção.

Pesquisas obtiveram a conversão em diamante a partir de fontes carbonáceas utilizando a técnica *Spark Plasma Sintering*, o que a torna uma interessante alternativa na produção de diamantes, visto que utiliza pressões bem menores, comparado com o método APAT, por exemplo. Além disso, o estudo da síntese através dessa técnica nunca foi realizado pelo grupo de materiais superduros da UENF, sendo o primeiro trabalho desenvolvido.

### **1.2 Objetivos**

#### **1.2.1 Objetivo geral**

Como se trata de um trabalho exploratório, sua proposta é estudar a síntese de diamante usando a técnica *Spark Plasma Sintering* (SPS), observando as influências do tipo de material carbonáceo utilizado e as variações nas proporções dos elementos constituintes da liga catalisadora/solvente, na produção dos cristais de diamante. Uma vez que as misturas de reação são as mesmas comumente usadas nas pesquisas envolvendo a técnica de Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT), o trabalho também busca comparar, em termos qualitativos e quantitativos, os cristais produzidos através das duas técnicas.

### **1.2.2 *Objetivos específicos***

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Analisar a influência da mistura reativa utilizada, com diferentes tipos de grafite e liga MnNi, na obtenção dos diamantes;
- Investigar a obtenção dos cristais de diamantes através da difração de raios X;
- Observar a distribuição dos cristais nas pastilhas produzidas, bem como sua morfologia e granulometria através da técnica Confocal a laser e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

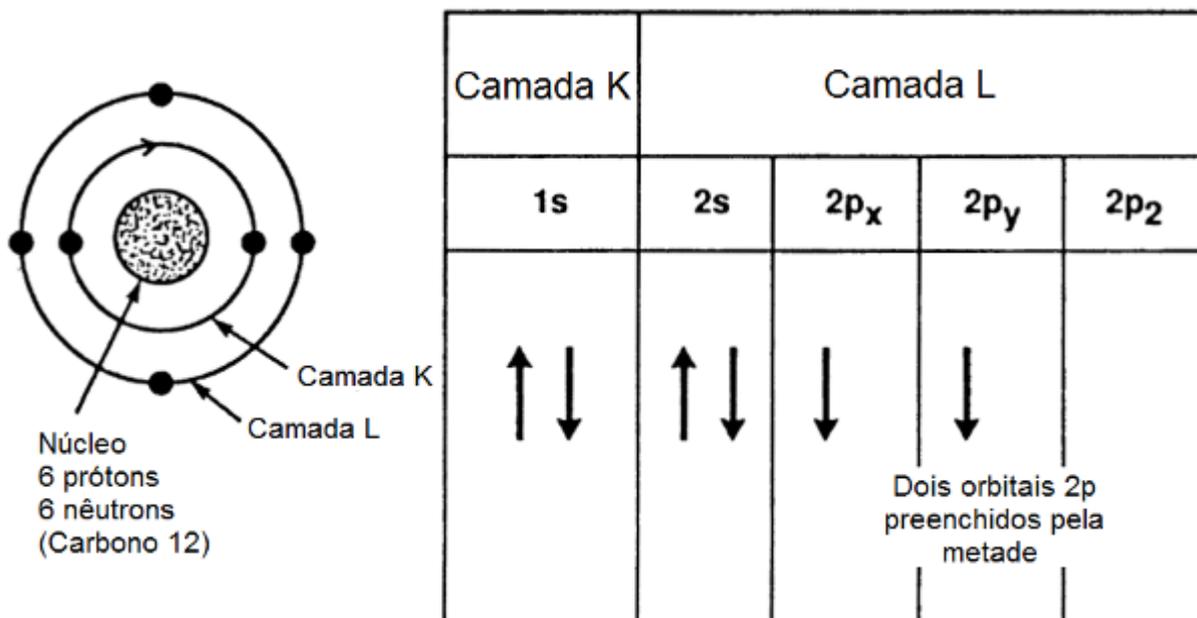
### **2.1 O elemento carbono**

O elemento carbono tem o símbolo C e seu átomo neutro possui seis prótons em seu núcleo e, correspondentemente, seis elétrons. Além disso, o núcleo inclui seis nêutrons (para o isótopo carbono-12). A configuração eletrônica, ou seja, a disposição dos elétrons em cada orbital é descrita como:  $1s^2 2s^2 2p^2$  (PIERSON, 1993).

A notação  $1s^2$  refere-se aos três números quânticos necessários para definir um orbital. O número “1” refere-se ao K ou primeira camada (número quântico principal). A letra “s” refere-se à subcamada s (número quântico secundário) e o número sobrescrito “2” ao número de elétrons na subcamada. Existe somente um orbital (o orbital s) na camada K, com no máximo dois elétrons. Esses dois elétrons, que possuem rotação (spin) oposta, são os mais próximos do núcleo e possuem a menor energia possível. A camada K preenchida é completamente estável e seus dois elétrons não fazem parte de nenhuma ligação (PIERSON, 1993).

Os termos  $2s^2$  e  $2p^2$  referem-se aos quatro elétrons na camada L que, quando preenchida, não pode ter mais do que oito elétrons. Os elétrons da camada L pertencem a duas subcamadas diferentes (**s** e **p**), que apresentam níveis diferentes de energia (o número “2” refere-se à segunda camada e as letras “s” e “p”, as subcamadas). Os dois elétrons 2s possuem rotações opostas e os dois elétrons 2p possuem rotações iguais. A configuração do átomo de carbono descrita acima refere-se a sua configuração no estado fundamental, que é o estado em que os elétrons estão mais próximos do núcleo, em seus níveis de energia mais baixos. O átomo do carbono está representado na Figura 2.1 (PIERSON, 1993).

Figura 2.1 – Esquema da estrutura eletrônica do átomo de carbono em seu estado fundamental



Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

Em qualquer átomo, os elétrons localizados no orbital externo são os únicos disponíveis para realizar ligações com outros átomos. Tais elétrons são chamados de elétrons de valência. No caso do átomo de carbono, os elétrons de valência são os dois elétrons localizados no orbital 2p. O carbono nesse estado seria bivalente, desde que esses dois elétrons estejam disponíveis para realizar ligações (PIERSON, 1993).

O carbono bivalente existe e é encontrado em alguns intermediários transitórios e orgânicos altamente reativos, como os carvões. No entanto, os alótropos do carbono e os compostos estáveis de carbono não são bivalentes, mas tetravalentes, o que significa que quatro elétrons de valência estão presentes (PIERSON, 1993).

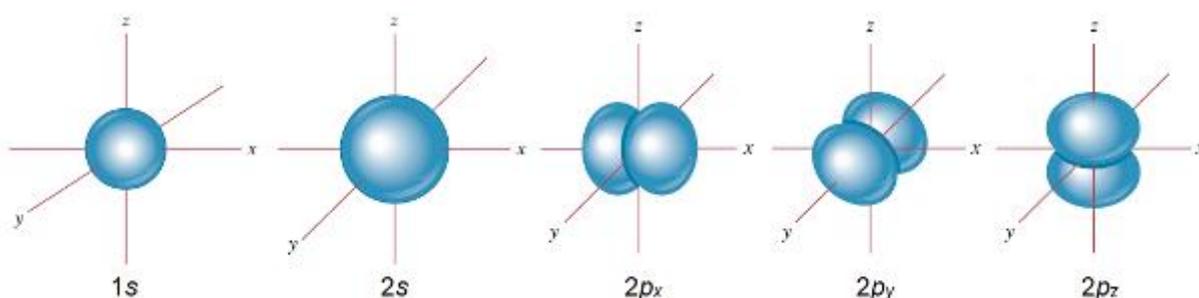
## **2.2 Hibridização do carbono**

### **2.2.1 Orbitais do carbono no estado fundamental**

Os orbitais no estado fundamental podem ser visualizados graficamente como mostra a Figura 2.2. Os cálculos da função de onda  $\psi$  dos elétrons (que

estabelece a probabilidade de um elétron estar localizado em um determinado volume, sendo o núcleo a origem do sistema de coordenadas) representam o orbital s como uma esfera e os orbitais 2p como halteres alongados, simétricos em relação aos seus eixos (MENEZES, 2008; PIERSON, 1993).

Figura 2.2 – Representação esquemática dos orbitais “s” e “p”

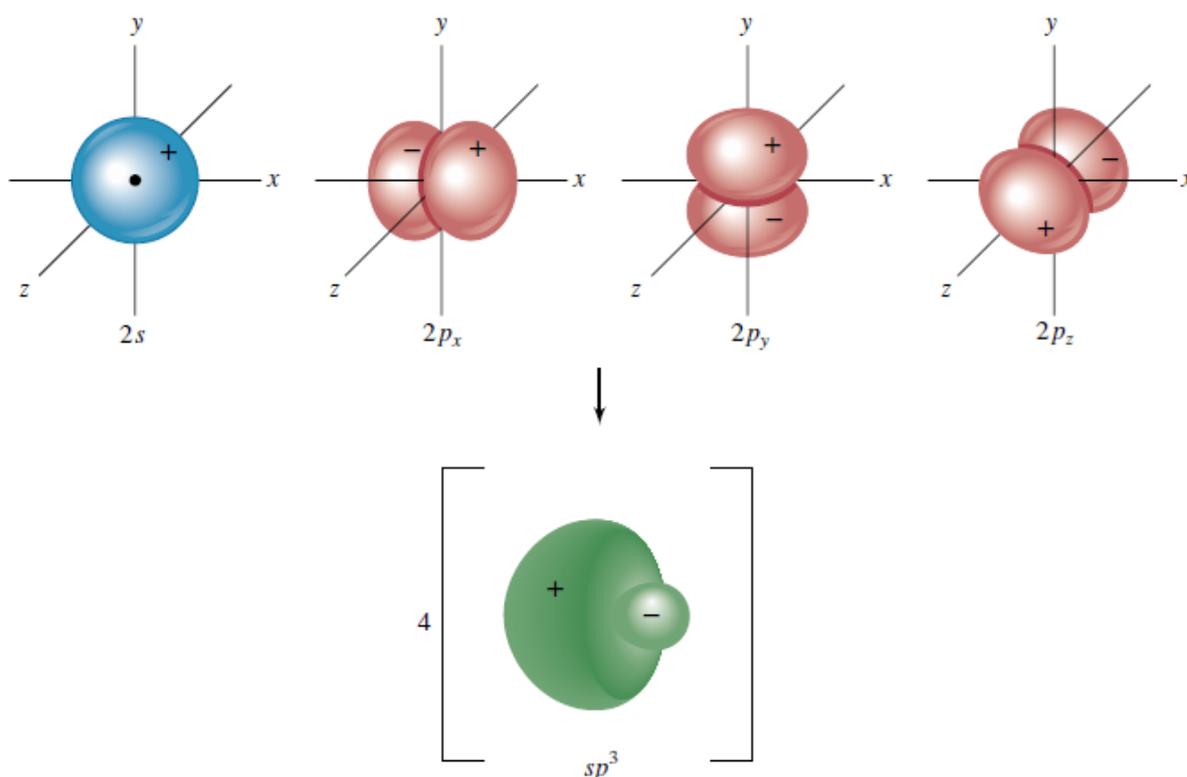


Fonte: Adaptado de CAREY (2000).

### 2.2.2 O orbital do carbono híbrido $sp^3$ e a ligação $sp^3$

A configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$  do átomo de carbono não explica a simetria tetraédrica encontrada em estruturas como o diamante ou metano ( $CH_4$ ), em que o átomo de carbono é ligado em outros quatro átomos de carbono, no caso do diamante, ou em quatro átomos de hidrogênio no caso do metano. Nos dois casos, as quatro ligações possuem forças de mesmo valor (PIERSON, 1993).

Para ter uma configuração eletrônica que justifique tal simetria, a estrutura do átomo de carbono deve ser alterada para um estado de quatro elétrons de valência ao invés de dois, cada um com um orbital separado e com sua rotação (spin) desacoplada dos outros elétrons. Essa alteração ocorre com um resultado da formação dos orbitais atômicos híbridos, em que o arranjo dos elétrons da camada L do átomo em seu estado fundamental é modificado quando um dos elétrons 2s é excitado para o orbital superior 2p (Figura 2.3). Esses novos orbitais são chamados híbridos, pois eles combinam os orbitais 2s e 2p. Eles são classificados  $sp^3$  desde que eles sejam formados por um orbital s e três orbitais p (PIERSON, 1993).

Figura 2.3 – Hibridização  $sp^3$  do carbono

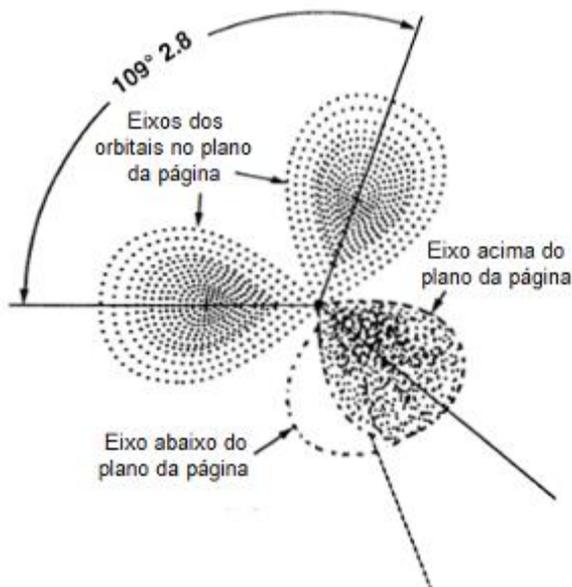
Fonte: Adaptado de CAREY (2000).

No estado híbrido  $sp^3$ , o átomo do carbono tem quatro orbitais  $2sp^3$ , ao invés de dois  $2s$  e dois  $2p$  do átomo no estado fundamental e o estado de valência aumenta de dois para quatro. Os dois lóbulos de cada orbital híbrido  $sp^3$  são assimétricos, com a maior parte da densidade eletrônica concentrada em um lado do núcleo e uma pequena cauda no lado oposto (CAREY, 2000; PIERSON, 1993).

Observa-se na Figura 2.3 que os lóbulos são classificados em positivo ou negativo. Esses indicativos referem-se ao sinal da função de onda e não a quaisquer cargas positiva e negativa, já que o elétron é sempre carregado negativamente. Quando um orbital é separado por um nó, os sinais são opostos (PIERSON, 1993).

A visualização gráfica da formação da hibridização  $sp^3$  é mostrada na Figura 2.4. Os quatro orbitais híbridos  $sp^3$  (conhecido como híbridos tetragonais) têm forma idêntica, mas diferente orientação espacial. Conectando os pontos finais de seus vetores (orientação de máxima probabilidade), forma um tetraedro regular, isto é, um sólido com quatro faces planas, como ângulos iguais de  $109^{\circ}28'$  entre si (PIERSON, 1993).

Figura 2.4 – Representação gráfica dos orbitais hibridizados em seus respectivos eixos (os lóbulos negativos foram omitidos)



Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

A energia requerida para realizar a hibridização  $sp^3$  e elevar o átomo de carbono do seu estado fundamental para o estado de valência  $V_4$  é  $230 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Essa hibridização só é possível, porque a energia requerida é maior do que a compensada pela diminuição da energia associada à formação de ligações com outros átomos (PIERSON, 1993).

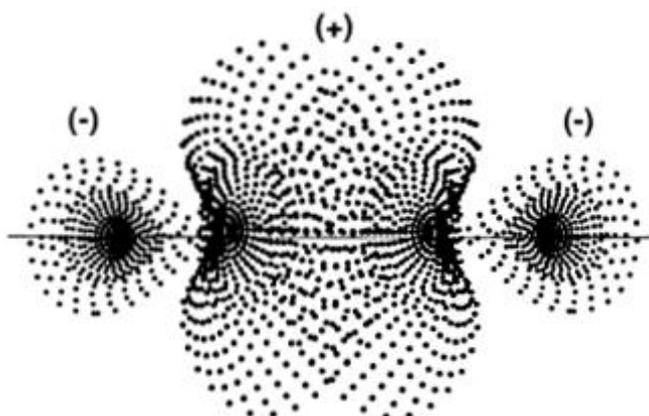
O átomo hibridizado agora está pronto para formar um conjunto de ligações com outros átomos de carbono. É importante ressaltar que esses orbitais híbridos (e, de fato, todos os orbitais híbridos) são formados somente no processo de ligação com outros átomos e não representam uma estrutura real de um átomo de carbono livre (PIERSON, 1993).

A ligação de carbono é covalente e no caso da ligação  $sp^3$ , os átomos compartilham seus pares de elétrons. Os quatro elétrons de valência  $sp^3$  do átomo de carbono híbrido, juntamente com o pequeno tamanho do átomo, resulta em fortes ligações covalentes, uma vez que quatro dos seis elétrons do átomo de carbono formam ligações (PIERSON, 1993).

A configuração desigual do orbital  $sp^3$  permite uma sobreposição substancial e uma forte ligação quando o átomo combina com o orbital  $sp^3$  de outro átomo de carbono, porque a concentração desses elétrons de ligação entre os núcleos

minimiza a repulsão nuclear e maximiza as forças atraentes entre eles e os dois núcleos. Essa formação da ligação está ilustrada na Figura 2.5. Por convenção, um orbital direcional como o  $sp^3$  é chamado de orbital sigma ( $\sigma$ ) e a ligação de ligação sigma (PIERSON, 1993).

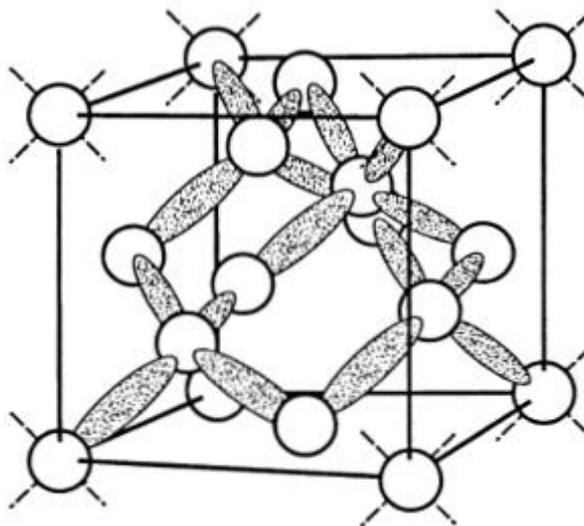
Figura 2.5 – Ligação covalente entre dois orbitais  $sp^3$



Fonte: PIERSON (1993).

Cada orbital hibridizado do átomo do carbono combina com outros quatro átomos hibridizados para formar uma estrutura em rede, tridimensional, totalmente covalente, como mostra a Figura 2.6 (PIERSON, 1993).

Figura 2.6 – Representação tridimensional da ligação covalente  $sp^3$  (estrutura do diamante). As regiões sombreadas são regiões com elevada probabilidade eletrônica onde ocorre a ligação covalente



Fonte: PIERSON (1993).

O ângulo tetragonal de  $109^{\circ}28'$  das moléculas de ligação sigma deve ser considerado como um valor médio calculado no tempo, uma vez que muda continuamente, como resultado de vibrações térmicas. A energia de ligação sigma e o comprimento da ligação variam de acordo com o tipo de átomo que está ligado ao átomo de carbono. A Tabela 2.1 mostra a energia de ligação e o comprimento da ligação de vários elementos com o carbono. A energia de ligação é a energia necessária para quebrar um mol de ligações. Uma quantidade idêntica de energia é liberada quando a ligação é formada. São incluídas as ligações dupla e tripla entre os átomos de carbono (PIERSON, 1993).

Tabela 2.1 – Energia e comprimentos de ligação de alguns elementos com o carbono

Ligação	Tipo híbrido	Energia de ligação aproximada*		Comprimento da ligação nm
		kJ/mol	kcal/mol	
C-C	$sp^3$	370	88	0,154
C=C	$sp^2$	680	162	0,130
C≡C	$sp$	890	213	0,120
C-H	$sp^3$	435	104	0,109
C-Cl	$sp^3$	340	81	0,180
C-N	$sp^3$	305	73	0,150
C-O	$sp^3$	360	86	0,140

\*Energia requerida para quebrar um mole de ligações (número de Avogadro)

Fonte: (PIERSON, 1993).

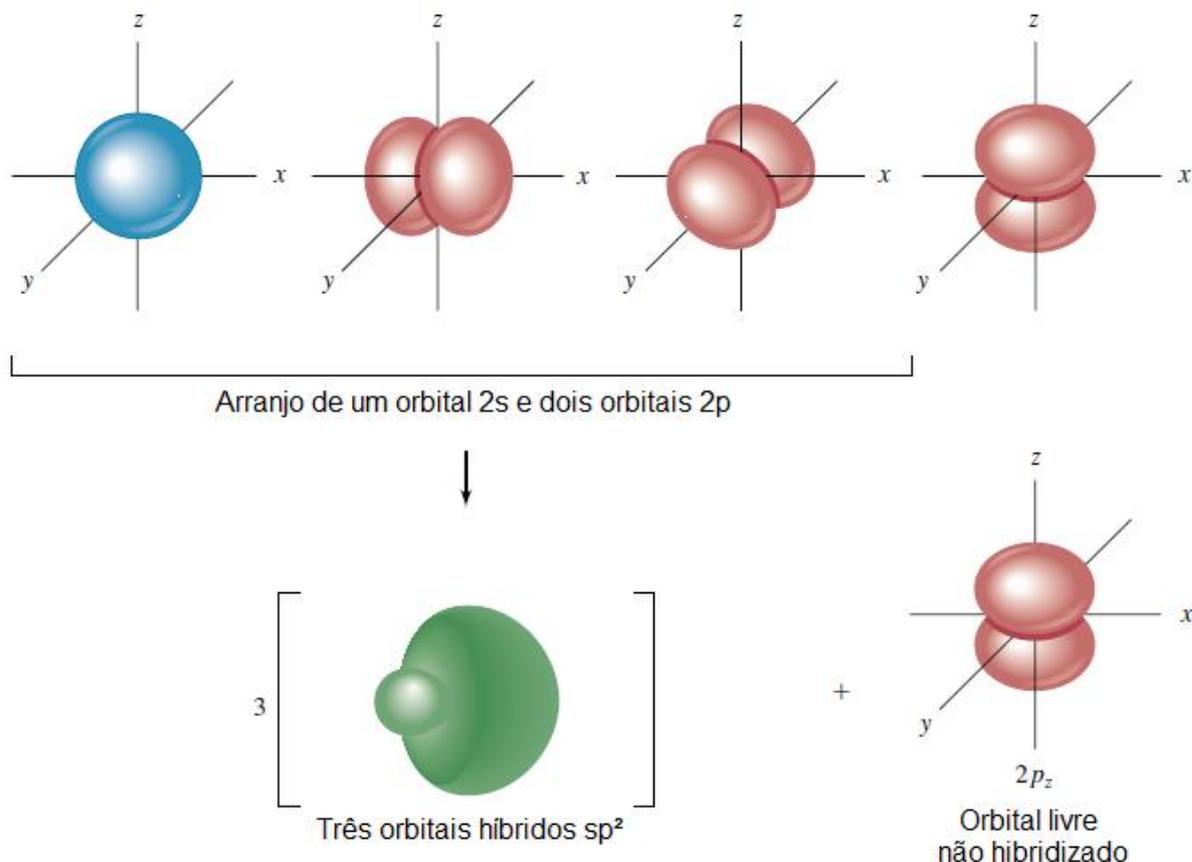
### 2.2.3 O orbital trigonal $sp^2$ e a ligação $sp^2$

Enquanto que o orbital  $sp^3$  é a chave para o diamante e os compostos alifáticos, o orbital  $sp^2$  (ou trigonal) é a base de todas as estruturas gráficas e compostos aromáticos (PIERSON, 1993).

O mecanismo de hibridização  $sp^2$  é um pouco diferente do da hibridização  $sp^3$ . O orbital híbrido do tipo  $sp^2$  é formado a partir de um orbital 2s e dois orbitais 2p ao invés de três, formando três orbitais  $sp^2$  e um orbital p livre não hibridizado 2p

( $2p_z$ , por exemplo) (Figura 2.7). O estado de valência é agora quatro (V4) (MENEZES, 2008; PIERSON, 1993).

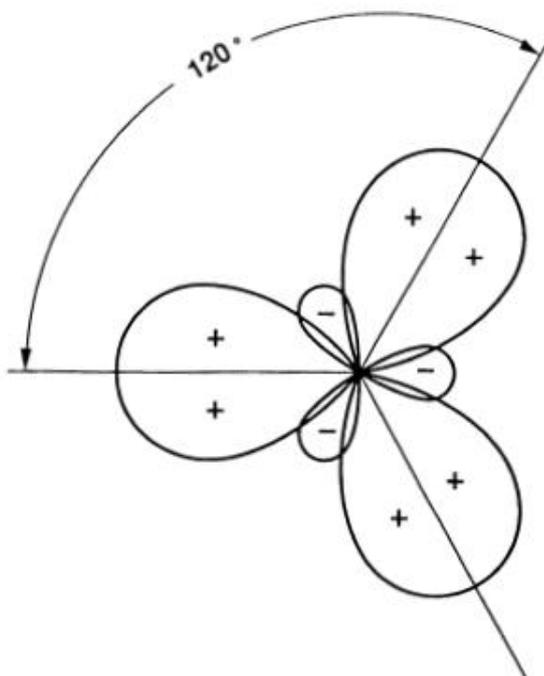
Figura 2.7 - Hibridização  $sp^2$  do carbono



Fonte: Adaptado de CAREY (2000).

Esses três orbitais  $sp^2$  idênticos estão no mesmo plano e suas orientações de probabilidade máxima formam um ângulo de  $120^\circ$  entre si, como mostra a Figura 2.8 (PIERSON, 1993).

O quarto orbital, isto é, o elétron deslocado para o orbital p não hibridizado, está direcionado perpendicularmente ao plano dos três orbitais  $sp^2$  e torna-se disponível para formar a ligação pi ( $\pi$ ) com outros átomos (PIERSON, 1993).

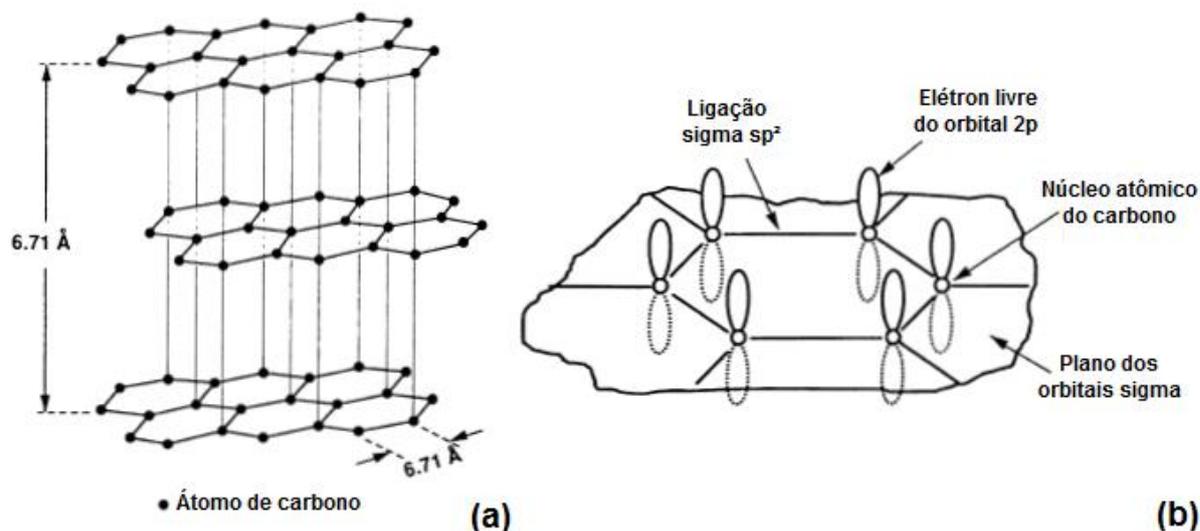
Figura 2.8 – Seção planar do orbital híbrido  $sp^2$  do átomo de carbono

Fonte: PIERSON (1993).

Da mesma maneira que a ligação  $sp^3$ , a ligação  $sp^2$  também é covalente. É uma ligação forte, devido aos três elétrons de valência  $sp^2$  e ao átomo de pequeno tamanho. A configuração assimétrica do orbital  $sp^2$  permite uma sobreposição substancial com outros orbitais  $sp^2$ . Essa sobreposição é similar à sobreposição entre orbitais  $sp^3$ , ilustrada na Figura 2.6, porém com um comprimento de ligação menor e maior energia de ligação, como mostrado na Tabela 2.1. Como no orbital  $sp^3$ , o  $sp^2$  é direcional e é chamado orbital sigma ( $\sigma$ ), e a ligação, de ligação sigma (PIERSON, 1993).

Cada átomo de carbono com hibridização  $sp^2$  combina com outros três átomos hibridizados  $sp^2$  para formar uma série de estruturas hexagonais, todas localizadas em planos paralelos como mostrado esquematicamente na Figura 2.9a. A quarta valência, ou seja, o elétron deslocado livremente possui orientação perpendicular ao plano (Figura 2.9b). O que não é um orbital sigma ( $\sigma$ ), não é simétrico e é chamado, por convenção, de orbital pi ( $\pi$ ). Ele está disponível para formar uma ligação auxiliar pi ( $\pi$ ) (PIERSON, 1993).

Figura 2.9 – Estrutura tridimensional do grafite (a) e o esquema da estrutura híbrida  $sp^2$  do grafite mostrando as ligações sigma e os elétrons livres (acima e abaixo do plano dos orbitais sigma) (b)



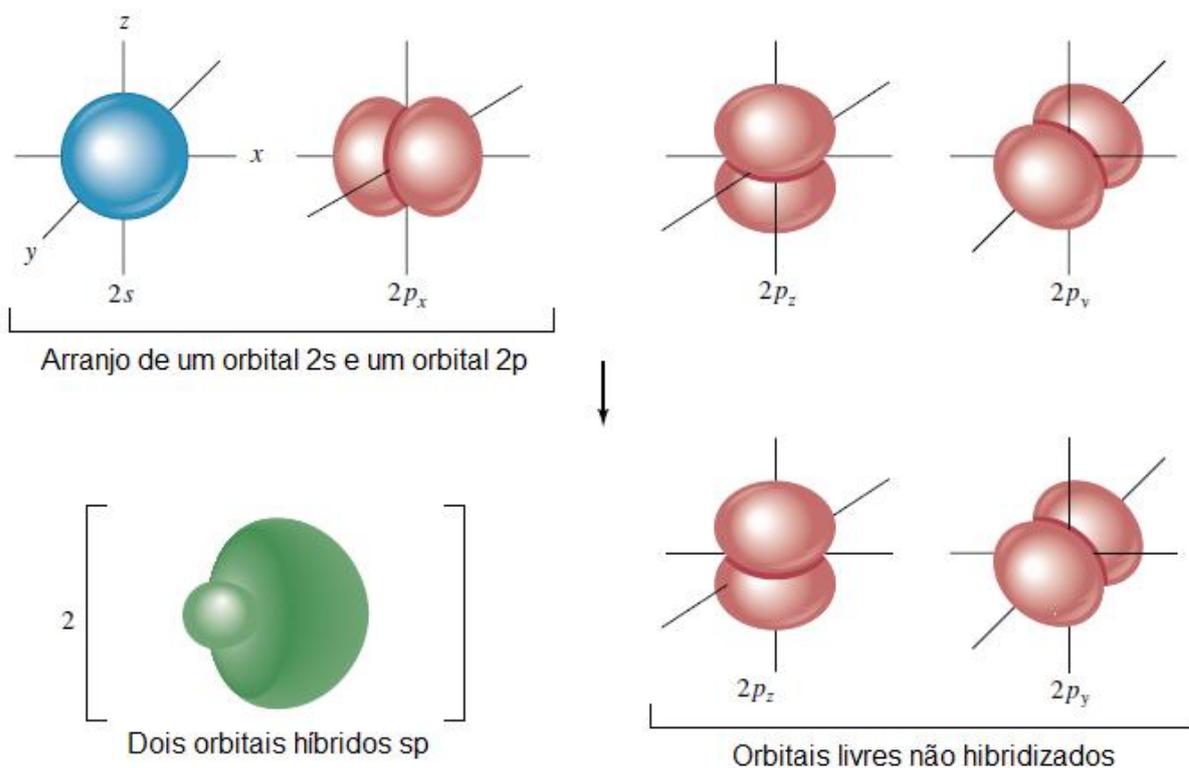
Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

Em uma estrutura  $sp^2$  como o grafite, os elétrons deslocados podem mover prontamente de um lado da camada plana para outro, mas não podem mover facilmente de uma camada para outra. Como resultado, o grafite é anisotrópico (PIERSON, 1993).

#### 2.2.4 O orbital diagonal $sp$ e a ligação $sp$

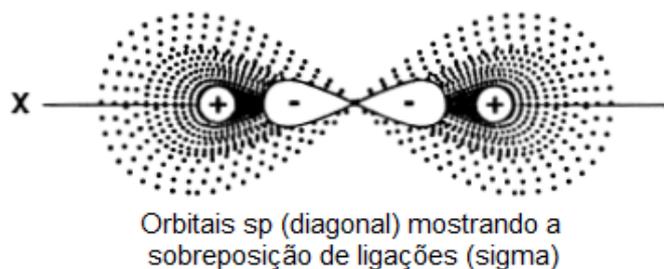
O orbital  $sp$  (também conhecido como orbital diagonal) é a combinação de um orbital  $2s$  e um  $2p$  (Figura 2.10). Uma ligação  $sp$  consiste em dois orbitais  $sp$  que, por conta da mútua repulsão, formam um ângulo de  $180^\circ$  e, conseqüentemente, a molécula  $sp$  é linear (Figura 2.11). A ligação, como todas as ligações sobrepostas, é uma ligação sigma ( $\sigma$ ) e possui elevada força. Os orbitais  $sp$  consideram dois dos elétrons do átomo de carbono. Os outros dois elétrons de valência são elétrons deslocados livres, de orbital pi ( $\pi$ ), que estão disponíveis para formar ligações pi ( $\pi$ ) de maneira similar a hibridização  $sp^2$  (PIERSON, 1993).

Figura 2.10 - Hibridização sp do carbono



Fonte: Adaptado de CAREY (2000).

Figura 2.11 – Formação da ligação sigma sp



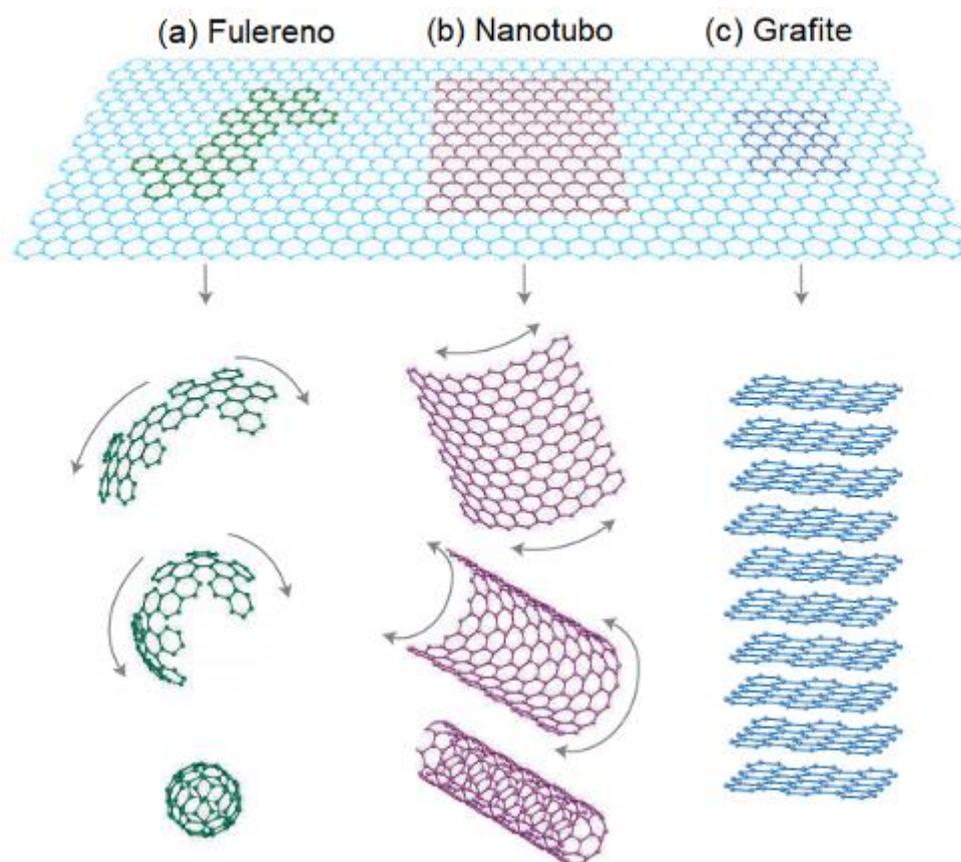
Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

Exemplos de moléculas com ligações sp são gás acetileno,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  e os *carbynes*,  $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ , que são politipos do carbono de cadeia linear reticulada, usualmente instável (PIERSON, 1993).

### **2.3 Alótropos do carbono**

Fases e estruturas compostas apenas por átomos de carbono, mesmo com composição química idêntica, apresentam uma grande variedade de propriedades. Tal possibilidade é determinada pela existência de diferentes estados de hibridização e disposição atômica alcançados pelos compostos de carbono, como já mencionado acima, o que evidencia a capacidade alotrópica do elemento carbono. Dentre as diversas formas alotrópicas, destacam-se o diamante e o grafite, estruturas tridimensionais (3D), de elevados pesos moleculares. Também o grafeno, com uma estrutura bidimensional (2D), considerado o bloco básico, ou matriz, para a formação de outros materiais carbonáceos com diversas dimensionalidades. Ele pode ser “embrulhado” em fulereno de dimensão nula (0D) (Figura 2.12a), “enrolados” em nanotubos unidimensionais (1D) (Figura 2.12b) ou “empilhados” para a formação do próprio grafite (Figura 2.12c). Já o carbono amorfo consiste em carbono quase puro com diferentes proporções de ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  e também é considerado outra forma alotrópica do carbono (embora não apresente qualquer cristalinidade). (BELENKOV; GRESHNYAKOV, 2013; FALCAO; WUDL, 2007; LIMA, 2012). Nos próximos tópicos, algumas formas alotrópicas serão discutidas com mais detalhes.

Figura 2.12 – O grafeno é um material de construção 2D para materiais carbonáceos de outras dimensões como: Fullerenos (0D) (a), Nanotubos (1D) (b) e grafite (3D) (c)

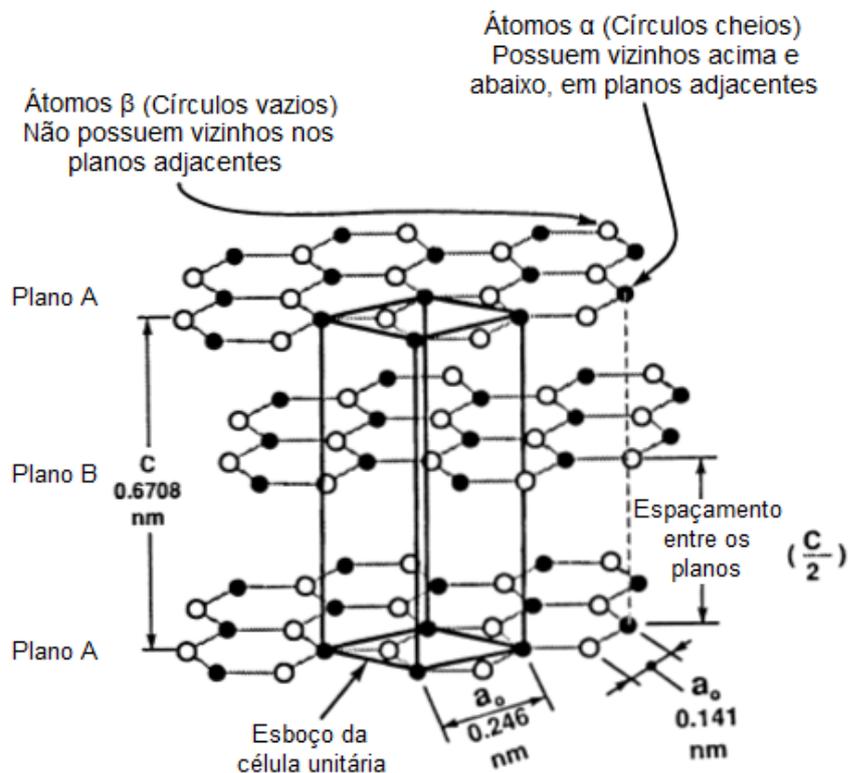


Fonte: Adaptado de GEIM; NOVOSELOV (2007).

### 2.3.1 Grafite

O grafite é composto por uma série de camadas planas com ligação  $sp^2$ , empilhadas paralelamente, como mostra a Figura 2.13 (FALCAO; WUDL, 2007; PIERSON, 1993).

Figura 2.13 – Estrutura cristalina do grafite mostrando a sequência de empilhamento ABAB e a célula unitária



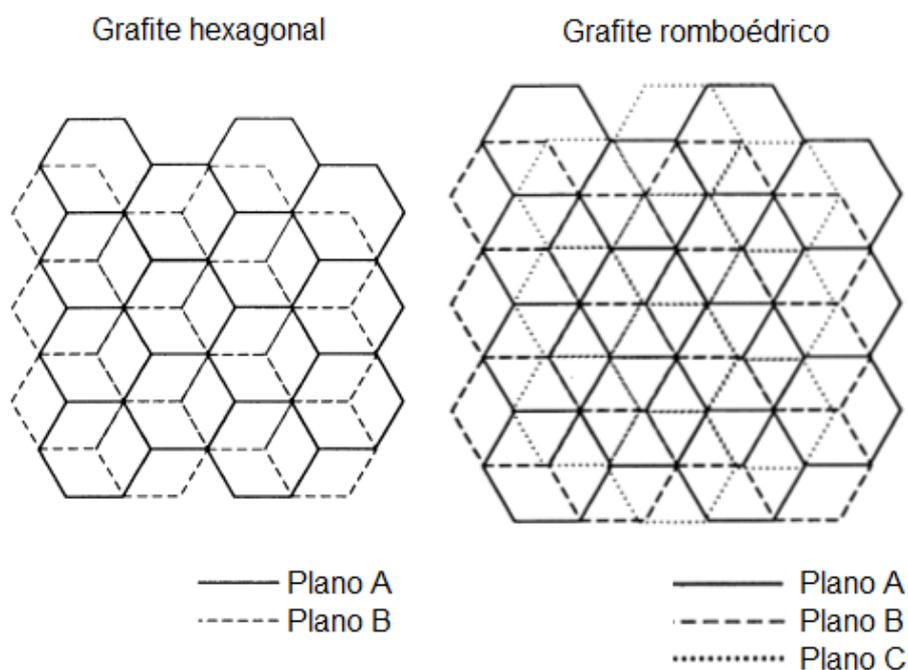
Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

Dentro de cada camada (folha de grafeno), cada átomo de carbono está ligado a outros três, formando uma série de hexágonos contínuos, no que pode ser considerado como uma molécula bidimensional essencialmente infinita. A ligação é covalente (ligação sigma) e tem um comprimento pequeno (0,141 nm) e elevada energia (524 kJ/mol). O quarto elétron de valência, localizado no orbital  $2p_z$  não hibridizado, é emparelhado com outro elétron deslocado do plano adjacente por uma ligação de Van der Waals muito fraca (ligação pi) de apenas 7 kJ/mol. O espaçamento entre os planos de camadas é relativamente grande (0,335 nm). Os planos de grafeno se sobrepõem, paralelamente, de duas maneiras ligeiramente diferentes: hexagonal e romboédrica (AGUIAR, 2008; FALCAO; WUDL, 2007; PIERSON, 1993).

Tanto a fase hexagonal, quanto a romboédrica, apresentam as mesmas propriedades físicas, diferindo apenas na sequência de camadas. O grafite hexagonal, a forma mais comum, empilha em um arranjo ABAB. O empilhamento

ABCABC caracteriza o raro grafite romboédrico. Uma sequência de empilhamento perpendicular ao plano basal dos dois tipos de grafite é dada na Figura 2.14. O grafite romboédrico é termodinamicamente instável e pode ser considerado como uma falha de empilhamento prolongada do grafite hexagonal (AGUIAR, 2008; FALCAO; WUDL, 2007; PIERSON, 1993).

Figura 2.14 – Esquema do cristal de grafite hexagonal e romboédrico. A visão é perpendicular ao plano basal



Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

A estrutura cristalina do grafite é altamente anisotrópica, exibindo propriedades que variam consideravelmente quando medidas ao longo das direções dentro do plano ou na direção perpendicular a ele. O grafite exibe comportamento semimetálico e boa condutividade elétrica e térmica no plano basal. Já na direção de empilhamento, é um pobre condutor elétrico e térmico (devido à força de Van der Waals entre as camadas). Também possui propriedade lubrificante, devido sua estrutura em camadas e da força de Van der Waals entre elas, possibilitando que deslizem umas sobre as outras. Em termos de propriedades mecânicas, o grafite é o material mais rígido encontrado na natureza (possui o módulo de elasticidade mais elevado no plano) (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; EKLUND, 1996; FALCAO; WUDL, 2007; PIERSON, 1993).

### 2.3.2 – *Diamante*

O diamante é uma substância relativamente simples, no sentido de sua estrutura e propriedades serem essencialmente isotrópicas, em contraste com a pronunciada anisotropia do grafite. É o material mais duro encontrado na natureza e é termodinamicamente estável acima de 60 kbar. Apresenta o menor coeficiente de expansão térmica, é quimicamente inerte, possui alta condutividade térmica e é eletricamente isolante, além de ser opticamente transparente do ultravioleta ao infravermelho distante. Diante de suas propriedades, o diamante encontra uso em muitas aplicações diferentes, como pedra preciosa, dissipador de calor, abrasivo e inserções e/ou revestimentos resistentes ao desgaste para ferramentas de corte e perfuração (FALCAO; WUDL, 2007; FERRO, 2002; PIERSON, 1993).

Cada arranjo de átomos tetraédrico é fortemente ligado com outros 4 tetraedros, formando estruturas cristalinas tridimensionais inteiramente covalentes. O diamante tem duas estruturas, uma com simetria cúbica (mais comum e estável) e outra com simetria hexagonal, de natureza menos comum e com menor dureza, como o mineral Lonsdaleíta. As duas formas podem ser interconvertidas em condições específicas (FALCAO; WUDL, 2007; HE; SEKINE; KOBAYASHI, 2002; PIERSON, 1993).

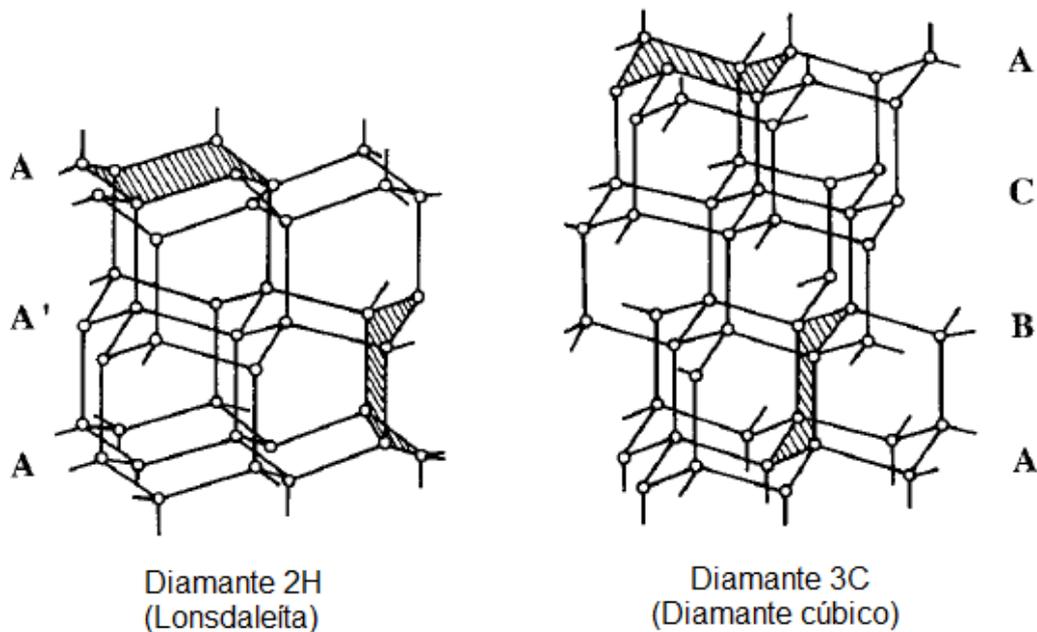
Há uma série de tipos de diamante que apresentam estruturas intermediárias entre hexagonal e cúbica. Os membros desta série foram identificados como 4H, 6H, 8H, 10H, 15R e 21R. As várias estruturas dos politipos de diamante diferem somente nas sequências de empilhamentos das camadas de carbono. A série inclui o diamante hexagonal (2H) em uma extremidade e o cúbico (3C) na outra (o algarismo especifica o número de camadas de empilhamento, seguida das letras C, H ou R para indicar as simetrias cúbica, hexagonal e romboédrica, respectivamente) (PIERSON, 1993; SPEAR; PHELPS; WHITE, 1990).

O politipismo é um tipo especial de polimorfismo unidimensional exibido por certas estruturas fechadas e em camadas. Tais compostos são exemplos de substâncias que cristalizam em várias modificações diferentes, todas construídas por camadas com estrutura idênticas e diferem apenas nas sequências de empilhamento. As dimensões das celas unitárias dos polítipos são constantes em duas direções, em um plano paralelo às camadas empilhadas, e diferem apenas na direção perpendicular a tais camadas. Logo, tais estruturas possuem (quase) os

mesmos valores de energia de rede e, conseqüentemente, propriedades físicas parecidas (HEIMANN; EVSVUKOV; KOGA, 1997; SPEAR; PHELPS; WHITE, 1990).

Os polítipos do diamante 3C (Diamante cúbico) e 2H (Lonsdaleíta) contêm apenas carbonos do tipo  $sp^3$ , e cada estrutura pode ser descrita em termos de suas camadas hexagonais de carbono. A Figura 2.15 mostra as estruturas desses dois polítipos, enfatizando tais camadas, que são paralelas aos planos (111) do diamante cúbico (3C) e (001) do diamante hexagonal (2H). A diferença entre a estrutura do diamante 3C e 2H pode ser descrita pela diferença na seqüência de empilhamento das camadas hexagonais de carbono. A seqüência de empilhamento de três camadas do diamante 3C foi tipicamente designada por ABCABC. Já a seqüência de empilhamento de duas camadas do diamante 2H foi designada por AA'AA' (tal designação é devido a existência de um plano espelho entre as camadas A e A')

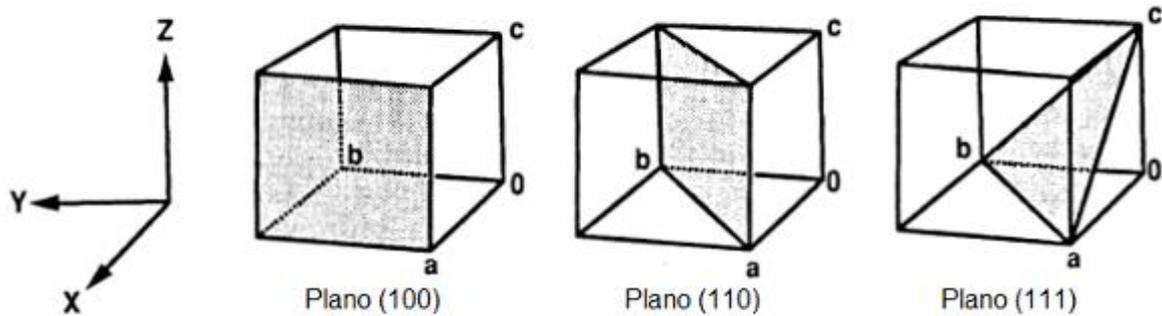
Figura 2.15 – Arranjo atômico dos diamantes cúbico (3C) e hexagonal (2H)



Fonte: Adaptado de SPEAR; PHELPS; WHITE (1990).

Quanto às formas dos cristais, os diamantes ocorrem em variados formatos que incluem o octaedro, dodecaedro e outras que são mais complicadas. Os planos cristalográficos simples (100), (110) e (111) em um cristal cúbico são mostrados na Figura 2.16 (PIERSON, 1993).

Figura 2.16 – Índices de alguns planos cristalográficos simples em um cristal cúbico



Fonte: Adaptado de PIERSON (1993).

Estes planos simples correspondem às faces dos três maiores cristais de diamante: o (100) cúbico, o (110) dodecaédrico e o (111) octaédrico. As superfícies cúbica e octaédrica predominam em diamantes sintetizados em altas pressões, que são encontrados sozinhos ou combinados em blocos cristalinos (PIERSON, 1993).

As diferentes formas dos cristais são destinadas a aplicações diferentes. Por exemplo, cristais com face (111) são utilizados em bigornas ou em joias. Já os cristais com faces (100), são largamente utilizados em ferramentas de usinagem de ultra precisão (MEIHUA et al., 2014).

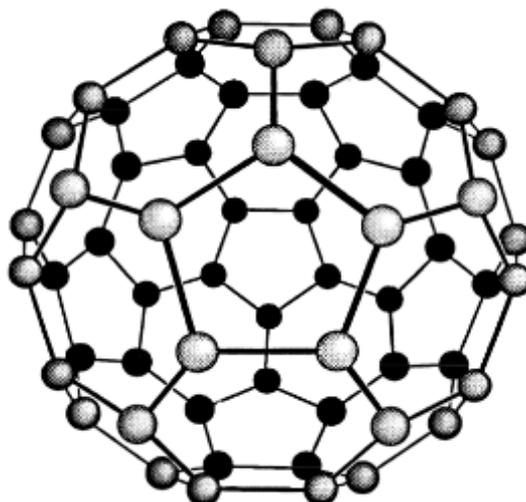
### 2.3.3 – Fullerenos

Os fullerenos foram descobertos por Kroto e colaboradores, em 1985, ao realizarem análises de espectroscopia de massa de vapor de carbono, observando a presença de grupos com números pares de átomos de carbono, na gama molecular de  $C_{30}$ - $C_{100}$ . A técnica utilizada para produzir as moléculas envolveu a vaporização de aglomerados de carbono da superfície de um disco de grafite sólido, sob um fluxo de hélio de alta densidade, usando um laser pulsado focado. Tal pesquisa forneceu indícios que levou ao esclarecimento da estrutura do fullereno (KROTO et al., 1985; PIERSON, 1993).

Eles foram descritos como uma nova família de alótropos de carbono, correspondendo a uma estrutura molecular com configuração estável, finita e discreta, diferente dos alótropos grafite e diamante, que não são moleculares e sim, sólidos com redes infinitas. Eles são geralmente dispostos na forma de um esferoide

geodésico, constituídos por exatamente doze pentágonos e um número variável de hexágonos ( $m$ ), com a composição geral:  $C_{20+2m}$ . A característica chave dos fulerenos é justamente a presença dos anéis de cinco membros que proporciona a curvatura necessária para formar uma molécula de cadeia fechada. O representante mais famoso é o  $C_{60}$ , conhecido como “*buckminsterfullerene*” (Figura 2.17), em homenagem ao renomado arquiteto Buckminster Fuller (PIERSON, 1993; RAO et al., 1995; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Figura 2.17 – Esquema da molécula  $C_{60}$



Fonte: PIERSON (1993).

Os fulerenos se formam quando as ligações pendentes nas bordas de uma camada de grafeno finita são conectadas entre si. A energia total da camada é, portanto, reduzida, embora a flexão da camada de grafeno aumente a energia de deformação, o que faz com que o estado de hibridização não seja mais puramente  $sp^2$ . À medida que as ligações  $\sigma$  em um átomo de carbono conjugado se desviam da planaridade, a coordenação em cada átomo de carbono se torna ligeiramente piramidal. Em outras palavras, algum caráter  $sp^3$  está presente nos carbonos essencialmente  $sp^2$  dos fulerenos (FALCAO; WUDL, 2007; HADDON, 1992; RAO et al., 1995).

As propriedades químicas e físicas dos fulerenos receberam muita atenção nos últimos anos. Quando funcionalizados com determinados grupos químicos, apresentam aplicações no campo da biomedicina, como agentes anti-HIV, por

exemplo (MARCHESAN et al., 2005), e possuem eficiência na conversão de energia em células solares orgânicas (FALCAO; WUDL, 2007; NGUYEN et al., 2017).

#### **2.3.4 – Nanotubos de carbono**

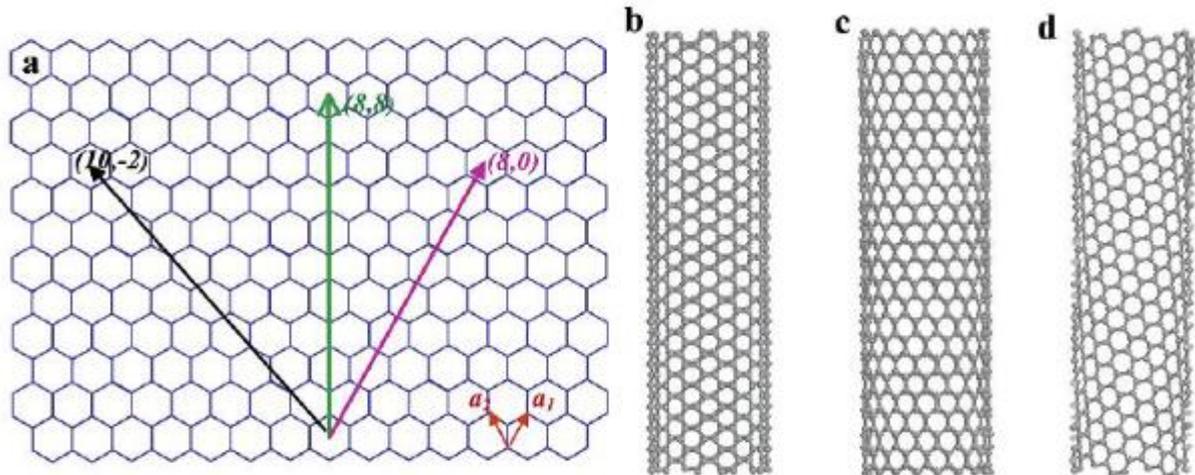
Em 1991, Sumio Iijima, usando um método de descarga por arco, semelhante ao utilizado na produção em massa do fulereno  $C_{60}$ , detectou experimentalmente os nanotubos de carbono. Através de microscopia eletrônica de transmissão, foram identificadas estruturas formadas por tubos coaxiais de folhas gráficas, que variavam, em quantidade, entre 2 até cerca de 50 folhas. Tais nanotubos possuíam diâmetro entre 4 a 30 nm e comprimento de até 1  $\mu\text{m}$  (IJIMA, 1991).

Os nanotubos podem ter diâmetros diferentes, ser de extremidade aberta ou fechada (parecendo um fulereno muito longo), e ser de parede única (*Single-walled carbon nanotube* – SWNT) ou de paredes múltiplas (*Multi-walled carbon nanotube* – MWNT). No caso do MWNT, trata-se de um arranjo concêntrico de nanotubos de parede única, com diferentes diâmetros e quiralidades, separados por uma distância de aproximadamente 0,34 nm (tal separação coincide com a distância entre os planos do grafite) (AGUIAR, 2008; FALCAO; WUDL, 2007; IJIMA, 1991).

Assim como os fulerenos, os SWNTs também são formados a partir das conexões realizadas pelas ligações pendentes nas bordas de uma camada de grafeno. Uma vez que a energia de deformação aumenta, o estado de hibridização não se torna mais puramente  $sp^2$ , passando a ter algum caráter  $sp^3$  (FALCAO; WUDL, 2007).

Os nanotubos de carbono são objetos de grande interesse na pesquisa, principalmente por suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Dependendo da maneira que a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo, seus principais parâmetros, como diâmetro e quiralidade, serão alterados. Conseqüentemente, as propriedades do material serão afetadas. A Figura 2.18 mostra os três tipos de nanotubos quanto à quiralidade (*armchair*, *zigzag* e *quiral*). Dependendo desse parâmetro, os SWNTs podem apresentar um comportamento metálico ou semicondutor (DAI, 2002; FALCAO; WUDL, 2007).

Figura 2.18 – Esquema da estrutura hexagonal da folha de grafeno. Os SWNTs podem ser formados dobrando a folha ao longo dos vetores de rede. Os dois vetores bases  $a_1$  e  $a_2$  são mostrados. Dobrando os vetores  $(8,8)$ ,  $(8,0)$  e  $(10,-2)$  formam as estruturas tubulares *armchair* (b), *zigzag* (c) e *quiral* (d), respectivamente



Fonte: Adaptado de DAI (2002).

Os nanotubos e os nanotubos quimicamente modificados possuem potencial para diversas aplicações como no campo dos nanoeletrônicos (TERRONES, 2004), biomedicina, auxiliando na indução da hipertermia na terapia fototérmica, método terapêutico que combate o câncer do tipo melanoma (SOBHANI et al., 2017), e reforçadores em materiais compósitos (FALCAO; WUDL, 2007; LI et al., 2018).

## 2.4 – Os métodos de síntese de diamantes

A síntese de diamante foi realizada pela primeira vez em 1953, quando cientistas da ASEA, da Suécia, sintetizaram diamantes a partir de uma mistura de carboneto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e grafite, utilizando um aparelho de alta pressão sob condições de alta pressão e alta temperatura (APAT) de 7,5 GPa e 1500 °C. No ano subsequente, Tracy Hall da *General Electric Company* sintetizou diamante a partir de  $\text{FeS}$  e grafite sob 7 GPa e 1600 °C utilizando um aparato tipo *Belt*. Eventualmente, pesquisadores descobriram que diamante pode ser produzido utilizando catalisadores, que reduzem a barreira cinética na transformação de grafite em diamante, sob condição de alta pressão (SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

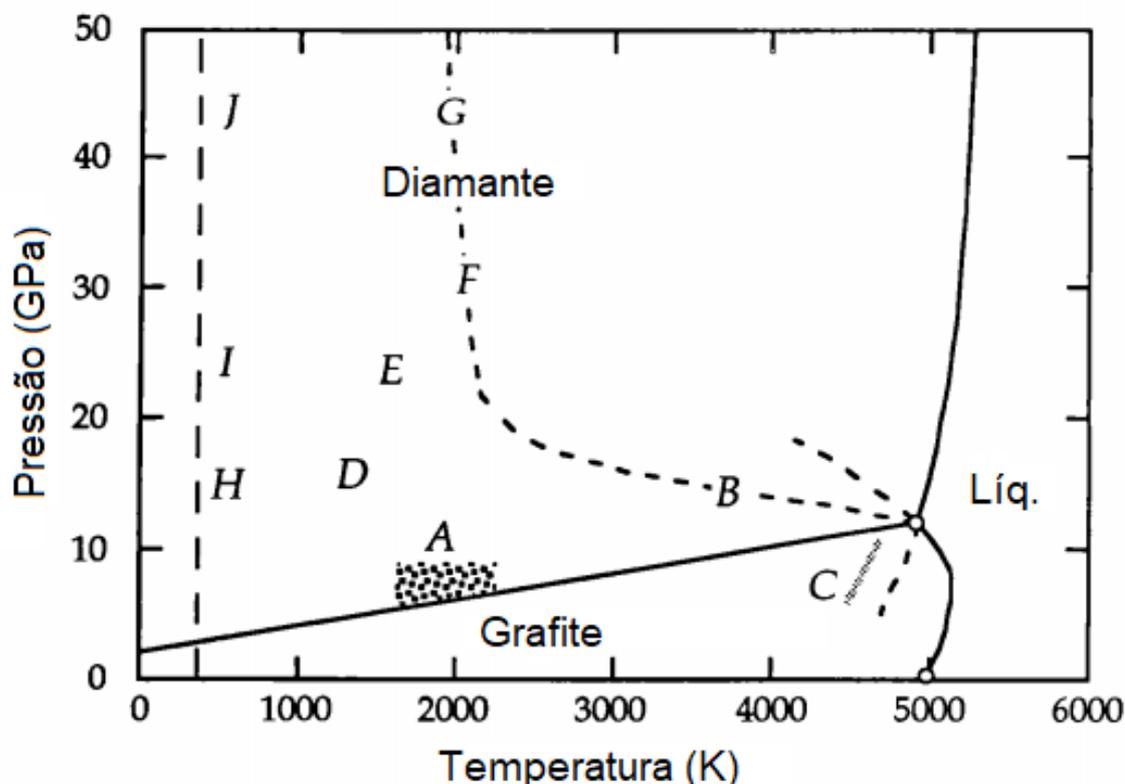
Com o passar dos tempos, pesquisadores de todo o mundo tentaram transformar grafite em diamante através de várias outras maneiras, como o método

químico de deposição de vapor (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) (BALMER et al., 2009), método de gradiente de temperatura (SUMIYA; HARANO; TAMASAKU, 2015; TAY et al., 2003), síntese por chama de combustão (*Combustion flame synthesis*) (LE HUU; SCHMITT; PAULMIER, 1999), Técnica de sinterização por faísca de plasma (*Spark Plasma Sintering* – SPS) (ZHANG et al., 2005) entre outros (SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

#### **2.4.1 Diagrama de fases e reações do carbono**

Em 1994, baseado nos conhecimentos experimentais e teóricos relacionados aos métodos de síntese de diamante por APAT, Bundy propôs um diagrama de fases e reações com uma ampla gama de pressões para o carbono puro (Figura 2.19). São apresentadas três fases estáveis termodinamicamente: grafite, diamante e líquido. Essas três regiões são separadas por linhas de fronteira: (i) a linha de equilíbrio grafite/diamante, (ii) a linha de fusão do grafite e (iii) a linha de fusão do diamante. Existem dois pontos triplos: o grafite/líquido/vapor, a 0,011 GPa e 5000K e o grafite/diamante/líquido, em torno de 12 GPa e 5000K. Grafite e diamante podem ambos existir em formas metaestáveis na região de estabilidade termodinâmica do outro. Isso devido às fortes ligações entre os átomos de carbono do tipo  $sp^3$  (diamante) e  $sp^2$  (grafite), sendo necessária uma grande quantidade de energia de ativação para desfazê-las, de modo a transformar um tipo de material em outro. Pelo mesmo motivo, a síntese de diamante a partir de outras fontes carbonáceas geralmente requer caminhos de reação que envolva condições muito especializadas (BUNDY, 1995; SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

Figura 2.19 – Diagrama de equilíbrio de fases do Carbono

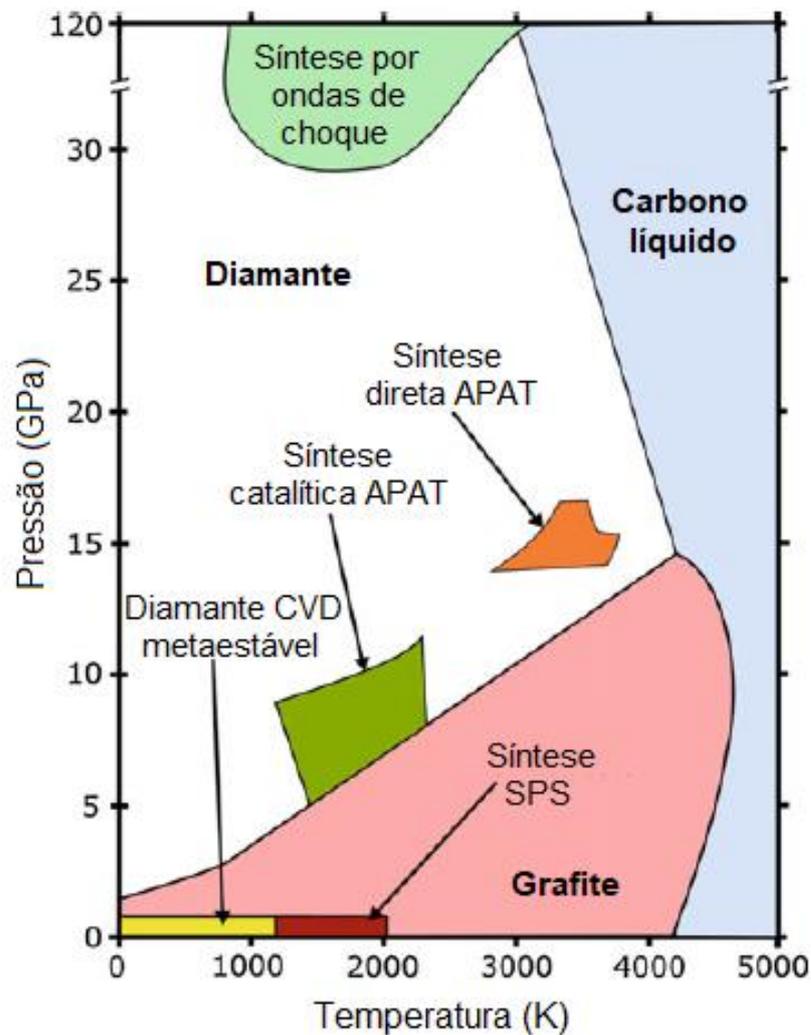


Fonte: Adaptado de BUNDY (1995).

No diagrama, as regiões de interesse são marcadas com letras de A a J. A área A indica a região em que a síntese comercial de diamante a partir do grafite sob alta pressão é realizado com o uso de metais catalisadores/solventes. A linha tracejada B marca o início da transformação direta (em milissegundos) do grafite em diamante (tipo cúbico). Já a linha C marca o início da transformação direta (em milissegundos) do diamante em grafite. A área geral D indica a região na qual o grafite monocristalino, comprimido na direção do eixo c, converte em diamante hexagonal (lonsdaleíta). Na região E, os elevados valores de temperatura e pressão aplicados durante o processo de compressão por choque converte grafite em grãos finos de diamante hexagonal. O mesmo processo é considerado na região F, porém converte grafite, ou qualquer forma de carbono puro, em grãos finos de diamante cúbico. A linha tracejada B, F e G marca o início da reação de transformação rápida (ms e  $\mu$ s) do grafite comprimido ou diamante hexagonal em diamante cúbico por aquecimento rápido (elétrico, laser, compressão por choque). Já a linha tracejada H, I e J corresponde à compressão do grafite de forma lenta, à temperatura ambiente (BUNDY, 1995; SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

Uma modificação do diagrama de fases elaborado por Bundy foi demonstrada por Burkel e Zhang (2015), acrescentando as regiões de síntese de diamante via CVD e SPS (Figura 2.20). Os métodos CVD e SPS estão localizados na região de estabilidade do grafite e metaestabilidade do diamante. O método SPS será tratado com mais detalhes nos próximos tópicos.

Figura 2.20 – Diagrama de fases do carbono incluindo diversas metodologias de síntese de diamante



Fonte: Adaptado de BURKEL; ZHANG (2015).

#### 2.4.2 Síntese de diamante via Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT)

O método de síntese de diamante sob condições de alta pressão e alta temperatura (APAT), tradução do termo *High Pressure High Temperature* (HPHT)

estabeleceu-se como um dos métodos mais utilizados e aprimorados no processo de conversão. Sob altas pressões, a síntese de diamantes a partir do grafite pode ser dividida em dois grupos em relação ao tipo de regime de pressão aplicado: pressão dinâmica e pressão estática. Sob pressão dinâmica, a formação de diamante ocorre a partir da compressão do grafite por choque/impacto. Tal processo, que ocorre em microssegundos, ocorre naturalmente no impacto de meteoros e dentro de produtos explosivos. A primeira síntese de diamante empregando ondas de choque foi realizada em 1961, por DeCarli e Jamieson. Os autores submetem o pó de grafite a uma pressão de cerca de 30 GPa (300.000 atm) por 1  $\mu$ s e obtiveram uma pequena quantidade de diamante cúbico de grão muito fino. A transição induzida por choque depende fortemente da cinética e tem parâmetros que podem ser divididos em dois grupos: parâmetros externos, que incluem não somente a pressão e temperatura de pico, mas também as formas de aumentar e diminuir a pressão e a temperatura e os tipos de compressão (única ou múltiplas); e parâmetros internos, que abordam as características do material inicial, como tamanhos de cristalito, cristalinidade, ordem de empilhamento de camadas de carbono com ligação hexagonal, conteúdo de impurezas, entre outros. Já sob pressão estática, pode-se dividir em dois métodos de síntese: direta ou catalítica. Tais métodos serão abordados com mais detalhes nos próximos tópicos (DECARLI; JAMIESON, 1961; HEIMANN et al., 1988; HIRAI; KUKINO; KONDO, 1995).

#### **2.4.2.1 Síntese direta**

No processo de síntese direta, os diamantes são produzidos sem o auxílio de catalisadores/solventes. Para tal conversão, são necessárias pressões acima de 12 GPa e temperatura de aproximadamente 3226 °C, obtendo diamantes com elevada dureza e resistência ao desgaste. Porém, o processo não é economicamente viável, já que a geração de pressões estáticas tão elevadas requer equipamentos muito caros, em que partes críticas e dispendiosas falham após alguns ciclos (BUNDY, 1963; SORB; BUNDY; DEVRIES, 2016).

### **2.4.2.2 Síntese catalítica**

O processo de utilização de metais catalisadores/solventes estabelece um caminho de transformação com menor energia de ativação, possibilitando a transformação  $G \rightarrow D$  em pressões menores e temperaturas decrescentes. Em comparação com transformação direta, neste caso, é possível a formação dos diamantes em condições próximas à linha de equilíbrio G-D (BOBROVNITCHII, 1998; PIERSON, 1993).

O processo de obtenção do diamante no sistema “metal-carbono” (Me-C) é realizado em dispositivos de alta pressão, os quais têm que gerar uma pressão maior do que 4 GPa e temperaturas maiores do que 1100 °C. O material carbonáceo comumente utilizado é o grafite. Os solventes mais adequados são os metais de transição, como o ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr), manganês (Mn), entre outros (BOBROVNITCHII, 1998).

Os metais de transição podem reagir com o carbono de várias maneiras, cujo grau de interação pode influenciar a energia de transição entre os alótropos do carbono. O cobre (Cu), por exemplo, por ser relativamente inerte ao carbono, mostra pouca interação com o tal elemento, logo tem um efeito mínimo sobre a cinética da transição do grafite em diamante. O ferro (Fe) exibe interação moderada e pode dissolver uma quantidade substancial de carbono, aumentando drasticamente a taxa de transição de uma fase para outra. Já o titânio (Ti) manifesta forte interação e pode combinar com o carbono para formar carbetos, não facilitando a formação de diamantes (SUNG; TAI, 1997).

Para cada catalisador/solvente existe um limite de temperatura, abaixo do qual ele não exerce influência positiva para a formação do diamante. O limite superior das temperaturas da formação do diamante em presença de qualquer catalisador é próximo à temperatura de equilíbrio G-D (BOBROVNITCHII, 1998).

Os metais de transição são utilizados na sua forma elementar ou ligas formadas por dois ou mais elementos. Nas últimas décadas, as pesquisas relacionadas à síntese de diamante via APAT vêm explorando a utilização de ligas ternárias (LI et al., 2017) e quaternárias (GONG et al., 2017), como também a adição de dopantes durante o processo, com o objetivo de alterar as propriedades dos diamantes produzidos e melhorar os parâmetros de síntese (SKURY; MONTEIRO; OLIVEIRA, 2000). Também é investigada a utilização de elementos e compostos

não metálicos, como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos na síntese (PALYANOV et al., 1999, 2009)(BOBROVNITCHII, 1998). Na Tabela 2.2 estão relacionados os valores mínimos de pressão e temperatura para diversos tipos de catalisadores.

Tabela 2.2 – Catalisadores utilizados na síntese de diamantes

Catalisador/Solvente	Pressão (GPa)	Temperatura (°C)
Ni	5,2	1400
Mn	5,4	1500
Co	4,8	1450
Fe	5,1	1400
Ta	6,5	1727
Nb	8,0	1827
Mg	7,7	1827
Ca	8,0	2177
Mn(92)-Ni(8)	4,3	1475
Fe(67)-Ni(33)	5,0	1280
Mn(92)-Co(8)	5,0	1450
Fe(96)-Al(4)	5,7	1597
Zn(83)-Mg(17)	7,7	1357
Ni(80)-Cr(14)-Fe(6)	4,5	1150
P	7,7	1800
CaSO <sub>4</sub>	7,7	1700
CaCO <sub>3</sub>	7,7	1800

Fonte: SUNG; TAI, 1997; TURKEVICH (2002).

### **2.4.2.3 Mecanismo de síntese via APAT**

Várias teorias foram elaboradas a respeito da ação dos catalisadores/solventes sobre o processo de síntese de diamantes, não havendo um consenso comum entre os pesquisadores. Uma das propostas mais aceitas está relacionada com o surgimento de uma fase líquida no sistema catalítico, que diminui abruptamente a barreira de ativação e reduz os parâmetros da síntese de diamante.

Uma vez que o grafite se dissolve no catalisador/solvente fundido, por um período determinado, é gerada uma solução supersaturada em relação ao diamante e não saturada em relação ao grafite, o que propicia a nucleação e crescimento dos cristais de diamante (BOBROVNITCHII, 1998; TURKEVICH, 2002).

Levando em consideração os diagramas de fases dos metais e ligas que incluem o carbono, todos indicam a pressão, temperatura e composição em que os compostos que se formam nestes sistemas fundem e o líquido estável para a formação da fase cúbica do diamante aparece, isto é, a cristalização de diamante a partir da solução fundida torna-se possível. Porém, tal condição teórica não garante a obtenção de fases cúbicas nas condições experimentais. Em ocasiões frequentes, para superar as dificuldades cinéticas que são inerentes às transformações por difusão, pressões e temperaturas que excedem consideravelmente os valores de equilíbrio devem ser garantidas (TURKEVICH, 2002).

#### ***2.4.2.4 Nucleação e crescimento do diamante em condições APAT com a utilização de catalisadores/solventes***

A nucleação dos cristais pode ser classificada em homogênea ou heterogênea. Na homogênea, o núcleo é formado exclusivamente do carbono a partir da solução supersaturada de Me-C. Mas, quando há crescimento do cristal em um corpo estranho ou semente, diz-se tratar de uma nucleação do tipo heterogênea. Esta pode ser induzida, desde que sítios de alta energia sejam constituídos por defeitos estruturais presentes no grafite, tais como superfícies de partículas estranhas, discordâncias ou lacunas (FEDOSAYEV; DERYAGIN; VARASAVSKAJA, 1989).

Já o crescimento do diamante no sistema grafite-metal-diamante pode ser dividido em três processos (FEDOSAYEV; DERYAGIN; VARASAVSKAJA, 1989):

1º - solução do carbono no metal líquido. Em outras palavras, transição do carbono por meio da interface grafite-metal;

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

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

Os processos de nucleação e crescimento podem competir entre si durante o andamento de síntese. Por exemplo, muitos núcleos podem resultar em cristais

menores. Se o processo de nucleação for suprimido para permitir que apenas o de crescimento ocorra, é possível estimar apenas a cinética de crescimento (LIN; LIN; TUAN, 2011).

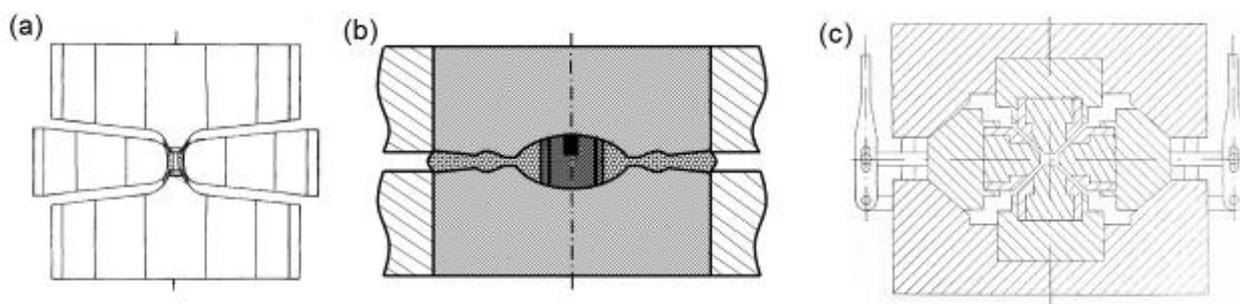
#### **2.4.2.5 Características dos dispositivos de Alta Pressão e Alta Temperatura**

Para a síntese dos materiais superduros, utilizam-se vários tipos de dispositivos de alta pressão (DAPs), que são montados em prensas hidráulicas especiais. De modo geral, o DAP é constituído por elementos capazes de suportar pressões internas entre 4,0 e 8,0 GPa, partes móveis, meio comprimível e aquecedor interno (SKURY, 2001). Para a produção industrial, são utilizados três tipos de dispositivos: o tipo *Belt*, o tipo Bigorna com concavidade central (disponível no LAMAV/CCT/UENF) e o tipo Multipistões com câmara de compressão em forma de cubo. Os esquemas das construções dos DAP são representados na Figura 2.21 (BOBROVNITCHII, 1998)

Para comparar efetivamente os diferentes tipos de DAPs, utilizam-se as seguintes características (BOBROVNITCHII, 1998):

- O volume da câmara de compressão (o volume de trabalho);
- O curso dos pistões ou outros elementos do DAP que geram a pressão;
- Os esforços e condições do apoio (suporte) dos elementos mais carregados;

Figura 2.21 – Dispositivos de alta pressão: Belt (a), Bigorna com concavidade (b) e Multipistões (c)



Fonte: Adaptado de BOVENKERK et al. (1959); RANGEL et al. (2008); SKURY (2001).

O meio comprimível, denominado “cápsula deformável”, é onde a mistura reativa é colocada. Tais cápsulas são diferenciadas em função dos métodos de aquecimento: direto ou indireto. No direto, a corrente elétrica atravessa a mistura reativa. Já no indireto, a parte interna pode ser feita em forma de bucha ou de barra de grafite, sendo melhor a sua produção através da usinagem em torno utilizando um tipo de grafite mais rígido (BOBROVNITCHII, 1998; SKURY, 2001).

Quanto à mistura reativa, esta é constituída pelo grafite comumente na forma de pó, misturado homogeneamente ou disposto em camadas alternadas com o catalisador/solvente, que por sua vez, pode estar em pedaços, pós ou discos (SKURY, 2001).

#### **2.4.2.6 Síntese de diamante usando a técnica APAT na UENF**

Na UENF, o processo APAT já é bem consolidado, e desde 1998 até hoje, já foram realizados diversos trabalhos de síntese de diamantes utilizando a técnica citada. No Quadro 2.1, é demonstrada a cronologia dos trabalhos relacionados direta e indiretamente à produção de diamantes, utilizando catalisadores/solventes.

Quadro 2.1 – Relação de pesquisas relacionadas à síntese de diamante via APAT na UENF.

<b>Ano</b>	<b>Título</b>	<b>Referência</b>
1998	Metodologia de seleção de materiais e tecnologia de fabricação das cápsulas deformáveis utilizadas nos processos de síntese/sinterização dos materiais superduros	Alan Monteiro Ramalho
2001	Aplicação de simulação computacional para avaliação da temperatura durante a síntese do diamante sintético usando as camadas alternadas do grafite	Adriana Meireles Macedo Abreu
2001	Análise através de simulação computacional do perfil de temperatura durante a síntese do diamante policristalino do tipo carbonado	João José de Assis Rangel

Quadro 2.1 – Relação de pesquisas relacionadas à síntese de diamante via APAT na UENF (continuação).

2001	Estudo da influência da variação dos parâmetros elétricos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes em pó	Willian da Silva Vianna
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	Ana Lúcia Diegues Skury
2005	Influência da impregnação da mistura reativa com diluentes sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes via altas pressões e altas temperaturas	Giselle Damasceno Simão Medeiros
2006	Estudo da influência dos parâmetros diretos e indiretos sobre a produtividade do processo de síntese de diamantes usando sistema de automação desenvolvido	Willian Silva Vianna
2007	Obtenção de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas utilizando ligas Mg-Ni como catalisadores-solventes	Apóstolos Jean Sideris Júnior
2008	Estudo da cinética do processo de nucleação e crescimento do diamante no sistema Ni-Mn-C	Valeska Secchin Maciel
2009	Obtenção dos diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de Zn como diluente em condições de altas pressões e altas temperaturas	Luciana Almeida Sá
2010	Obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C dopados com zinco via aplicação de altas pressões e altas temperaturas	Simone Souto da Silva Oliveira
2011	Estudo do processo de síntese de diamante utilizando o sistema Ni-Mn-C com adição de ferro	Quésia de Freitas Silva Fonseca Rodrigues
2014	Síntese de diamante no sistema Ni-Mn-C dopados com carbonatos de cálcio via aplicação de altas pressões e altas temperaturas	Danielle Franklin Gomes de Castro Ferreira

Quadro 2.1 – Relação de pesquisas relacionadas à síntese de diamante via APAT na UENF (continuação).

2015	Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir o hidrocarboneto aromático antraceno	Camila Mendonça Romero Sales
2015	Utilização de magnésio como dopante no processo de síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas usando o sistema Ni-Mn-C	Layzza Tardin da Silva

Fonte: Do autor.

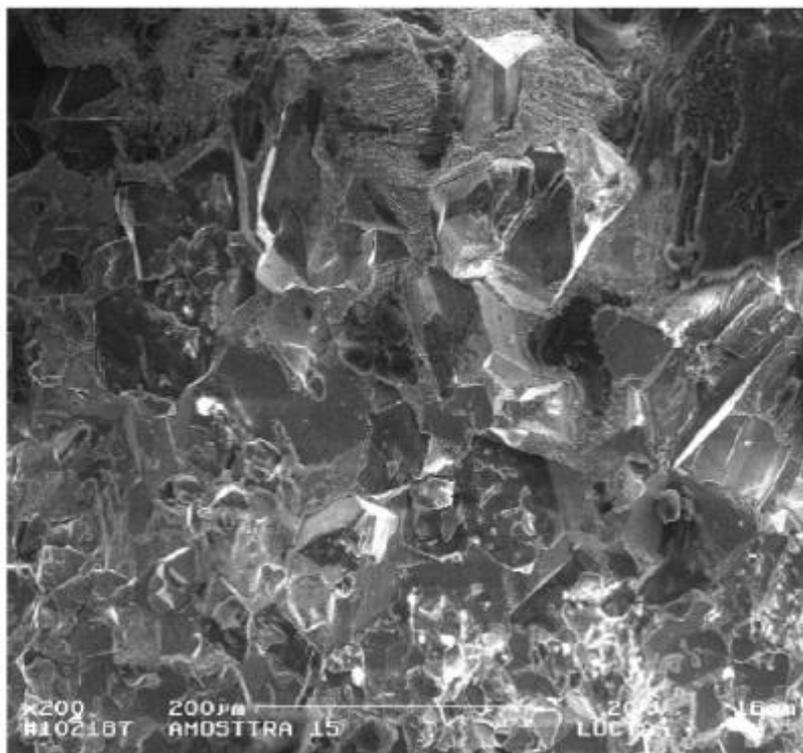
A seguir, serão analisados alguns trabalhos já realizados na UENF utilizando a técnica APAT.

### 1. Grafite Unicarbo 100 com Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>:

Skury (2001) foi a primeira a analisar morfologicamente os cristais de diamante sintetizados via APAT na UENF. Para isso, ela utilizou uma mistura reativa composta por grafite de origem nacional (da marca Unicarbo 100) e liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> (proporção em peso), dispostos em camadas alternadas e na proporção em peso de 1:1. A pressão aplicada variou entre 4,3 e 5,0 GPa, sob um intervalo de temperatura de 1100 a 1400 °C e tempo de 30 segundos. Para a síntese, foi utilizado um DAP do tipo bigorna com concavidade central.

Como resultado, a maioria dos cristais obtidos não apresentava forma, sendo que, com o aumento da granulometria, havia a maior incidência de drusas (Figura 2.22). De acordo com a autora, alguns parâmetros indiretos do processo afetavam a quantidade e a qualidade dos diamantes produzidos, como a quantia de massa da mistura, as oscilações da corrente elétrica durante o procedimento e o seu valor na etapa de pré-aquecimento. Em algumas dessas análises, foram detectados cristais octaédricos e cubo-octaédrico. Os cristais sintetizados eram classificados quanto à sua morfologia e granulometria. Na série de experimentos realizados, a autora observou a concentração dos diamantes no intervalo 250-355 µm, porém foram encontrados alguns cristais maiores que 500 µm (SKURY, 2001).

Figura 2.22 – Morfologia dos cristais sintetizados por Skury, sob pressão de 4,5 GPa e temperatura de 1400 °C



Fonte: SKURY (2001); SKURY; BOBROVNITCHII; MONTEIRO (2003).

## 2. Grafite espectral com $Mn_{60}Ni_{40}$ e dopantes:

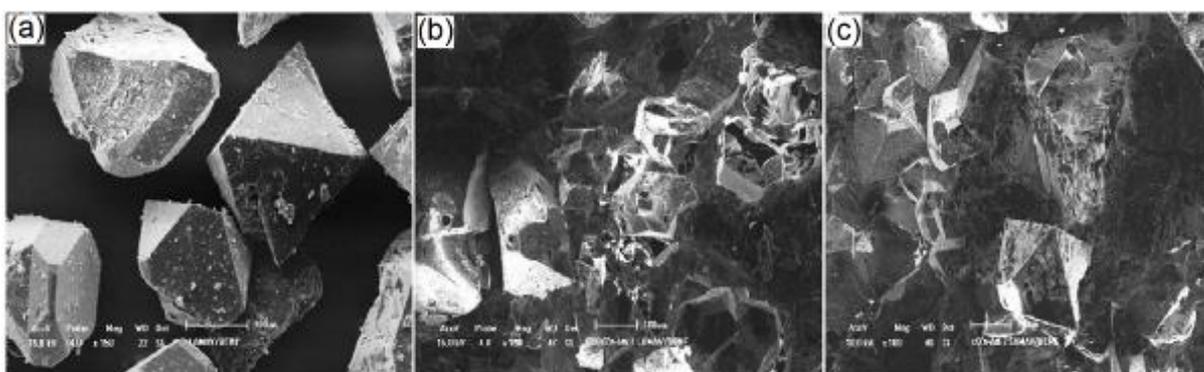
A grande maioria dos trabalhos relacionados diretamente com a síntese de diamante utiliza dopante. A seguir, são relatadas três pesquisas que utilizaram grafite espectral (de origem ucraniana) e liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  como mistura reativa (proporção de 1:1, em peso), com diferentes dopantes em diversas porcentagens. Foi utilizado o DAP do tipo bigorna com concavidade central. Os principais parâmetros de síntese e os dopantes utilizados foram:

- Pressão de 4,5 GPa, sob temperatura de 1250 °C, aplicados por 1 minuto e magnésio como dopante (1-5%, em peso) (SILVA, 2016);
- Pressão de 4,7 GPa, sob temperatura de 1300 °C, aplicados por 8 minutos e ferro como dopante (1-5%, em peso) (RODRIGUES, 2011);
- Pressão de 4,6 GPa, com temperatura variando entre 1250-1300 °C, aplicados por 10 minutos e zinco como dopante (1-5%, em peso) (SÁ, 2009).

A partir dos resultados reportados, os diamantes produzidos no sistema MnNi-C, sem a utilizando de dopantes e considerando o DAP citado, apresentam

morfologia octaédrica e tetraédrica, além de drusas e cristais não facetados. Os cristais comumente apresentam imperfeições em suas faces e possuem superfícies irregulares (Figura 2.23a-c) (RODRIGUES, 2011; SÁ, 2009; SILVA, 2016).

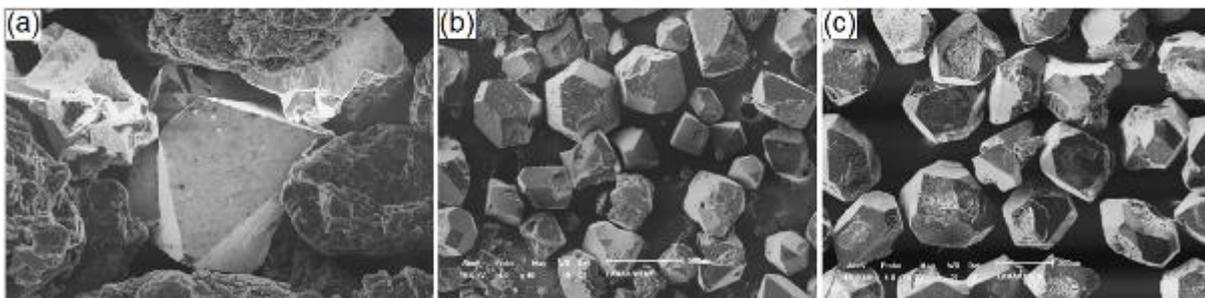
Figura 2.23 – Morfologia dos cristais sintetizados por: Silva (a), Rodrigues (b) e Sá (c), sem a adição de dopantes



Fonte: RODRIGUES (2011); SÁ (2009); SILVA (2016).

Com a adição de magnésio, foi observada a menor quantidade de defeitos superficiais para a adição de 1% de dopante. Os cristais sintetizados apresentavam morfologia cúbica e octaédrica (Figura 2.24a), exceto para o teor de 5%, que apresentou morfologia octaédrica predominante. Quanto à adição de ferro, também houve a redução da quantidade de defeitos na superfície, além da redução do número de cristais não facetados. As morfologias predominantes dos cristais sintetizados foram cúbica, tetraédrica e cubo-octaédrica (Figura 2.24b). Além do mais, os cristais apresentavam granulometria entre 150 a 212  $\mu\text{m}$ , independente do teor de ferro adicionado. Já com a adição do zinco, além da redução da quantidade de defeitos superficiais, houve a predominância de cristais cubo-octaédricos (Figura 2.24c) e com granulometria dominante entre 150 a 212  $\mu\text{m}$ . Para todos os tipos de dopantes considerados, além das morfologias definidas, também foram identificados cristais não facetados e drusas (RODRIGUES, 2011; SÁ, 2009; SILVA, 2016).

Figura 2.24 – Morfologia dos cristais sintetizados com a adição de 1% de zinco (a), 3% de ferro (b) e 3% de zinco (c)

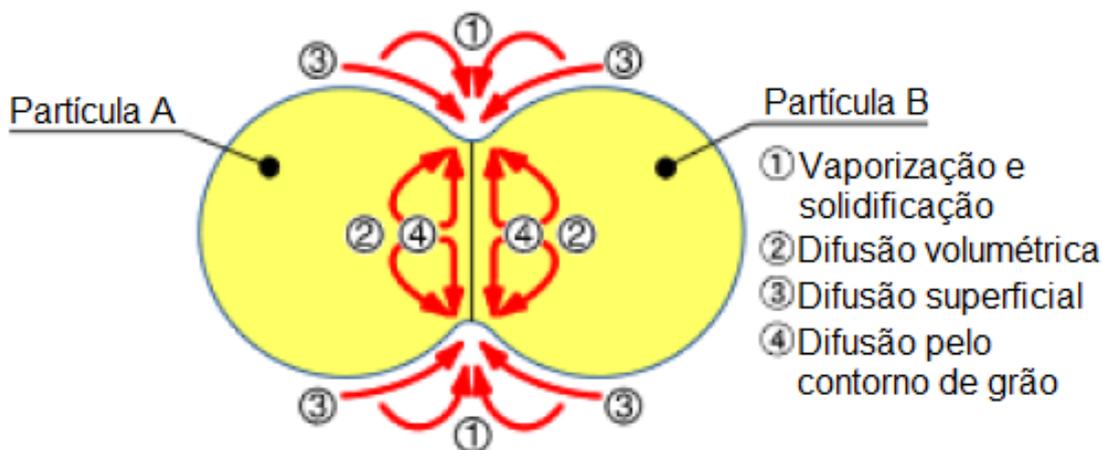


Fonte: RODRIGUES (2011); SÁ (2009); SILVA (2016).

### 2.4.3 A técnica Spark Plasma Sintering

*Spark plasma sintering* (SPS), também conhecido como sinterização por corrente elétrica pulsada (*Pulsed electric current sintering* - PECS) é uma técnica de sinterização que aplica força uniaxial e corrente elétrica direta pulsada (*on-off*) sob baixa pressão (até 100 MPa), a fim de executar a consolidação da matéria-prima em pó com maior rapidez. Essa forma direta de aquecimento permite a aplicação de elevadas taxa de aquecimento e resfriamento, promovendo a densificação do material através do crescimento dos grãos, a partir de mecanismos de difusão, mantendo as propriedades intrínsecas do produto em seus corpos totalmente densos (Figura 2.25) (SUÁREZ et al., 2013).

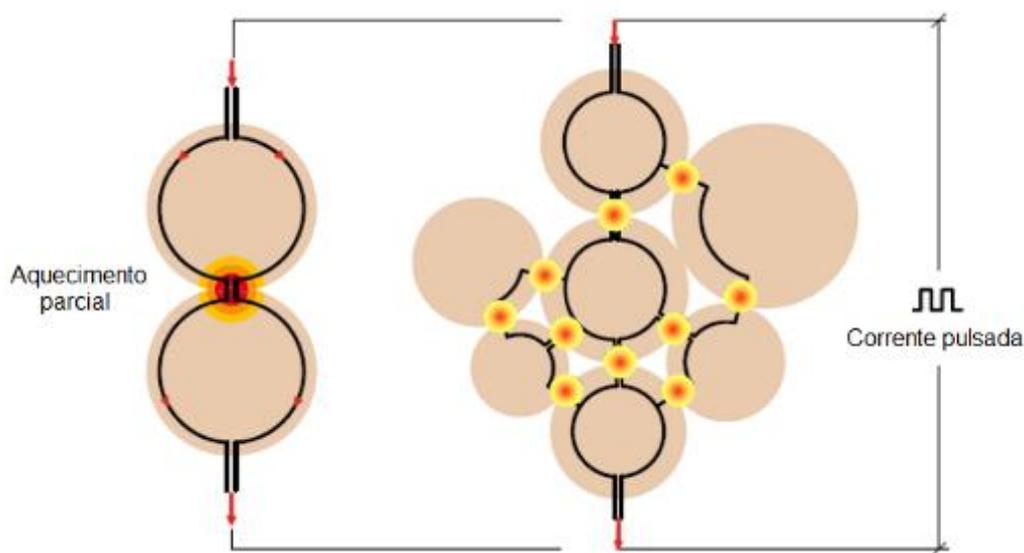
Figura 2.25 – Caminho de transferência de material durante a sinterização



Fonte: Adaptado de SUÁREZ et al. (2013).

É considerado um método de sinterização rápida em que a potência de aquecimento não é distribuída apenas sobre o volume do pó compactado homogeneamente em uma escala macroscópica, mas também é dissipada nos pontos de contato das partículas de pó, em escala microscópica (Figura 2.26), onde é requisitado energia para o processo de sinterização. Esse fato resulta em um comportamento favorável para a sinterização, com menor crescimento do grão e decomposição do pó reprimida (SUÁREZ et al., 2013).

Figura 2.26 – Dissipação de energia em escala microscópica



Fonte: Adaptado de SUÁREZ et al. (2013).

Os sistemas SPS oferecem muitas vantagens em relação aos sistemas convencionais, utilizados em processos de sinterização, como *hot press sintering* (HP), *hot isostatic pressing* (HIP) ou fornos atmosféricos. Tais vantagens incluem: facilidade de operação e controle preciso da energia de sinterização, além da elevada velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade. Embora semelhante em alguns aspectos do HP, o processo SPS é caracterizado pela aplicação de corrente elétrica através de uma fonte de energia, levando a um aquecimento muito rápido e eficiente. As taxas de aquecimento durante o processo SPS dependem da geometria do conjunto matriz/amostra, de suas propriedades térmicas e elétricas e da fonte de energia elétrica. Podem ser atingidas taxas de aquecimento de até 1000 °C/min. Conseqüentemente, o tempo de

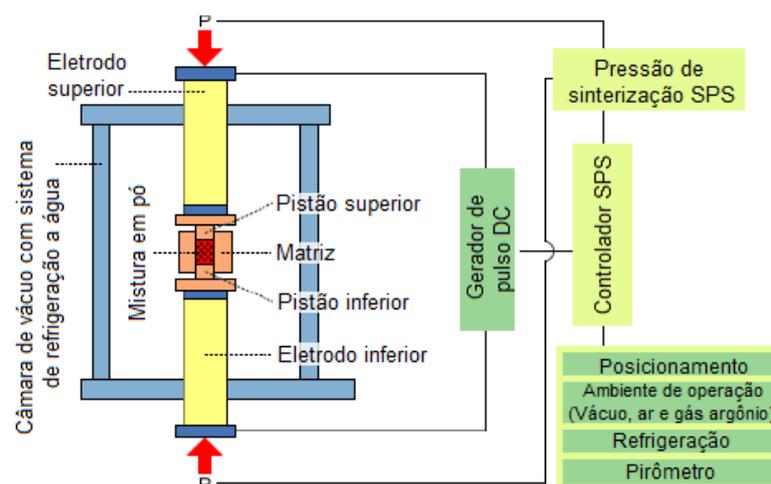
processamento leva alguns minutos, dependendo do material, dimensões da peça, configuração e capacidade do equipamento (SUÁREZ et al., 2013).

No entanto, deve ser mencionado que, nos processos SPS, o problema da condutividade elétrica adequada dos pós e a realização de uma distribuição de temperatura homogênea é particularmente perspicaz. Desta forma, a corrente elétrica aplicada durante os processos SPS pode, em geral, assumir diferentes intensidades e formas de onda que dependem das características da fonte de energia utilizada. Para permitir um comportamento homogêneo de sinterização, os gradientes de temperatura dentro da amostra devem ser minimizados. Parâmetros importantes que determinam drasticamente a distribuição de temperatura dentro da amostra são a condutividade elétrica do material da amostra, a espessura da parede da matriz e a presença de papéis de grafite usados para evitar o contato direto entre as partes de grafite (matriz e pistões) e a amostra e garantir contatos elétricos entre todas as partes (SUÁREZ et al., 2013).

#### 2.4.3.1 Configuração e processo da SPS

O sistema consiste em uma máquina de sinterização SPS com pressurização uniaxial vertical, uma câmara de vácuo refrigerada a água, controle de atmosfera, unidade de escape de vácuo, gerador de pulso DC (*direct current*) de sinterização especial e um controlador SPS (Figura 2.27) (SUÁREZ et al., 2013).

Figura 2.27 – Configuração do sistema SPS e da câmara de vácuo



Fonte: Adaptado de SUÁREZ et al. (2013).

O material em pó é posto no interior da matriz, entre os pistões, no estágio de sinterização na câmara e mantidos entre os eletrodos. Geralmente, a matriz e os pistões são feitos com grafite de alta densidade, com elevada condutividade elétrica. Isto, geralmente, limita a pressão aplicada no sistema, que pode atingir na prática 100 MPa. Sob pressão e pulso energizado, a temperatura sobe rapidamente para 1000~2500 °C acima da temperatura ambiente, resultando na produção de um compacto sinterizado de alta qualidade em apenas alguns minutos. O equipamento permite usar, além do vácuo, gás inerte ou atmosfera ambiente como atmosfera de sinterização. Baixas tensões (tipicamente entre 10 e 15 V), mas altas correntes (entre 1000 e 20000 A) são aplicadas (SANTOS, 2016; SUÁREZ et al., 2013).

A técnica propõe analisar a energia gasta no processamento pelo controle da potência elétrica e controlar a densificação alcançada pelo material acompanhando o deslocamento do pistão em função da temperatura. Algumas características positivas observadas na SPS (SANTOS, 2016):

- Aplicação em cerâmicas, metais, polímeros, compósitos e estruturas com gradiente funcionais;
- Obtenção de altas densidades das estruturas;
- Processamento dos materiais em temperaturas geralmente inferiores àquelas aplicadas em outras técnicas;
- Tempos comparativamente muito mais curtos de processamento do que as técnicas de sinterização concorrentes;
- Menor tamanho de grãos da estrutura, devido ao curto tempo e à menor temperatura utilizada (permite manter a fina granulometria de materiais nanoparticulados).

O tamanho da seção transversal da amostra é um fator limitante para o uso dessa técnica, uma vez que tal parâmetro influencia na carga total aplicada pela prensa e na densidade de corrente que passa pelo conjunto matriz/pistões/amostra (SANTOS, 2016).

#### ***2.4.3.2 Princípios e mecanismos do processo SPS***

O processo SPS baseia-se no fenômeno da descarga de centelha elétrica: uma corrente de alta energia e baixa voltagem gera momentaneamente uma faísca

de alta temperatura, de dezenas de milhares de graus Celsius entre as partículas, resultando em uma ótima difusão térmica e eletrolítica. As temperaturas de sinterização vão até 2000°C. A vaporização, fusão e sinterização são concluídas em curtos períodos de aproximadamente 5 a 20 minutos, incluindo o aumento de temperatura e o tempo de espera. Várias explicações foram propostas para o efeito do SPS, dentre elas (SUÁREZ et al., 2013):

### **1. Geração do plasma:**

Inoue e os inventores do processo SPS sugeriram originalmente que os impulsos geravam descargas de plasma entre os contatos das partículas, justificando o termo *Spark Plasma Sintering* (Sinterização por faísca de plasma) e *Plasma Activated Sintering* (Sinterização ativada por plasma) (INOUE, 1965). Eles alegaram que a ionização no contato de partículas devido a descargas de faíscas desenvolveu “pressões impulsivas” que facilitaram a difusão dos átomos nos contatos. Groza e pesquisadores (1999) sugeriram que uma corrente pulsada tinha um efeito de limpeza nas superfícies das partículas com base na observação de um limite de grãos sem oxidação formada entre partículas. Se o plasma é gerado ou não, ainda não foi confirmado diretamente por experimentos. Portanto, não há evidências conclusivas para o efeito de uma geração de plasma na SPS. A decorrência de uma descarga de plasma ainda é debatida, mas parece ser amplamente aceito que as descargas elétricas ocasionadas podem ocorrer em um nível microscópico (GROZA; ZAVALIANGOS, 2000; SUÁREZ et al., 2013).

### **2. Efeito Joule:**

O Efeito Joule devido à passagem de corrente elétrica através de partículas auxilia na soldagem das partículas sob pressão mecânica. O intenso efeito de aquecimento Joule na superfície condutora de partículas pode, muitas vezes, resultar em atingir o ponto de ebulição e, portanto, leva a vaporização localizada ou limpeza de superfícies do pó. Esse fenômeno garante um caminho favorável para o fluxo da corrente (SUÁREZ et al., 2013).

### **2.4.3.3 Síntese de diamante usando a técnica SPS**

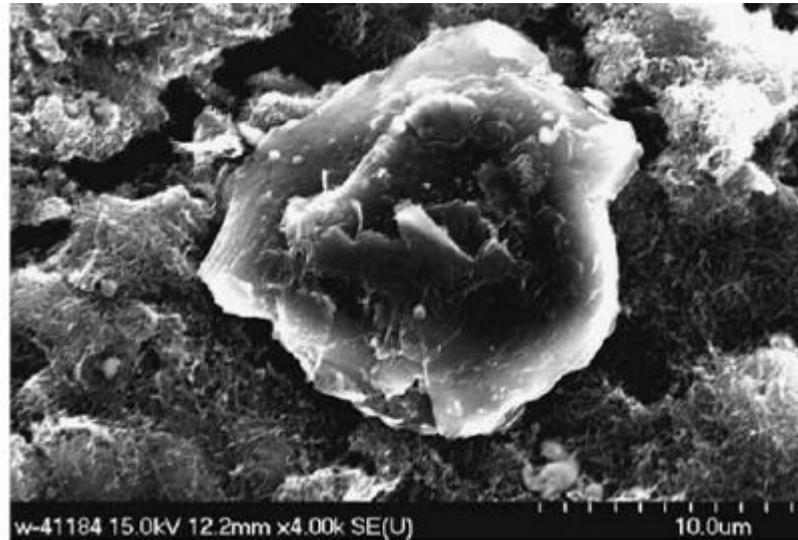
Como já foi dito, a técnica SPS é utilizada em procedimentos com o objetivo de sinterizar a matéria-prima em pó, porém, algumas pesquisas já foram realizadas aplicando a técnica com o objetivo de sintetizar novas fases, como a síntese de compósitos com matriz cerâmica constituída por carboneto de boro e diboreto de titânio (HULBERT et al., 2009), além da síntese de diamante, que será abordada com maior detalhe nesse tópico.

A síntese de diamante usando a técnica *Spark Plasma Sintering* ainda é uma prática recente, comparada com a técnica APAT, porém já há trabalhos que relatam a transformação de diversas fontes carbonáceas em diamante, sob diversas condições. A seguir, serão analisados os procedimentos já realizados utilizando o método SPS.

#### **1. Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (Multi-walled carbon nanotubes – MWNTs) sem catalisadores:**

Zhang et al., (2005) foram os primeiros a encontrarem diamante sob condições SPS de 1500 °C e baixa pressão, utilizando nanotubos de carbono de múltiplas paredes e nenhum tipo de catalisador. Com diâmetros entre 20-50 nm e comprimento entre 300nm-50 µm, os nanotubos de carbono foram prensados em uma matriz de grafite densificado, a fim de formar um cilindro de 20 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Sob pressão axial de 80 MPa, em vácuo, foi adotada uma taxa de aquecimento de 100 K/min e o processo teve duração de 20 minutos. Foram obtidos cristais de diamantes bem cristalizados, com tamanhos de partícula que variam de 300 nm a 10 µm (Figura 2.28).

Figura 2.28 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de nanotubos de carbono sinterizada a 1500 °C, sob pressão de 80 MPa, mostrando um grande cristal de diamante



Fonte: ZHANG et al. (2005).

Diante da redução drástica de pressão necessária para a formação de diamantes (de GPa para MPa), os autores acreditam na ocorrência de faíscas de plasma durante o processo SPS, causando elevadas temperaturas localizadas, contribuindo para a conversão de nanotubos de carbono em diamantes.

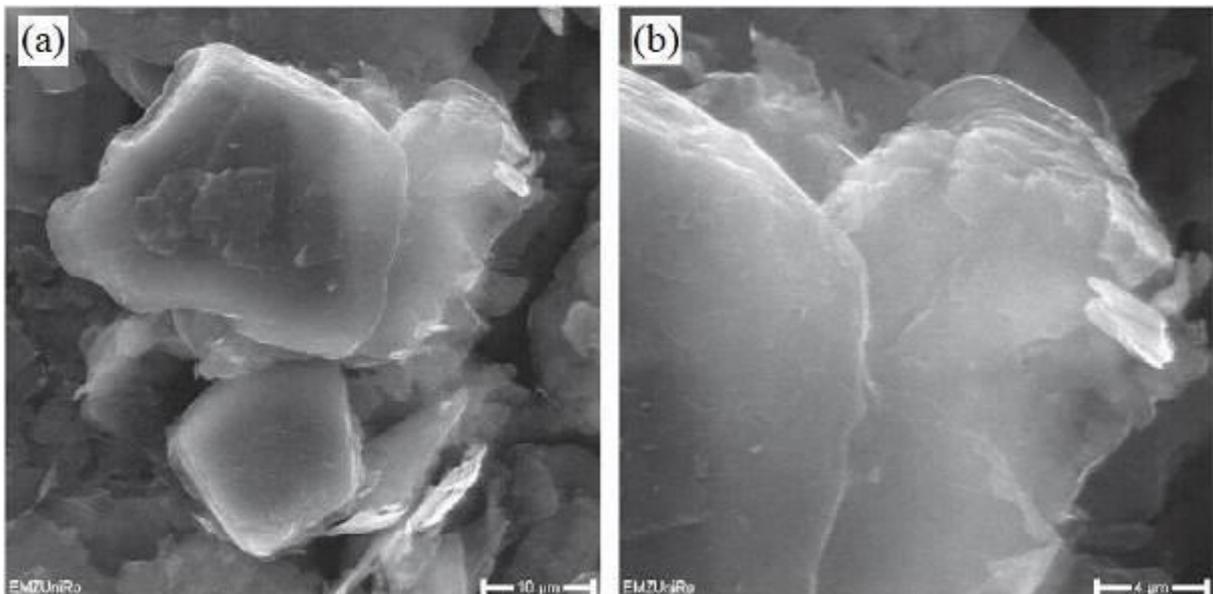
O princípio de sinterização exclusivo da SPS, com a presença de faíscas de plasmas, desempenha um papel fundamental na conversão dos nanotubos de carbono em diamantes e o mecanismo envolve a ruptura de algumas ligações C-C, a formação de nanoestruturas de carbono “tipo-cebola” e a nucleação e crescimento da fase de diamante nos núcleos dessas estruturas. Fases intermediárias semelhantes foram relatadas em procedimentos relacionados com o crescimento de diamante e com pressões muito maiores. Os autores acreditam que as elevadas temperaturas e as faíscas de plasma são correspondentes às irradiações de elétrons ou feixes de íons ou altas pressões (SHEN et al., 2006; ZHANG et al., 2005).

## 2. Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (Multi-walled carbon nanotubes – MWNTs) com catalisadores:

A conversão de diamante a partir de nanotubos de carbonos de múltiplas paredes também foi investigada com a presença de catalisador. Os nanotubos de

carbono foram misturados com a liga Fe-35Ni, na proporção em peso de 1:1. Os experimentos foram conduzidos sob temperaturas entre 1100-1500 °C e pressão uniaxial de 70 MPa, em vácuo, por um período de 20 minutos. Depois de sinterizadas a 1200 °C, cristais de diamantes com tamanho de 10-40 µm foram observados nas amostras (Figura 2.29a). Também foram identificados cristais nas amostras sinterizadas entre 1300-1500 °C, porém não houve o aumento de partículas com o aumento da temperatura. Foi identificado, a partir de microscopia de alta definição, cristais de diamantes com textura camada por camada (Figura 2.29b) (ZHANG et al., 2011).

Figura 2.29 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra sinterizada a 1200°C (a-b), exibindo o processo de crescimento do diamante



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2011).

De acordo com os autores, a temperatura de 1200 °C é uma excelente temperatura de sintetização de diamante a partir da mistura de nanotubos de carbono e Fe-35Ni. Tal temperatura é bem menor que a utilizada para misturas de nanotubos de carbono sem a presença de catalisadores (1500 °C). Isso indica que o catalisador FeNi é eficaz em melhorar a conversão do diamante a partir da determinada fonte carbonácea, pela técnica SPS (ZHANG et al., 2011).

Muitas estruturas em camadas “tipo flocos” de carbono foram encontradas nas amostras sinterizadas entre 1200-1500 °C, o que indica que os cristais de diamantes surgiram a partir dessas estruturas. De acordo com os autores, os

nanotubos de carbono cresceram em “flocos de diamante” em camadas perpendiculares à direção da pressão aplicada no processo. Assim, esses reagiram juntos e formaram um cristal de diamante tridimensional. Em outras palavras, o mecanismo de crescimento do diamante a partir de nanotubos é um modelo camada por camada, pelo método SPS. Tal modelo pode ser aplicado para a transformação de nanotubos em diamante, com e sem a presença de catalisadores e pode ser útil para a síntese de grandes cristais via SPS (ZHANG et al., 2011).

### **3. Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (Multi-walled carbon nanotubes – MWNTs) em diferentes atmosferas e baixa pressão de síntese:**

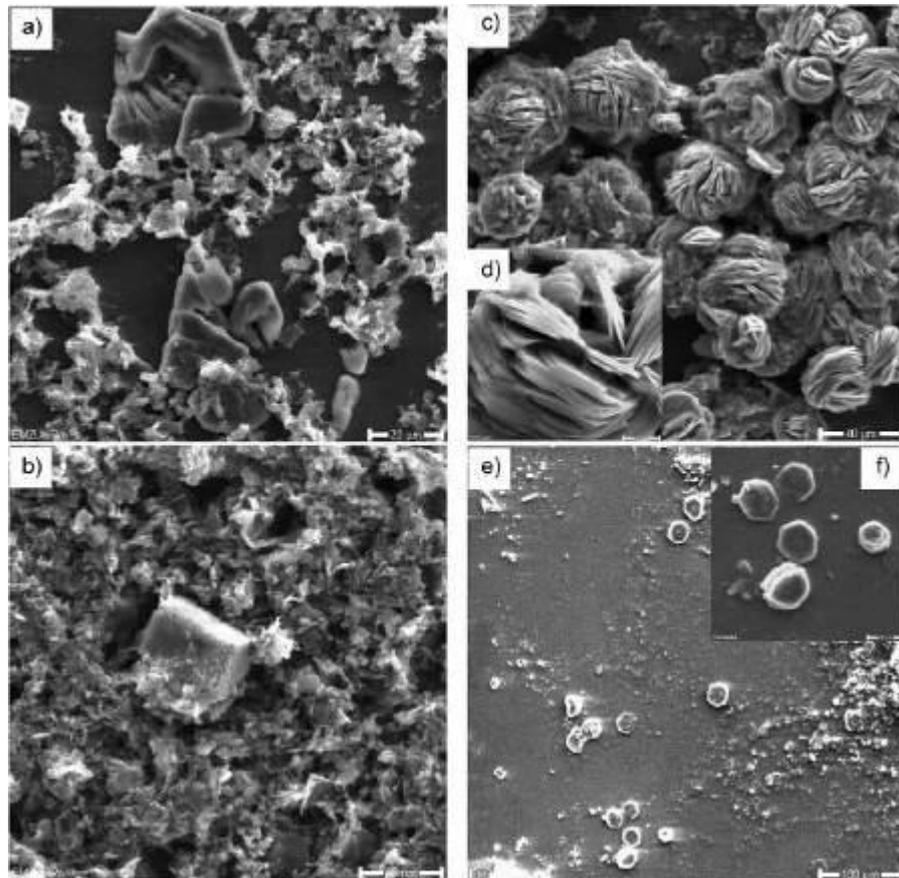
Também foram realizados experimentos variando a atmosfera de sinterização, utilizando nanotubos de carbono, com e sem a presença de catalisador. O catalisador empregado também foi o Fe-35Ni, na proporção em peso de 1:1, com o nanotubo de carbono. Foi aplicada pressão de 9,55 MPa, que é a mínima disponível pelo equipamento utilizado. Quanto a temperatura, foi utilizado 1500 °C para a amostra de nanotubos de carbono puro e 1200 °C para a mistura nanotubos/FeNi, baseado nas pesquisas anteriormente realizadas pelos autores. As amostras foram sinterizadas a vácuo e com gás argônio. Foi empregue uma taxa de aquecimento de 100K/min e tempo de sinterização de 20 minutos (ZHANG et al., 2012a).

De acordo com os autores, a pressão utilizada é muito baixa (9,55 MPa), de modo que seu efeito é insignificante para a conversão em diamante. Nas atmosferas de vácuo e gás argônio (Ar), algumas frações de carbono híbrido  $sp^3$  foram obtidas a partir dos nanotubos crus e cristais de diamante cúbico foram gerados das amostras de nanotubos/FeNi (Figura 2.30a-b). O efeito do plasma no SPS aumentou a entropia de todo o sistema, resultando em uma temperatura de sinterização menor para a formação de diamante. Como resultado, diamantes foram convertidos através da mistura nanotubos/FeNi, na condição de baixa pressão aplicada. Os autores também afirmam que o plasma gerado durante a operação SPS desempenha o papel principal e fornece a maior parte da energia necessária para a formação do diamante. O plasma pulsado forneceu energia equivalente a milhares de graus para ajudar os nanotubos em suas barreiras de ativação para formar a fase de diamante com o auxílio do catalisador/solvente FeNi. Isso leva à transformação dos nanotubos constituídos por ligações do tipo  $sp^2$  em diamantes com ligações do tipo  $sp^3$ . Assim,

tal estudo forneceu outra evidência importante para a existência de plasma durante o processo SPS, com a formação de diamante em baixa pressão (ZHANG et al., 2012a).

Nos experimentos em atmosfera com gás Ar, as amostras com nanotubos obtiveram uma maior fração híbrida de carbono  $sp^3$ , comparado com os experimentos a vácuo. Já nas amostras de nanotubos/FeNi processadas em atmosfera com gás Ar, apareceram estruturas de carbono “tipo flor” e cristais de diamantes de elevada qualidade, com formato hexaédrico (Figura 2.30c-f). No entanto, apenas alguns diamantes com forma incompleta foram encontrados nas amostras de nanotubos/FeNi processadas a vácuo. Tal diferença indica que a atmosfera de gás Ar, durante o processo SPS, aumenta a geração de plasma e promove a transição do diamante (ZHANG et al., 2012a).

Figura 2.30 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de nanotubos/FeNi sinterizadas a 1200°C e 9,55 MPa, em vácuo (a,b) e com gás Ar (c-f)



Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2012a).

Outro ponto importante observado pelos autores foi que, mesmo utilizando o mesmo programa de temperaturas e materiais iniciais, a corrente e a voltagem eram bem maiores nos experimentos com atmosfera com gás Ar. A maior corrente e tensão na atmosfera Ar durante o procedimento gerou maior quantidade de faíscas de plasma, criando assim mais diamantes. Os autores afirmam que o plasma gerado momentaneamente a partir do gás ionizado produziram temperaturas de até milhares de graus e, assim, promoveram a transição em diamante (ZHANG et al., 2012a).

#### **4. Nanotubos de carbono de parede única (Single-walled carbon nanotubes – SWNTs) sem catalisadores:**

Nanotubos de carbono de parede única (Single-walled carbon nanotubes – SWNTs) também foram utilizados no processo de conversão em diamante através do processo SPS, sem a presença de catalisadores. Para isso, foi empregada uma pressão de 100 MPa, sob uma temperatura de 1700 °C, durante 10 minutos. Nanodiamantes com tamanhos entre 7-17 nm foram encontrados (MIRZAEI et al., 2016).

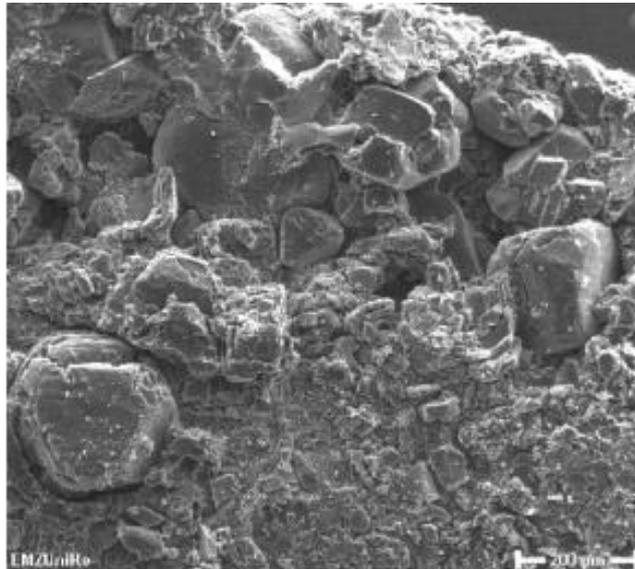
Durante o processo SPS, um elevado pulso DC flui através da superfície dos SWNTs, quebrando as ligações de carbono  $sp^2$ . As interações entre os elétrons e íons de carbono resultam no aquecimento rápido e subsequente evaporação dos nanotubos de carbono. Os autores especulam que os mecanismos de formação dos nanodiamantes podem corresponder a um dos seguintes mecanismos: No primeiro, a estrutura tubular do nanotubo pode entrar em colapso durante o processo SPS depois que as ligações C-C são quebradas, formando muitas estruturas de carbono tipo “cebola”. Zhang et al. (2005) relataram anteriormente a transição de MWCNTs para tais estruturas de carbono tipo “cebola” usando a técnica SPS. Clusters de diamantes podem se formar quando ocorre forte compressão no centro das estruturas tipo “cebola” e os núcleos de diamante crescem na direção da superfície dessas estruturas. Pelas informações coletadas pelos pesquisadores, os SWCNTs utilizados possuíam diâmetro médio de aproximadamente 2 nm. Uma vez que os nanodiamantes gerados são confinados nas estruturas tipo “cebola”, o diâmetro dos NDs devem ser inferiores a 2 nm. No entanto, o diâmetro dos NDs reais era de cerca de aproximadamente 10 nm. Logo, tal mecanismo não corresponde aos dados coletados. Um segundo mecanismo possível relata que os átomos de carbono

gasosos se evaporam diretamente dos SWCNTs a temperaturas localmente muito altas para gerar os núcleos dos NDs. Posteriormente, os átomos de carbono gasosos adsorvem continuamente nos núcleos, formando finalmente os NDs (MIRZAEI et al., 2016).

### 5. Fulereno (C60) sem catalisadores:

Zhang et al., (2012) fizeram outros experimentos utilizando como matéria-prima o pó de fulereno (C60), com tamanhos de partículas variando de 40 a 100 nm, sem a adição de catalisadores. As pressões foram de 50 e 80 MPa e temperatura variou entre 1100-1500 °C, em vácuo. A taxa de aquecimento usada foi de 100 °C/min e a duração do processo de sinterização durou 20 minutos. Como resultado, cristais de diamantes foram obtidos a partir de 1150 °C, nas duas pressões aplicadas. De acordo com o estudo, o processamento a temperatura de 1300 °C obteve melhores resultados, para a pressão de 50 MPa (Figura 2.31). O tamanho de partícula dos cristais de diamante chegou a 250 µm.

Figura 2.31 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra de C60, sinterizada a 1300°C, sob pressão de 50 MPa, mostrando um cristal de diamante com formato hexaédrico



Fonte: ZHANG et al. (2012b).

Os autores afirmam que a alta fração híbrida  $sp^3$  no C60 e o plasma gerado através do campo elétrico pulsado levam a transformação em diamante. Além do

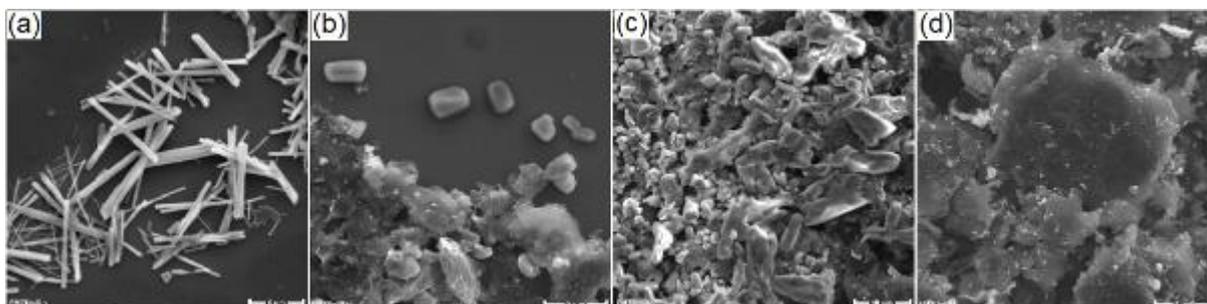
mais, tal conversão acontece de forma direta, sem a formação de qualquer fase intermediária (ZHANG et al., 2012b).

## 6. Grafite sem/com catalisadores:

Zhang e colaboradores também realizaram experimentos com o grafite, nas mesmas condições dos experimentos com nanotubos de carbono e C60, sem a utilização de catalisadores e não foi identificada a conversão em diamante (ZHANG; MIHOC; BURKEL, 2010).

Quanto a utilização do grafite com catalisadores, foram testadas quatro ligas diferentes: Ni, MnNi, MnNiFe e AlCuFe. Cada catalisador foi pesado e misturado com o pó de grafite em uma proporção em massa de 4:6. As amostras foram sinterizadas sob pressões de 10-80 MPa e temperaturas de 1200-1500 °C. Os resultados mostraram que cristais de diamante foram convertidos do grafite sob condições SPS de 1300 °C, por um período de 20 minutos e sob pressão de 50 MPa, para todos os catalisadores utilizados. Na mistura grafite/Ni, foram obtidos nano e micro hastes de diamantes, com diâmetro de 80 nm a 2 µm (Figura 2.32a). Quanto a mistura grafite/AlCuFe, foram obtidos diamantes com tamanhos entre 1 e 3 µm (Figura 2.32b). Com MnNi como catalisador, algumas pequenas hastes de diamante foram encontradas na amostra (Figura 2.32c). Já a mistura grafite/MnNiFe, não foram encontrados cristais de diamantes visíveis (Figura 2.32d) (ZHANG; BURKEL, 2012).

Figura 2.32 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de grafite a 1300 °C, sob pressão de 50 MPa com Ni (a), AlCuFe (b), MnNi (c) e MnNiFe (d) exibindo diferentes diamantes



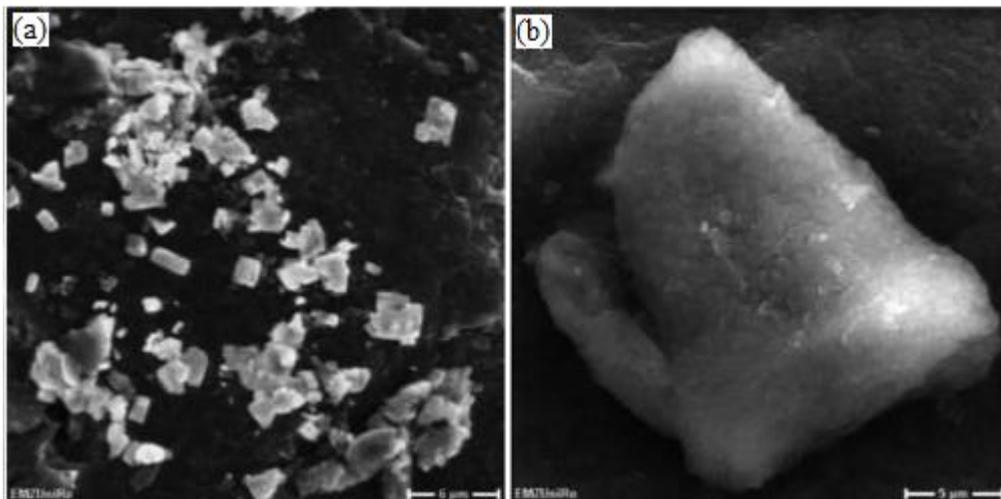
Fonte: Adaptado de ZHANG; BURKEL (2012).

## 7. Nanoplaquetas de grafeno sem catalisadores:

As nanoplaquetas de grafenos também foram estudadas no processo de conversão em diamante. Tais nanoplaquetas eram constituídas por pilhas com menos de 10 folhas em forma de plaquetas, com área superficial de 750 m<sup>2</sup>/g, o que levou a uma espessura de partícula de menos de 2 nm e diâmetro inferior de 2 μm. No processo de sinterização, a temperatura variou entre 700-1500 °C, aplicando uma pressão uniaxial de 80 MPa, em vácuo e sem a utilização de catalisador. O processo teve duração de 20 minutos (ZHANG; EISENHUT; BURKEL, 2014).

Os cristais de diamantes foram encontrados nas temperaturas entre 1100-1500 °C, sendo que a melhor transformação ocorreu no intervalo de temperatura de 1300-1400 °C, com tamanhos de cristais variando entre 4-18 μm (Figura 2.33). Diante desse resultado, observou-se que os cristais de diamantes obtidos através do grafeno são bem menores que os obtidos pelos nanotubos de carbono (até 150 μm) e pelo C60 (até 250 μm), nas mesmas condições de sinterização. Enquanto o grafeno é um material puro com hibridização sp<sup>2</sup>, nanotubos de carbono e fulerenos possuem uma fração híbrida sp<sup>3</sup> devido as deformações angulares entre as ligações (ZHANG; EISENHUT; BURKEL, 2014).

Figura 2.33 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas a 1300 °C (a) e 1400 °C (b) mostrando os cristais de diamantes sintetizados



Fonte: Adaptado de ZHANG; EISENHUT; BURKEL (2014).

De acordo com os autores, plasmas momentâneos podem ser gerados nos contatos intergranulares ou nas interfaces das partículas do pó, no campo DC

pulsado. Existe uma barreira de ativação muito alta do grafeno ( $sp^2$ ) para o diamante ( $sp^3$ ). Os plasmas podem gerar altas temperaturas localizadas, que carregam uma grande quantidade de energia para superar tal barreira de ativação. Os plasmas gerados aumentam a entropia de todo o sistema SPS, o que resulta em condições mais suaves para a formação de diamantes (ZHANG; EISENHUT; BURKEL, 2014).

A geração de plasma no campo DC durante o procedimento é a principal razão termodinâmica para a nucleação de diamantes. No entanto, o grafite não pode ser transformado em diamante nas mesmas condições, concluindo que as nanoplacas de grafeno são bastante diferentes do grafite. Durante o procedimento SPS, as nanoplacas de grafeno em camada foram dispostas de maneira aleatória e sofreram a pressão uniaxial, sendo pressionadas paralelamente entre si, mas também foram inclinadas e dobradas. Durante a consolidação da SPS, as áreas de contato com camadas de grafeno inclinadas e dobradas geraram uma quantidade considerável de falhas de empilhamento, além das densidades de deslocamento localmente altas. Devido a pressão aplicada, a difusão ocorreu e as ligações covalentes entre as nanoplacas de grafeno podem ser estabelecidas. As ligações covalentes entre camadas levaram a formação de regiões com átomos de hibridização  $sp^3$ . Os domínios com átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  poderiam servir como locais de nucleação de diamante e poderiam reduzir as barreiras de nucleação. Com o grafite puro, durante o SPS, no entanto, houve apenas algumas falhas de empilhamento à baixa pressão de 80 MPa, e como observado, esse número limitado de falhas de empilhamento inibiu a formação de diamante. Resumindo, devido a corrente pulsada, as temperaturas locais extremamente altas, juntamente com a eventual formação de plasma, suportam a criação de novos vínculos nas regiões de altas densidades de falhas de empilhamento que servem como centros de nucleação para o crescimento do diamante (ZHANG; EISENHUT; BURKEL, 2014).

#### **8. Nanofibra de carbono sem catalisadores:**

Nanofibras de carbon (*Carbon nanofibers* – CNFs) também foi utilizado como fonte carbonácea na conversão em diamante, utilizando a metodologia SPS. Tal matéria-prima possui diâmetro entre 20-100 nm e comprimento de vários micrômetros. Os experimentos foram conduzidos na pressão atmosférica, sob

temperatura de 1500 °C, em atmosfera de vácuo, com duração de 5 minutos (LUO et al., 2015).

Após o tratamento SPS, as nanofibras tratadas podem ser divididas em quatro seções de acordo com as diferentes morfologias apresentadas (LUO et al., 2015):

- A seção A apresenta CNFs sem mudanças notáveis, mas as camadas gráficas tornaram-se contínuas e ordenadas, melhorando o grau de grafitação;
- A seção B apresenta o segmento cristalino em forma de tira que era composto por uma estrutura de camada gráfica contínua e rígida;
- A estrutura da seção C era do tipo “cebola”, em que as camadas gráficas se dobraram muito e formaram uma estrutura em forma de anel;
- A seção D trata-se de uma partícula bem cristalizada, envolvida por conchas gráficas.

Além das quatro seções com diferentes morfologias, outras descobertas foram feitas, tais como: a transformação da microestrutura geralmente ocorreu na ponta dos CNFs; As camadas gráficas de CNFs quebraram com a aplicação da pressão uniaxial e o comprimento das nanofibras diminuiu com o aumento da pressão; Foram identificadas várias partículas de diamantes menores formadas em um CNF, porém, na maioria dos casos, apenas uma partícula de diamante era formada em um CNF (LUO et al., 2015).

Com base nas observações das microestruturas, os autores sugerem que o processo de conversão dos CNFs “sólidos” em diamante apresenta a seguinte sequência: CNFs “sólidos” de transição → CNFs bem cristalizados → Folhas de grafite curvadas → Anéis tipo “cebola” → Cristal único de diamante → Congregado de cristais de diamante (LUO et al., 2015).

Os autores propuseram um modelo para elucidar a conversão dos CNFs “sólidos” em diamantes. Quando os CNFs “sólidos”, tratando-os como materiais unidimensionais com a relação ao grande comprimento em comparação ao seu diâmetro, foram tratados no processo SPS, a faísca de plasma e as altas temperaturas localizadas podem ter sido geradas momentaneamente por uma corrente pulsada de alta voltagem e alta energia na ponta de um CNF. Portanto, a

ponta pode ser a origem do calor e a energia térmica difunde ao longo do eixo do CNF. Sob alta temperatura, os CNF absorveriam energia. As folhas gráficas desordenadas, de tamanho pequeno, estavam em estado metaestável e melhoraram a ordenação da rede cristalina. Assim, os CNFs já preparados, que eram amorfos e compostos de folhas gráficas de pequeno porte e desordenados, foram convertidos em segmento ordenado e cristalino após o tratamento SPS. Entretanto, a alta temperatura e na presença de plasma durante o SPS, os CNFs absorveriam energia, levando à ruptura de ligações C-C com alta densidade de defeito e alta energia e, assim a ponta CNF entraria em colapso em um ponto. Para reduzir a energia da superfície, os domínios de carbono quebrados tenderam a fechar de dentro para fora e resultaram na formação de “nаноcebolas” de carbono. Devido ao menor raio e menor nível de energia contido nas camadas externas, esses domínios de carbono quebrados não poderiam ser convertidos em uma forma de cristal associada e deixaram as cebolas de carbono embainhadas por uma camada amorfa. A formação de alta curvatura das conchas gráficas no anel de “cebola” conduziu a uma fração aumentada de ligações  $sp^3$ , o que facilitou a transformação de diamante (LUO et al., 2015).

Além disso, a elevada temperatura localizada na ponta do CNF e o gradiente de tensão notável, criado pelo gradiente térmico que ocorre na zona da ponta podem desempenhar um papel fundamental na conversão. Como resultado, o anel de cebola poderia ser transformado em um cristal único de diamante (LUO et al., 2015).

Durante o procedimento de confecção das nanofibras, são utilizados substratos de aço-carbono e aço de baixa liga, sendo detectadas partículas de ferro no produto final. Os autores afirmam não saber se tais partículas de ferro desempenharam um papel de catalisação na conversão dos CNFs em diamante durante o tratamento SPS (LUO et al., 2015).

A Tabela 2.3 resume os principais materiais carbonáceos e parâmetros já usados para a produção de diamantes via *Spark Plasma Sintering*.

Tabela 2.3 – Resumo dos materiais e parâmetros utilizados na síntese de diamante usando a técnica SPS.

Material carbonáceo	Catalisador	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Atmosfera	Tamanho	Referências
MWNTs	Nenhum	80	1500	20	Vácuo	0,3-10 µm	(SHEN et al., 2006; ZHANG et al., 2005)
MWNTs	FeNi	70	1100-1500	20	Vácuo	10-40 µm	(ZHANG et al., 2011)
MWNTs	Nenhum	9,55	1500	20	Vácuo e gás Ar	Não informado	(ZHANG et al., 2012a)
MWNTs	FeNi	9,55	1200	20	Vácuo e gás Ar	Não informado	(ZHANG et al., 2012a)
SWNTs	Nenhum	100	1700	10	N.I.	7-17 nm	(MIRZAEI et al., 2016)
C <sub>60</sub>	Nenhum	50 e 80	1100-1500	20	Vácuo	até 250 µm	(ZHANG et al., 2012b)
Grafite	Nenhum	10-80	1200-1500	20	Vácuo	Não foi produzido	(ZHANG; MIHOC; BURKEL, 2010)
Grafite	Ni					0,08-2 µm	(ZHANG; BURKEL, 2012)
	MnNi	10-80	1200-1500	20	Vácuo	Não informado	
	MnNiFe						
	AlCuFe					1-3 µm	
Grafeno	Nenhum	80	700-1500	20	Vácuo	4-18 µm	(ZHANG; EISENHUT; BURKEL, 2014)
Nanofibras de carbono	Nenhum	P <sub>atm</sub>	1500	5	Vácuo	Não informado	(LUO et al., 2015)

Fonte: Do autor.

#### 2.4.3.4 Mecanismo de síntese via SPS

A presença momentânea de plasma é um dos mecanismos propostos mais controversos que explica as aplicações da técnica, porém, de acordo com cálculos realizados por Zhang e Burkel (2012), sem o efeito do plasma, é necessário de 8000-10000 °C, sob uma pressão de 80 MPa, para sintetizar diamante a partir de MWNTs e C60. Assim, são necessárias pressões elevadas, na ordem de 5-10 GPa, para a formação de diamantes através da técnica APAT. Uma vez que a técnica SPS só necessita de pressões de nível MPa, acredita-se que o plasma desempenha o papel fundamental para a transformação de diamantes a partir das fontes carbonáceas citadas. A alta corrente, baixa voltagem e descarga momentânea de plasma pulsado geraram aquecimento por efeito Joule localizado, de alguns mil graus Celsius, entre as partículas, em poucos minutos. O plasma pulsado momentâneo forneceu energia equivalente a milhares de graus para ajudar a nano fonte de carbono em suas barreiras de ativação a se transformarem na fase diamante. Isso leva à transformação do MWNTs e C60, principalmente ligados a  $sp^2$ , em diamantes ligados por  $sp^3$ . O plasma pode gerar temperaturas muito altas, localizadas, variando de 8000-10000 °C, reduzindo drasticamente as pressões necessárias para a formação de diamantes do nível de GPa para MPa. Uma vez que tais pesquisas forneceram algumas novas evidências indiretas para a presença de plasma durante a operação SPS, sua presença foi levada em consideração na análise termodinâmica a seguir (ZHANG et al., 2005; ZHANG; BURKEL, 2012; ZHANG; MIHOC; BURKEL, 2010).

A energia total para a formação do diamante (ZHANG; BURKEL, 2012):

$$Q = \Delta H_T + Q_P + \Delta H_M \quad (2.1)$$

Em que Q é a energia total,  $\Delta H_T$  é a energia devido à diferença de temperatura,  $Q_P$  é a energia devido à diferença de pressão e  $\Delta H_M$  é a energia devido ao efeito plasma.

A entalpia do plasma:

$$H = H_E + H_K + H_D + H_I \quad (2.2)$$

Em que H é a contribuição do plasma,  $H_E$  é a contribuição cinética,  $H_K$  é a contribuição por excitação e  $H_I$  é a contribuição eletrolítica.

Logo,

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.3)$$

$$\Delta Q(T) - \Delta Q(T_0) = \Delta S(T_0 - T) \quad (2.4)$$

Em que T é a temperatura,  $T_0$  é a temperatura de início,  $\Delta Q$  é a diferença de energia livre molar,  $\Delta S$  é a diferença de entropia molar. Somente quando  $\Delta Q(T) < 0$ , MWNTs e C60 pode ser transformado em diamante. Logo, pode-se obter a seguinte equação (ZHANG; BURKEL, 2012):

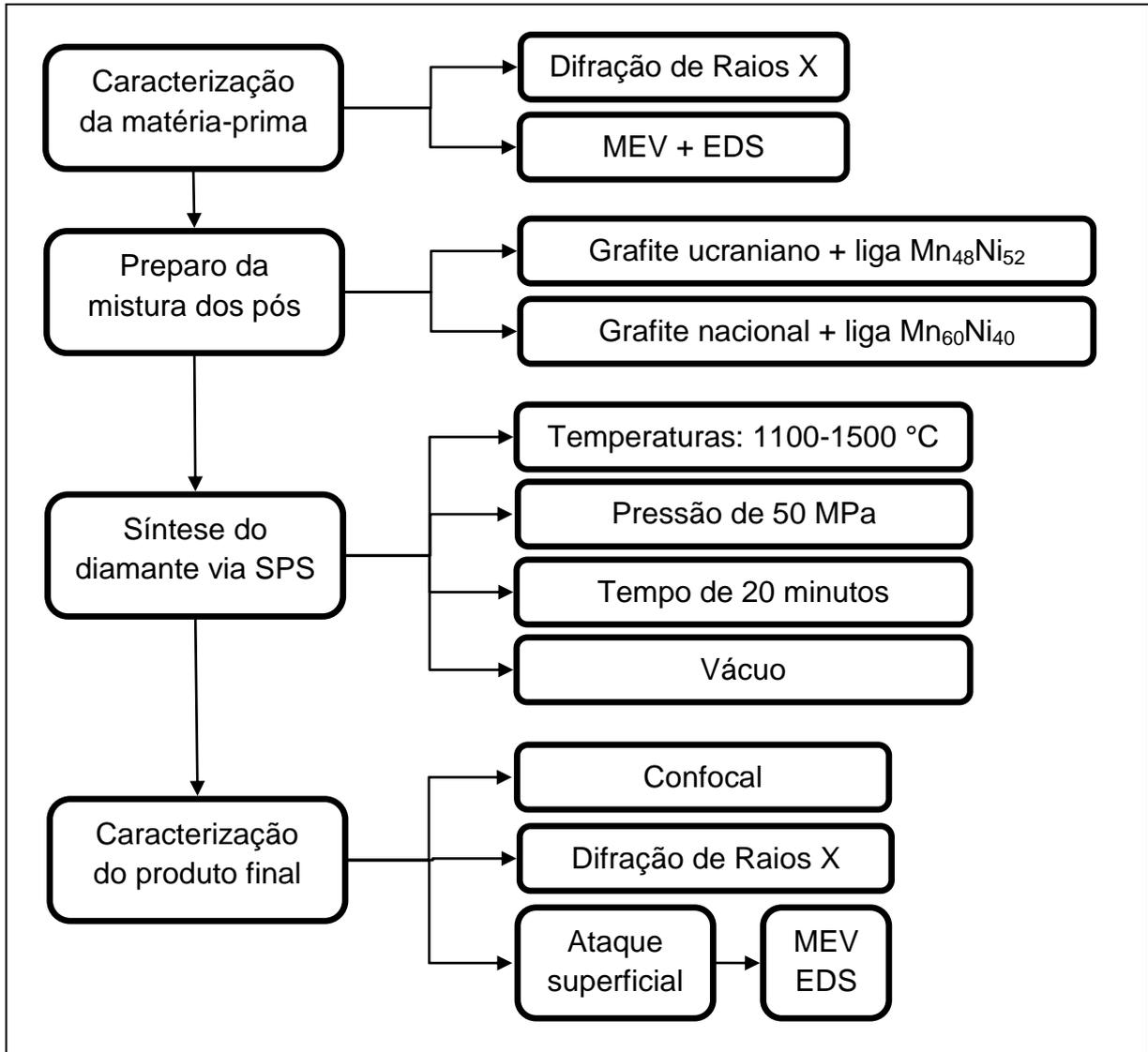
$$T > T_0 + \frac{\Delta Q(T_0)}{\Delta S} \quad (2.5)$$

A presença de plasmas momentâneos nesses nano materiais de carbono eletricamente condutores e com elevada superfície de contato, aumenta a entropia de todo o sistema, gerando condições mais suaves para a formação de diamantes (ZHANG; BURKEL, 2012).

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

### 3.1 Etapas da pesquisa

O presente trabalho foi executado nas seguintes etapas:



### 3.2 Equipamentos utilizados

1. Equipamento *Spark Plasma Sintering* “DR. SINTER LAB Jr.”, modelo SPS 211 LX (LAMAV-UENF);
2. Termômetro de radiação portátil, marca Chino, modelo IR-AH;
3. Moinho/homogeneizador de bolas de alta energia Spex CertiPrep, (Modelo 8000 Mixer/Mill®);

4. Microscópio Confocal Olympus LEXT – 3D Measuring L. Microscope 4000 (LAMAV-UENF)
5. Difratorômetro de Raios X, marca Bruker, modelo D2 PHASER (LENEP-UENF);
6. Microscópio de Varredura Eletrônica com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), marca FEI Company, modelo QUANTA FEG 250 (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão - IME);
7. Balança analítica, marca Marte<sup>®</sup>, modelo AL500C (LAMAV-UENF).

### **3.3 Descrição da matéria-prima inicial**

As matérias-primas utilizadas para a confecção das misturas iniciais foram:

1. Grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  (porcentagem em peso), de origem ucraniana, misturados na proporção 1:1, também em peso. A matéria-prima já homogeneizada, porém com maior granulometria, estava compactada em cápsulas comumente utilizadas nas sínteses de diamante via APAT (Figura 3.1a);
2. Grafite Unicarbo 100, de origem nacional, da empresa Unimetal – Produtos carbonosos, na forma de pó com granulometria variando entre 0 a 1 mm (Figura 3.1b). Outros parâmetros, como densidade aparente, teor de umidade e teor de cinzas do material estão contidos na Tabela 3.1;
3. Cavacos de liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  (porcentagem em peso) (Figura 3.1c), obtidos a partir de um tarugo da liga com a mesma proporção. A análise dos metais constituintes da liga foi fornecida pela empresa Somipal S/A – Indústria de minérios e está apresentada na Tabela 3.2. A liga foi obtida por fundição dos metais, em que foram fundidos 4 kg de níquel e 6 kg de manganês. A produção dos tarugos foi feita no Departamento de Pirometalurgia do IPT – São Paulo (SKURY, 2001);

Tabela 3.1 – Parâmetros do grafite Unimetal 100

<b>Grafite Unimetal 100</b>	
Densidade aparente	1,71 g/cm <sup>3</sup>
Teor de umidade	12,0%
Teor de cinzas	1%

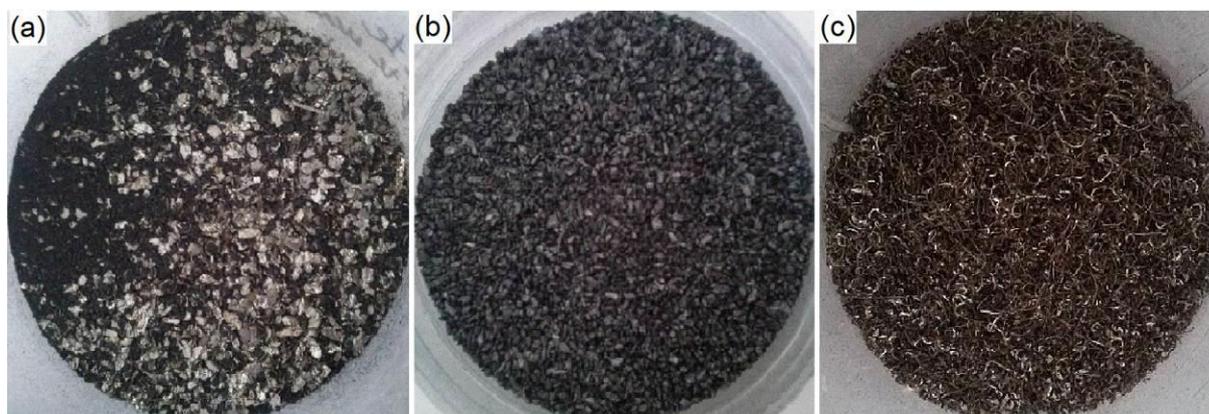
Fonte: SKURY (2001).

Tabela 3.2 – Análise dos constituintes da liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>

<b>Elementos</b>	<b>Níquel eletrolítico 2”/2”</b>	<b>Manganês eletrolítico (escamas)</b>
Ni	99,95%	-
Mn	-	99,90%
C	0,002%	0,005%
Fe	0,003%	0,002%
S	0,004%	0,021%

Fonte: SKURY (2001).

Figura 3.1 – Matérias-primas iniciais utilizadas: grafite espectral com liga Mn<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub> (a), grafite Unicarbo 100 (b) e cavacos da liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> (c)



Fonte: Do autor.

### **3.4 Preparo da mistura dos pós**

#### **3.4.1 Grafite espectral com liga Mn<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub>:**

Algumas cápsulas que continham o grafite com liga MnNi foram desfeitas para se obter a mistura citada. A fim de se alcançar uma granulometria menor, a

mistura foi depositada em uma jarra de aço, junto com esferas de aço de diferentes tamanhos, em uma proporção de 2:1 (esferas:pó) e levada ao moinho/homogeneizador de bolas de alta energia. O processo de moagem teve duração total de 24 horas e ocorreu em períodos intercalados de 15 minutos de batida e 10 minutos de descanso. O resultado final pode ser verificado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  após 24 horas de moagem



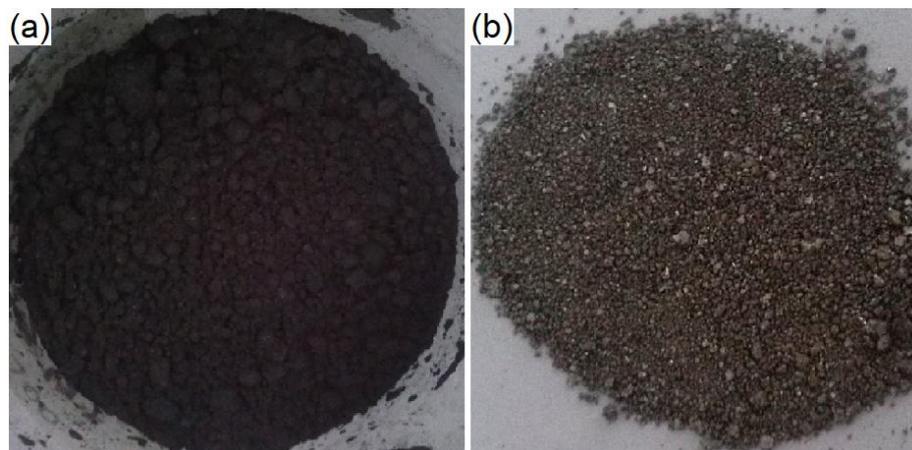
Fonte: Do autor.

### 3.4.2 Grafite Unicarbo 100 com liga $Mn_{60}Ni_{40}$ :

Também foi realizada a moagem do grafite Unicarbo 100, porém sem a liga. O pó foi depositado em uma jarra de aço e a proporção esferas:pó se manteve a mesma do caso anterior (2:1). O processo também teve duração de 24 horas, com intervalos de 15 minutos de batida e 10 minutos de descanso (Figura 3.3a).

Já a liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  foi obtida na forma de cavacos a partir da usinagem do tarugo. Posteriormente, os cavacos foram moídos a seco no moinho/homogeneizador de bolas de alta energia, na proporção de 10:1 (esferas:pó), na jarra de aço, por 5 horas, em intervalos de 15 minutos de batida e 10 minutos de descanso. A liga em pó, após a moagem, foi adicionada ao grafite nacional, em uma proporção de 6:4 (grafite:liga) e misturados manualmente (Figura 3.3b).

Figura 3.3 – Resultado final após a moagem do grafite Unicarbo 100 (a) e da liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  (b)



Fonte: Do autor.

Após cada moagem/homogeneização, a jarra era limpa utilizando uma solução de água com alumina em pó ( $Al_2O_3$ ) (proporção de 3:1, em volume). Contendo as esferas de aço utilizadas no processo, a jarra era levada novamente ao moinho/homogeneizador de bolas de alta energia, por um período de 15 minutos de batida. Após tal etapa, a jarra e as esferas eram lavadas com água corrente e novamente levadas ao moinho/homogeneizador por mais 15 minutos, porém em uma solução de água e álcool (proporção de 1:1, em volume). Ao finalizar, os objetos eram lavados com água corrente e secos.

### **3.5 Síntese do diamante via SPS**

O processo de síntese da fase diamante foi realizado no equipamento *Spark Plasma Sintering* “DR. SINTER LAB.”, modelo SPS 211 LX, situado no laboratório de Superduros, no LAMAV-UENF (Figura 3.4).

Figura 3.4 – Equipamento *Spark Plasma Sintering* (LAMAV/UENF)



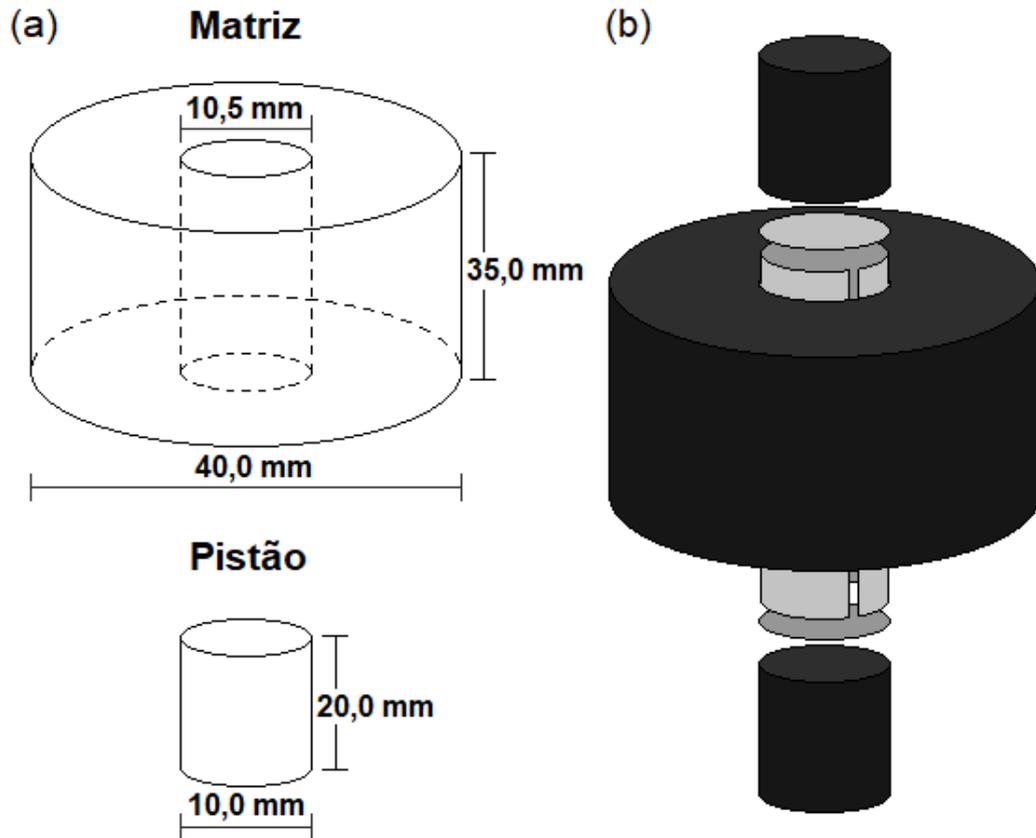
Fonte: Do autor.

A sequência de procedimento para a síntese de diamantes obedeceu a seguinte ordem:

1) Revestimento da estrutura interna do conjunto matriz/pistões com folha de grafite.

Para essa etapa, foram utilizados matrizes e pistões de grafite densificado. A matriz possuía diâmetro interno de 10,5 mm, diâmetro externo de 40 mm e altura de 30 mm. Já os pistões possuíam diâmetro de 10 mm e altura de 20 mm (Figura 3.5a). As folhas de grafite, com espessura de 0,25 mm, revestiam toda a superfície interna do conjunto matriz/pistões, a fim de evitar o contato direto da mistura em pó com a matriz e os pistões durante o processo de síntese e facilitar a retirada das pastilhas ao final de cada experimento (Figura 3.5b).

Figura 3.5 – Dimensões da matriz e do pistão de grafite densificado utilizados no processo de síntese (a) e esquema de revestimento com a folha de grafite (b)



Fonte: Do autor.

## 2) Depósito da mistura em pó no interior do conjunto matriz/pistões.

Nessa etapa, foi calculada a quantidade de massa da mistura em pó que deveria ser compactada, com o objetivo de obter pastilhas com 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro. Tal procedimento era necessário para garantir que os parâmetros de síntese fossem alcançados com sucesso pelo equipamento. Inicialmente, foi calculada a densidade teórica média de cada mistura em pó, a partir da regra das misturas, representada pela Equação 3.1. Em seguida, com o valor do volume da pastilha desejado (Equação 3.2), foi possível calcular a massa necessária para obter uma pastilha com as dimensões desejadas (Equação 3.3).

$$\rho_m = \frac{1}{\frac{f_a}{\rho_a} + \frac{f_b}{\rho_b} + \dots + \frac{f_n}{\rho_n}} \quad (3.1)$$

Em que  $\rho_m$  é a densidade teórica média [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $\rho_{a \rightarrow n}$  é a densidade teórica dos elementos constituintes da mistura [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] e  $f_{a \rightarrow n}$  é a fração em peso dos elementos constituintes da mistura.

$$V = \pi r^2 h \quad (3.2)$$

Em que  $V$  é o volume da pastilha compactada [ $\text{cm}^3$ ],  $r$  é o raio da pastilha [ $\text{cm}$ ] e  $h$  é a espessura desejada da pastilha [ $\text{cm}$ ].

$$m_T = \rho_m \cdot V \quad (3.3)$$

Em que  $m_T$  é a massa total de cada pastilha [ $\text{g}$ ].

Segue a sequência de cálculos realizados para obter a quantidade de mistura necessária, visando produzir uma pastilha com as dimensões desejadas (Tabela 3.3):

Tabela 3.3 – Sequência de cálculos para obtenção das massas de cada pastilha

<b>Grafite espectral com liga Mn<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub></b>	<b>Grafite Unicarbo 100 com liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub></b>
$\rho_m = \frac{1}{\frac{f_{\text{grafite}}}{\rho_{\text{grafite}}} + \frac{f_{\text{manganês}}}{\rho_{\text{manganês}}} + \frac{f_{\text{níquel}}}{\rho_{\text{níquel}}}}$	
$\rho_{\text{grafite}} = 2,26 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$	$\rho_{\text{grafite}} = 2,26 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$
$\rho_{\text{manganês}} = 7,44 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$	$\rho_{\text{manganês}} = 7,44 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$
$\rho_{\text{níquel}} = 8,90 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$	$\rho_{\text{níquel}} = 8,90 \text{ g}/\text{cm}^{3*}$
$f_{\text{grafite}} = 0,5$	$f_{\text{grafite}} = 0,6$
$f_{\text{manganês}} = 0,5 \times 0,48 = 0,24$	$f_{\text{manganês}} = 0,4 \times 0,60 = 0,24$
$f_{\text{níquel}} = 0,5 \times 0,52 = 0,26$	$f_{\text{níquel}} = 0,4 \times 0,40 = 0,16$
<b><math>\rho_m = 3,553 \text{ g}/\text{cm}^3</math></b>	<b><math>\rho_m = 3,167 \text{ g}/\text{cm}^3</math></b>
$V = \pi r^2 h$	
$V = \pi \times 0,5^2 \times 0,2 = 0,157 \text{ cm}^3$	
$m_T = \rho_m \cdot V$	
$m_T = 3,553 \times 0,157 =$ <b>0,558 g por pastilha</b>	$m_T = 3,521 \times 0,157 =$ <b>0,497 g por pastilha</b>

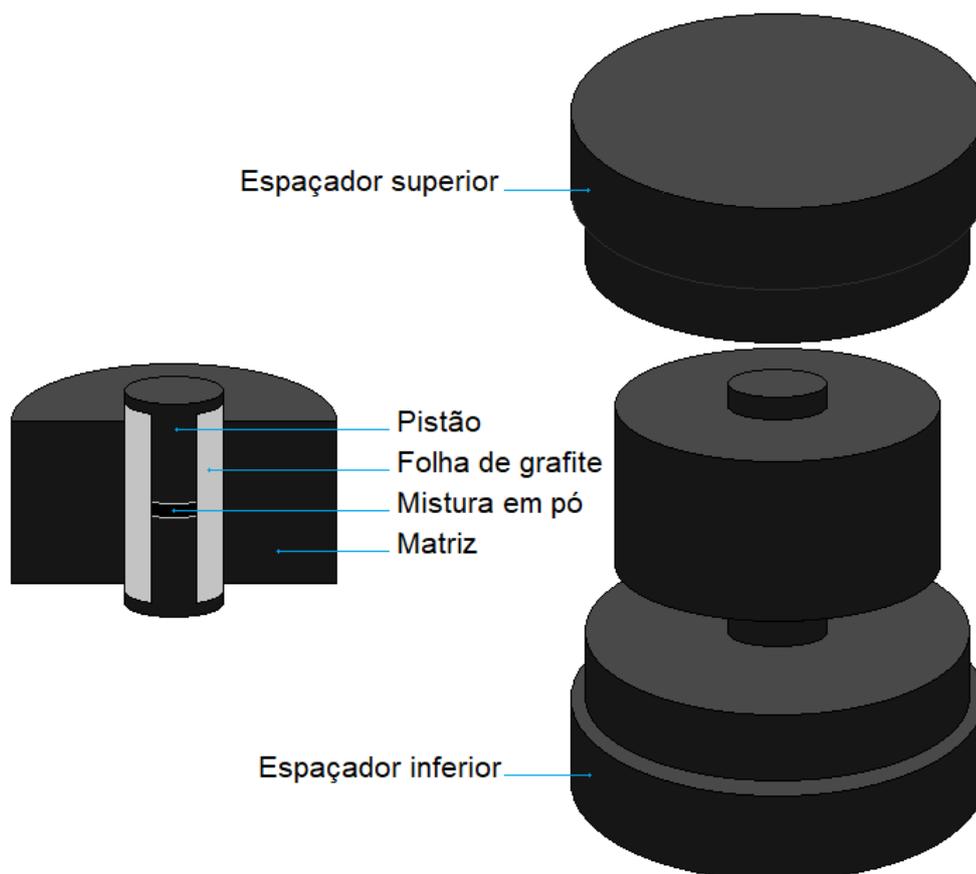
Fonte: Do autor.

\*(CALLISTER JR., 2008).

### 3) Montagem do sistema matriz/pistões/espaçadores.

Uma vez montado o conjunto matriz/pistões/mistura, foi realizada a montagem do sistema matriz/pistões/espaçadores, a fim de iniciar o procedimento de síntese (Figura 3.6).

Figura 3.6 – Montagem do conjunto matriz/pistões/mistura e matriz/espaçadores



Fonte: Do autor.

### 4) Programação dos parâmetros e execução da operação.

Quanto aos parâmetros do processo de síntese, foi aplicada uma pressão de 50 MPa, nas temperaturas de 1100/1200/1300/1400 e 1500 °C, para cada sistema grafite/liga. Para atender as necessidades do equipamento, foi necessário converter a pressão desejada (MPa) para força (kN), de acordo com a fórmula sugerida pelo manual de instruções do aparelho (Equação 3.4). Logo, a pressão de 50 MPa desejada, aplicada em uma matriz com diâmetro interno de 10 mm, equivale a uma força de 3,9 kN.

$$F = \frac{\pi D^2 P}{4000} \quad (3.4)$$

Em que F é a força [kN], D é o diâmetro interno da matriz [mm] e P é a pressão [MPa].

A coleta da temperatura foi realizada por um termômetro de radiação, também conhecido como pirômetro, que funciona pelo princípio da emissividade de radiação dos materiais. Durante o procedimento, foi analisada a superfície externa da matriz de grafite densificado.

O tempo de permanência na temperatura desejada foi de 20 minutos. O aquecimento do sistema foi realizado sob uma taxa de aquecimento de aproximadamente 100 °C/min. A tensão elétrica e a corrente elétrica aplicadas durante o procedimento não eram definidas pelo operador e sim controladas pelo próprio equipamento. Todo o procedimento foi realizado a vácuo.

Durante o procedimento, eram coletados instantaneamente os dados da temperatura, pressão uniaxial, corrente elétrica, tensão elétrica, pressão interna na câmara de vácuo e *displace* (valor associado à expansão e contração da matéria-prima durante o processo). Com tais valores, foram plotadas curvas e gerado um gráfico para posterior análise.

#### 5) Resfriamento do sistema e retirada do conjunto matriz/pistões/pastilha.

A refrigeração do equipamento após o processo de síntese é feita por um sistema interno de refrigeração à água, acionado externamente por uma bomba hidráulica ligada a um reservatório. Após resfriado, o conjunto matriz/pistões/pastilha era retirado do aparelho e desmontado com o auxílio de uma prensa hidráulica de 20 toneladas.

### **3.6 Ataque superficial das pastilhas**

O ataque superficial das pastilhas foi realizado com o objetivo de revelar os cristais de diamantes sintetizados. A opção por esse procedimento foi devido à quantidade de cristais produzidos e às possíveis perdas de material durante o processo de purificação total.

As pastilhas eram quebradas ao meio e depositadas em uma solução com 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 90% de HNO<sub>3</sub>, e permaneciam por um período de cinco minutos.

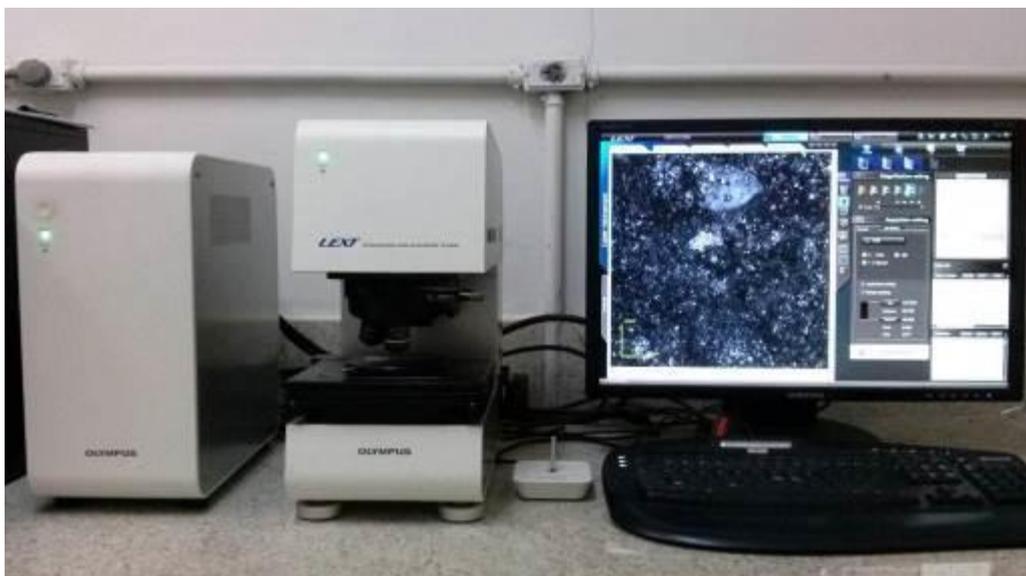
Em seguida, eram retiradas, lavadas com água corrente e secas com o auxílio de um secador. Durante o procedimento, a superfície radial da pastilha era analisada a fim de identificar excessiva perda de material. Caso tal situação não fosse identificada, o procedimento era realizado novamente.

### **3.7 Caracterização das pastilhas produzidas**

#### **3.7.1 Microscopia Confocal a laser**

A microscopia Confocal foi aplicada na obtenção de imagens de elevada resolução das superfícies radiais dos aglomerados obtidos. Focando em uma região de interesse, o equipamento faz uma varredura vertical em que é obtida uma série de imagens óticas que posteriormente são agrupadas para produzir uma de excelente qualidade. Para isso, foi utilizado o microscópio Confocal Olympus LEXT (LAMAV/UENF) (Figura 3.7), que possui cinco lentes de aumento, 5x, 10x, 20x, 50x e 100x que correspondem a uma ampliação de 108x, 216x, 430x, 1075x e 2136x, respectivamente.

Figura 3.7 – Microscópio Confocal a laser (LAMAV/UENF)



Fonte: Do autor.

### 3.7.2 Difração de Raios X

A difração de raios X foi uma ferramenta de análise utilizada para investigar as estruturas cristalinas dos materiais componentes das pastilhas confeccionadas pela técnica SPS, bem como identificar novas fases produzidas após o processo (CULLITY, 1957). As fases foram identificadas através do difratômetro de raios X, da marca Bruker, modelo D2 PHASER, instalado no LENEP/UENF (Figura 3.8). A partir da radiação Cu-K $\alpha$ , a varredura das amostras foi realizada na faixa 2 $\theta$ , com um intervalo entre 10° a 95°, sob um passo de 0,02° por 0,5 segundos. Os difratogramas obtidos foram analisados qualitativamente com auxílio do software *HighScore Plus*, versão 3.0.5, da PANalytical B.V.

Figura 3.8 – Difratômetro de raios X (LENEP/UENF)



Fonte: Do autor.

### 3.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece uma imagem topográfica com grandes aumentos da superfície analisada, sendo produzida a partir de elétrons secundários e retroespalhados (SANTOS, 2016).

Foram analisadas as microestruturas de alguns aglomerados produzidos antes e após o ataque superficial, como também as misturas iniciais, antes e após o processo de moagem de alta energia. As análises foram realizadas no microscópio de Varredura Eletrônica com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), marca FEI Company, modelo QUANTA FEG 250, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão – IME (Figura 3.9).

Figura 3.9 – Microscópio eletrônico de varredura (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão – IME)



Fonte: Do autor.

Associado ao MEV, também foi realizada a Espectroscopia por Dispersão de Energia, análise química que permite identificar os elementos presentes nos materiais analisados (SANTOS, 2016).

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, serão discutidos os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização aplicadas nos materiais de partida e nas pastilhas obtidas após o processo de síntese via *Spark Plasma Sintering*.

### 4.1 Pastilhas obtidas após o procedimento SPS

A partir do procedimento de síntese, foram produzidas 4 pastilhas para cada temperatura, com 10 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura cada (Figura 4.1). Considerando o mesmo material de partida, o material foi processado em diferentes temperaturas, porém em pressão, tempo e atmosfera iguais. A Tabela 4.1 apresenta os principais parâmetros utilizados no processo, bem como a identificação, por códigos, a fim de facilitar a identificação das pastilhas neste Capítulo.

Tabela 4.1 – Resumo dos principais parâmetros do processo de síntese

Código	Material	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Atmosfera
A <sub>1100</sub>	Grafite espectral + liga Mn <sub>48</sub> Ni <sub>52</sub>	1100	50	20	Vácuo
A <sub>1200</sub>		1200			
A <sub>1300</sub>		1300			
A <sub>1400</sub>		1400			
A <sub>1500</sub>		1500			
D <sub>1100</sub>	Grafite nacional + liga Mn <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub>	1100	50	20	Vácuo
D <sub>1200</sub>		1200			
D <sub>1300</sub>		1300			
D <sub>1400</sub>		1400			
D <sub>1500</sub>		1500			

Fonte: Do autor.

Figura 4.1 – Pastilha produzida após processo de síntese via SPS



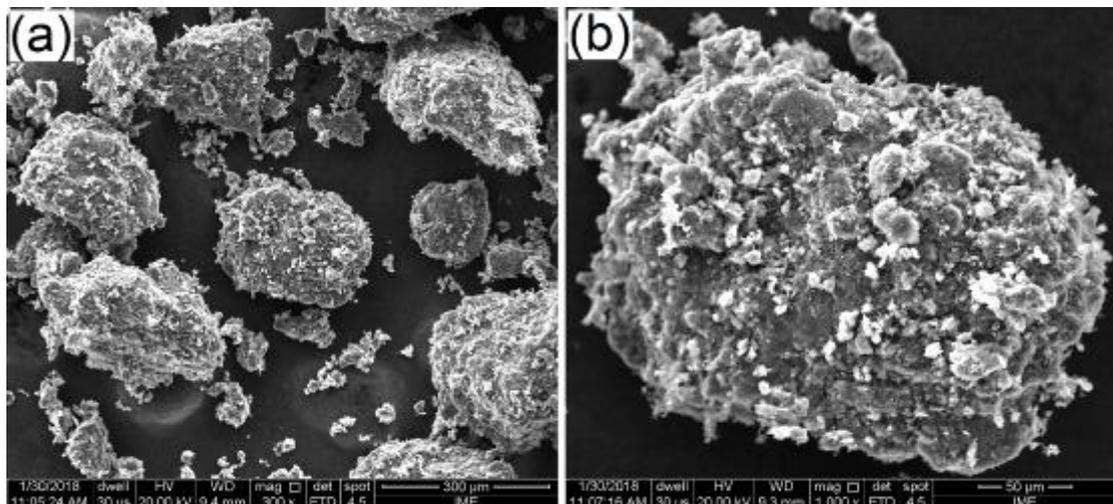
Fonte: Do autor.

#### 4.2 Caracterização das matérias-primas iniciais

A fim de identificar as fases e elementos presentes nos materiais de partida, foram realizadas análises de raios X e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Já para caracterizar a morfologia dos materiais, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

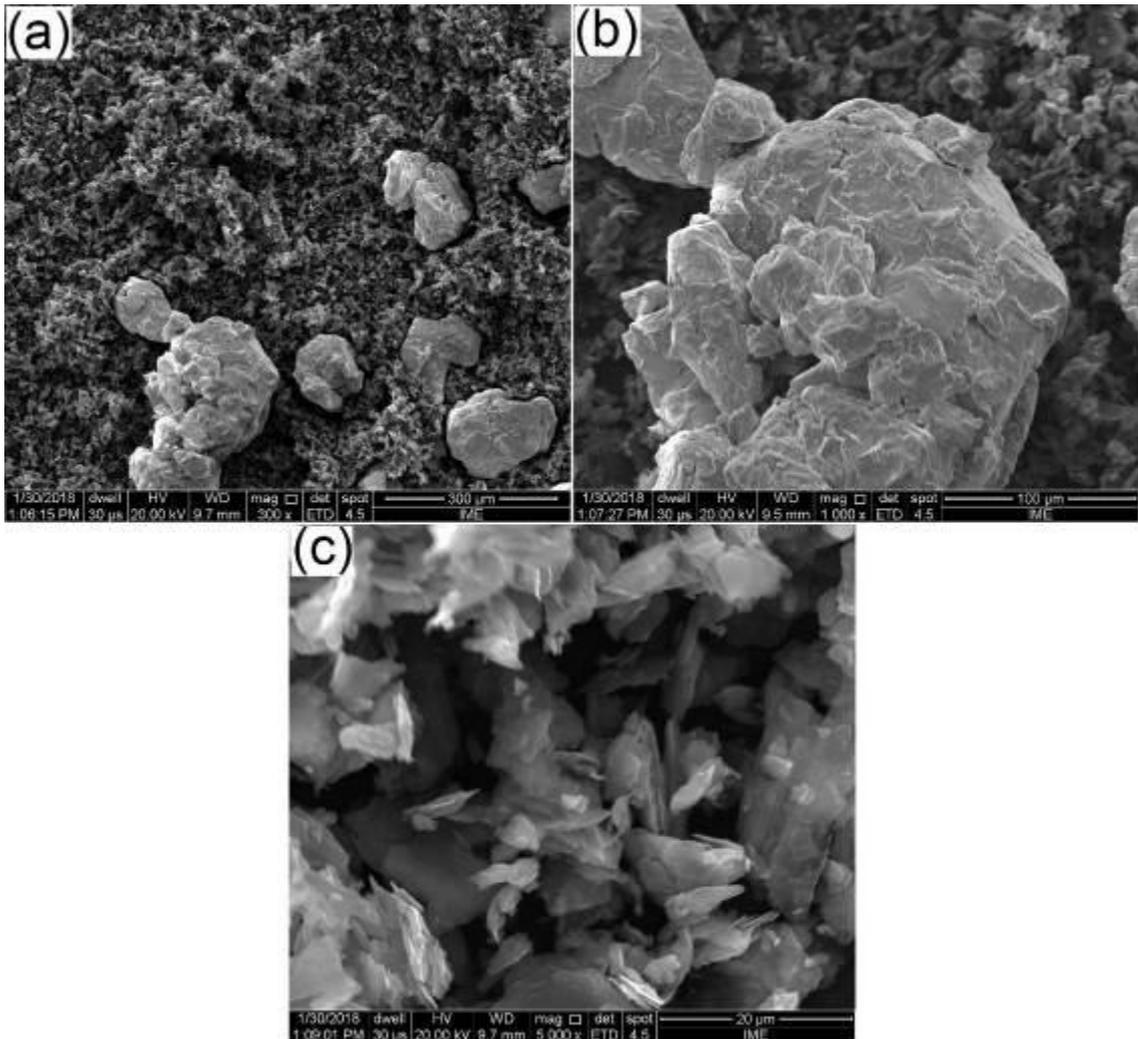
As Figuras 4.2 a 4.6 mostram as características dos materiais iniciais e das misturas utilizadas, antes e após o processo de moagem de alta energia.

Figura 4.2 – Micrografia eletrônica de varredura do grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  antes da moagem, com aumento de 300x (a) e 1000x (b).



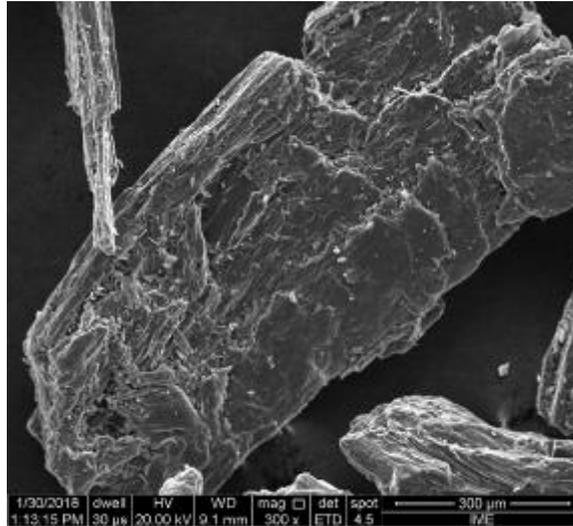
Fonte: Do autor.

Figura 4.3 – Micrografia eletrônica de varredura do grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  após moagem. Visão geral da mistura em pó (300x) (a), ênfase na partícula de liga (1000x) (b) e ênfase no grafite (5000x) (c)



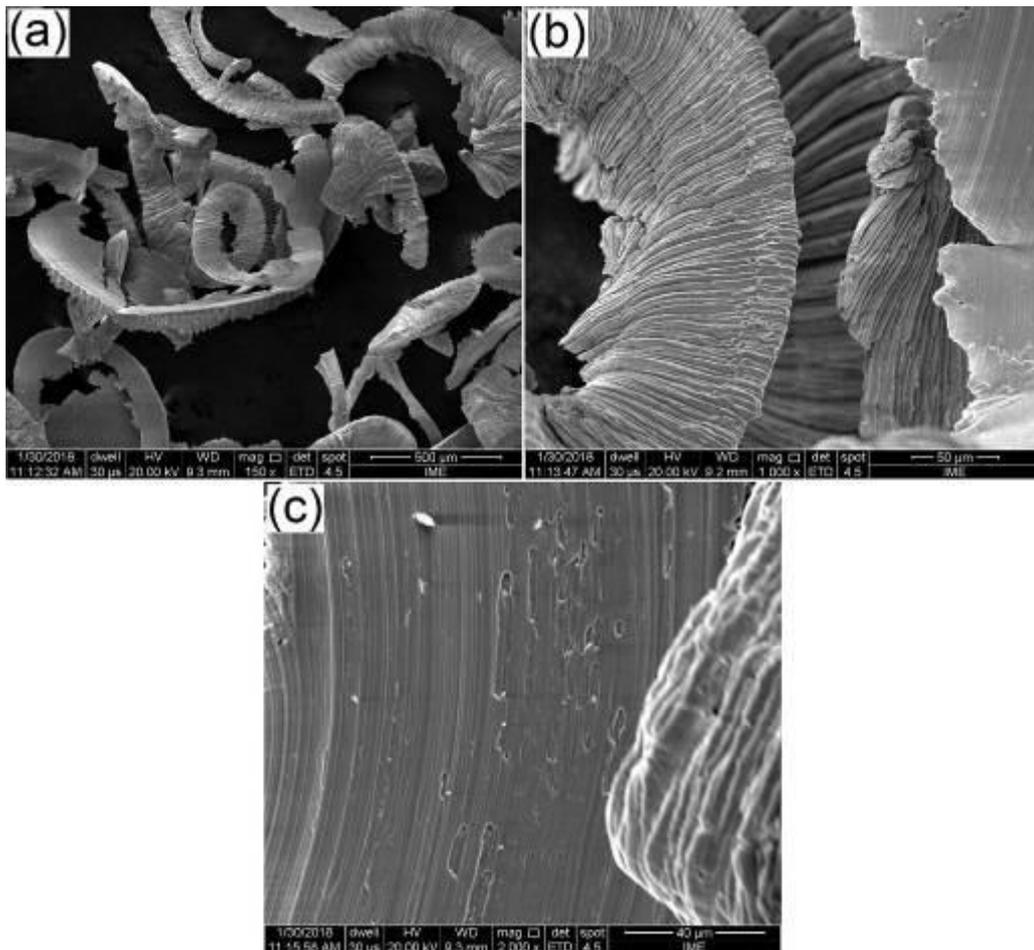
Fonte: Do autor.

Figura 4.4 – Micrografia eletrônica de varredura do grafite Unicarbo 100 sem a adição da liga, antes da moagem (Aumento de 300x)



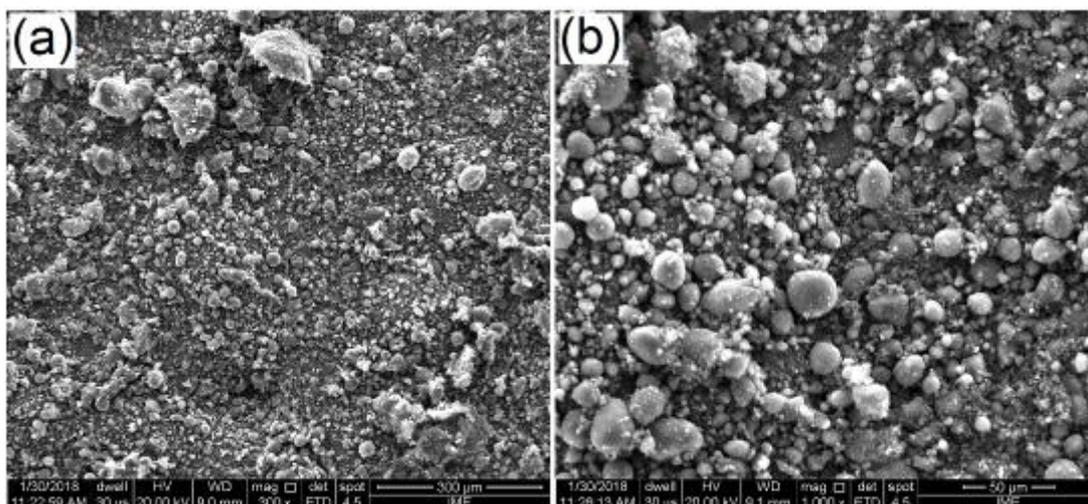
Fonte: Do autor.

Figura 4.5 – Micrografia eletrônica de varredura dos cavacos da liga  $Mn_{60}Ni_{40}$ . Aumento de 150x (a), 1000x (b) e 2000x (c)



Fonte: Do autor.

Figura 4.6 – Micrografia eletrônica de varredura do grafite Unicarbo 100 com liga após a moagem. Aumento de 300x (a) e 1000x (b)



Fonte: Do autor.

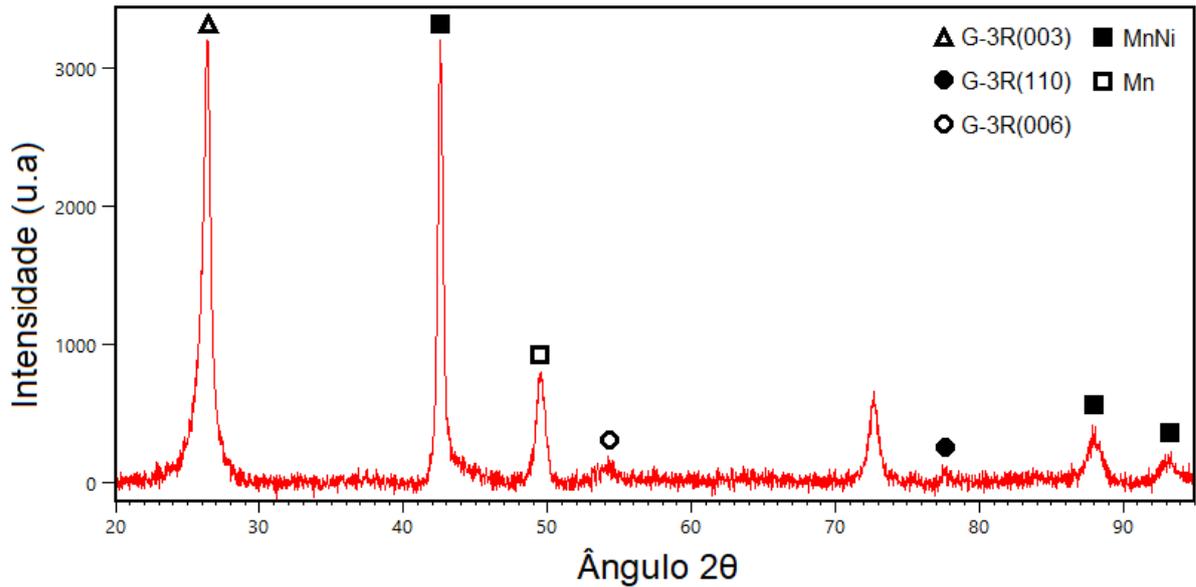
A partir das Figuras 4.2 e 4.3, observa-se que a moagem foi eficiente no processo de redução do tamanho de partícula do grafite espectral. Antes da moagem, as partículas possuíam uma granulometria de até 300  $\mu\text{m}$ . Após o procedimento, os grãos de grafite apresentaram um tamanho de até 20  $\mu\text{m}$ . Além do mais, pode-se observar na Figura 4.3a uma distinta diferença de tamanho entre as partículas do grafite espectral e da liga MnNi, demonstrando a maior facilidade de redução de granulometria do grafite, uma vez que tal material é composto por ligações covalentes, mais fracas comparadas com as ligações metálicas entre os elementos da liga, além da fraca ligação de Van der Waals presente entre as camadas de grafeno, o que facilita ainda mais a diminuição do tamanho de grãos.

Quanto ao grafite Unicarbo 100, também houve uma perceptível diminuição de tamanho dos grãos através do processo de moagem. Como observado na Figura 4.6, as partículas possuíam um tamanho de até 100  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

O objetivo do processo de moagem foi a redução do tamanho de partícula para a escala nanométrica. Apesar da considerável redução granulométrica das misturas, estas se mantiveram na escala micrométrica, sendo necessário um período maior de moagem ou uma técnica diferente a fim de alcançar tal objetivo.

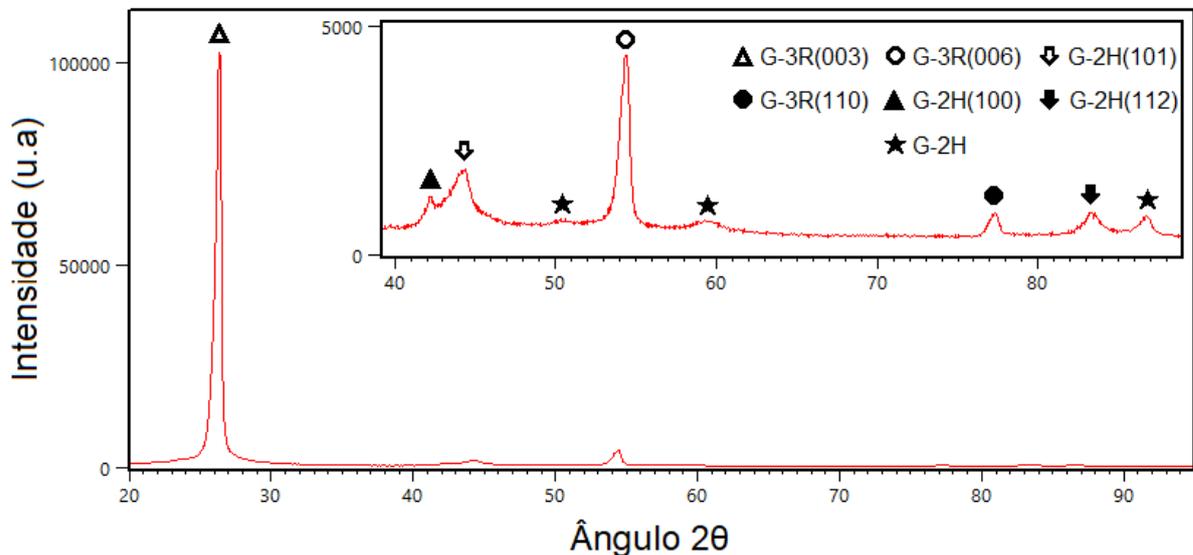
As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas das misturas grafite espectral com liga  $\text{Mn}_{48}\text{Ni}_{52}$  e grafite Unicarbo 100 puro, respectivamente, após a moagem de alta energia.

Figura 4.7 – Difratoograma da mistura grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  após a moagem



Fonte: Do autor.

Figura 4.8 – Difratoograma do grafite Unicarbo 100 sem liga, após moagem

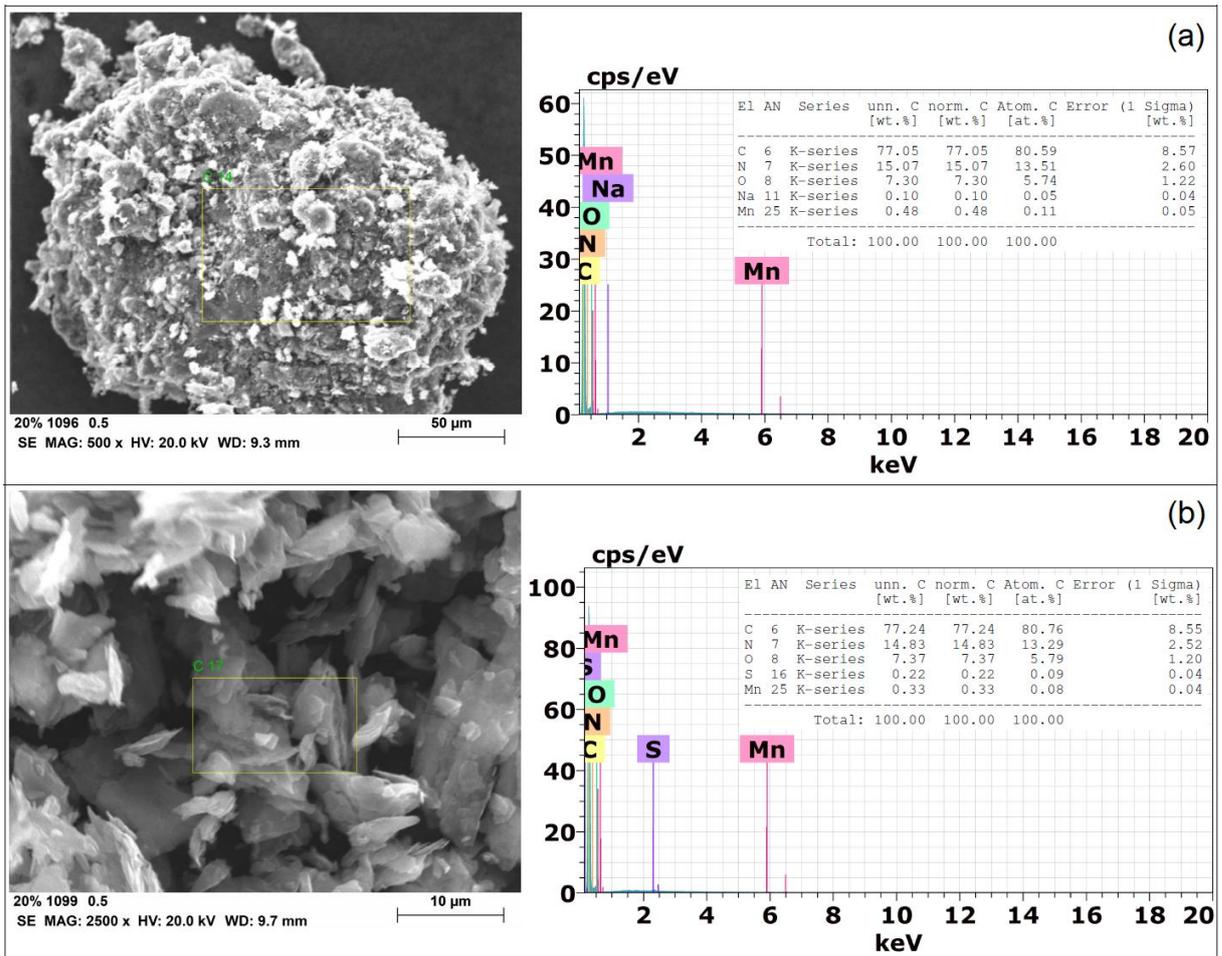


Fonte: Do autor.

A partir dos difratogramas, para a mistura do grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  (Figura 4.7), identificam-se os picos da fase grafite e da liga  $MnNi$ , bem como apenas do elemento  $Mn$ . Quanto à análise do grafite Unicarbo 100, encontram-se apenas picos referentes à fase grafite, como esperado, uma vez que a fonte carbonácea foi moída separada da liga  $MnNi$ .

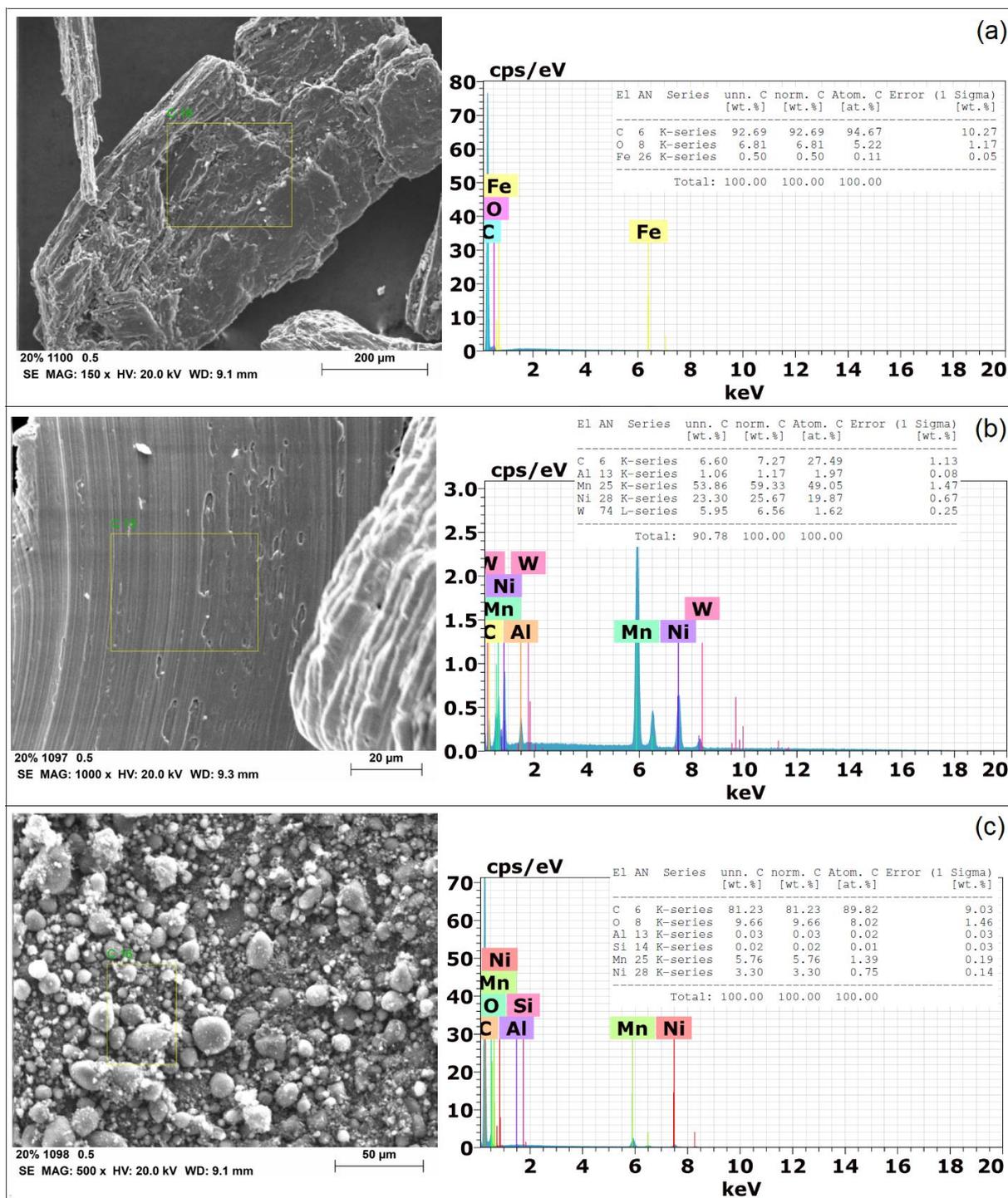
As análises de EDS dos materiais que compõem a mistura de grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  e grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  estão representadas nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

Figura 4.9 – Análise EDS da mistura grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  antes (a) e após a moagem (b)



Fonte: Do autor.

Figura 4.10 – Análise EDS do grafite Unicarbo 100 (a), do cavaco da liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  antes da moagem (b) e da mistura grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$  após a moagem (c)



Fonte: Do autor.

Através das análises de EDS, pode-se observar a presença de impurezas nos materiais de partida e nas misturas utilizadas. Provavelmente, tais elementos

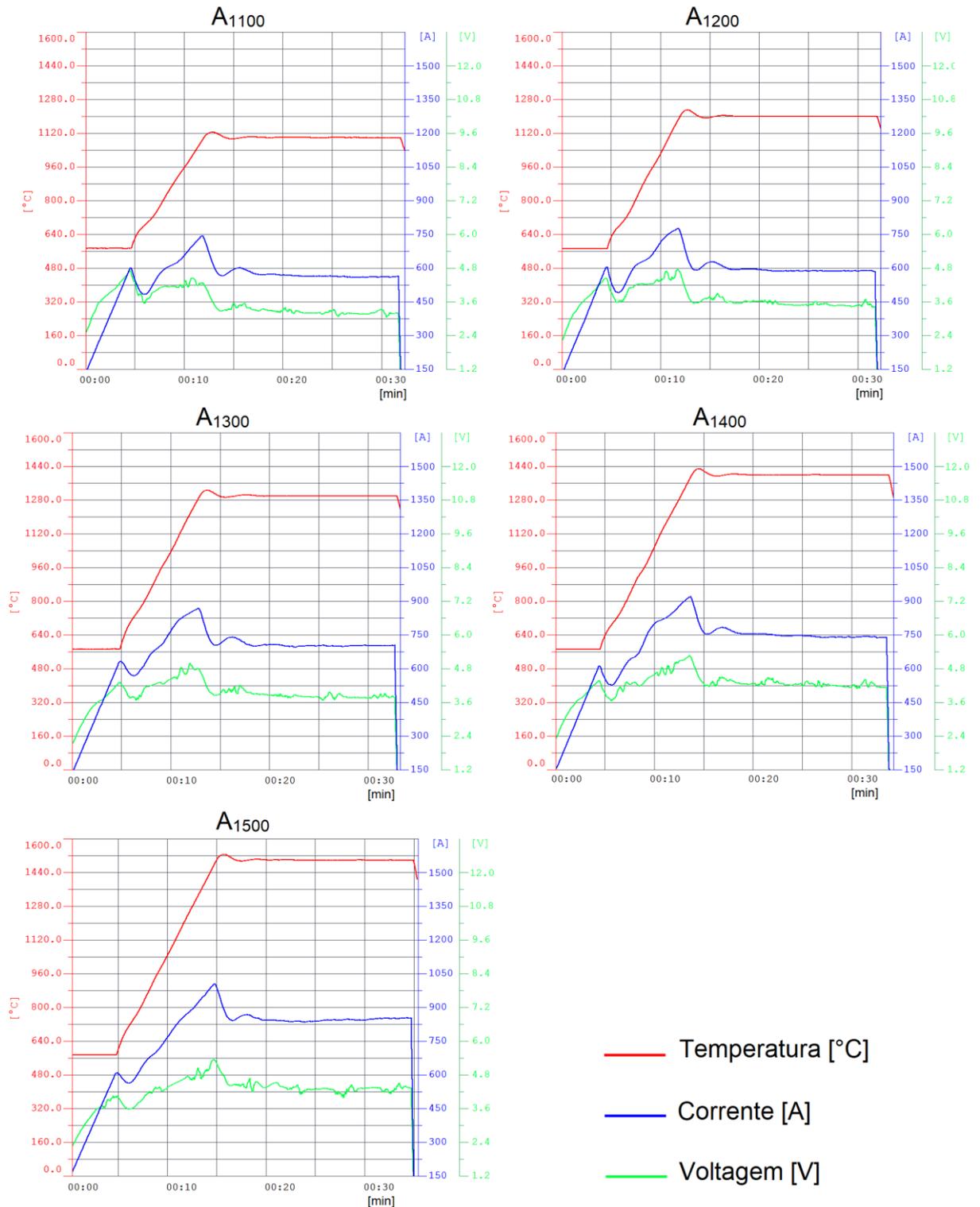
estão presentes na linha de produção dos materiais utilizados. Como exemplo, o tungstênio, componente da pastilha de desgaste utilizada para a produção dos cavacos da liga, e o oxigênio, presente na forma de óxidos, resultante do processo de oxidação da liga metálica.

#### **4.3 Comportamento dos parâmetros durante o processo de síntese**

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram o comportamento dos parâmetros temperatura, tensão elétrica e corrente elétrica para os procedimentos realizados com o grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$  e grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$ , respectivamente. Não foram destacadas as curvas relacionadas à pressão uniaxial aplicada na mistura e pressão da atmosfera da câmara de vácuo, visto que são valores que se mantiveram constantes durante cada processo. Outro dado fornecido é o *displace*, valor associado à movimentação dos pistões, considerando a expansão e contração da matéria-prima durante o processo. Como o objetivo principal da pesquisa é a síntese de diamantes, e não a sinterização (ou seja, a densificação) da mistura em pó, tal curva também não foi destacada.

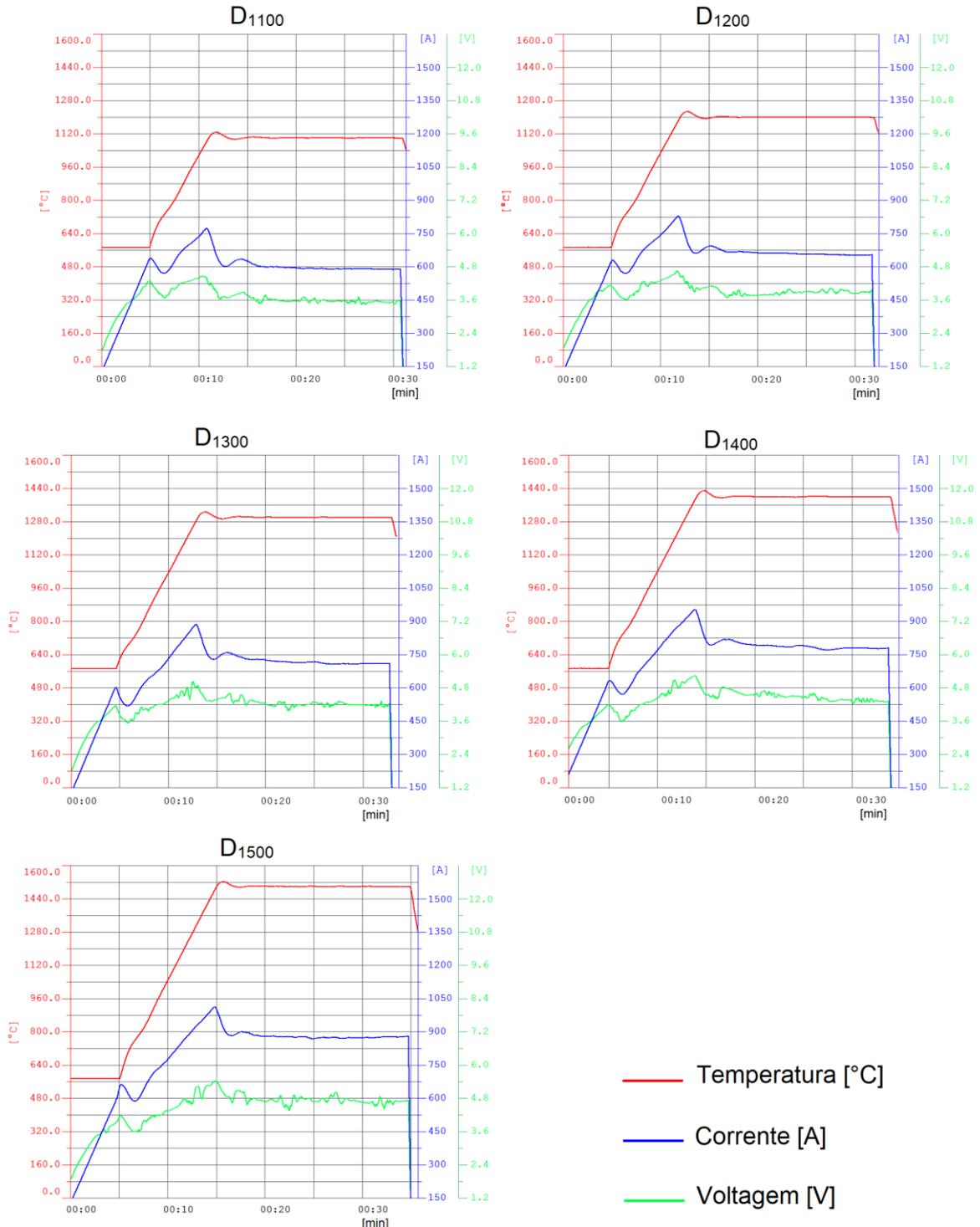
Considerando que a corrente e a tensão elétrica são os principais responsáveis pela manutenção da temperatura durante o processo de síntese, observa-se que há o aumento de tais parâmetros, conforme a temperatura solicitada aumenta, o que afirma maior potência requisitada pelo equipamento para manter a temperatura em valores maiores. Além do mais, as oscilações observadas nas curvas de corrente e tensão elétrica mostram que há uma notável variação em tais parâmetros, durante o procedimento, visando o sustento da taxa de aquecimento e da temperatura de síntese de maneira constante, também observados nas Figuras 4.11 e 4.12.

Figura 4.11 – Comportamento dos principais parâmetros durante o processo SPS usando grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$



Fonte: Do autor.

Figura 4.12 – Comportamento dos principais parâmetros durante o processo SPS usando grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$

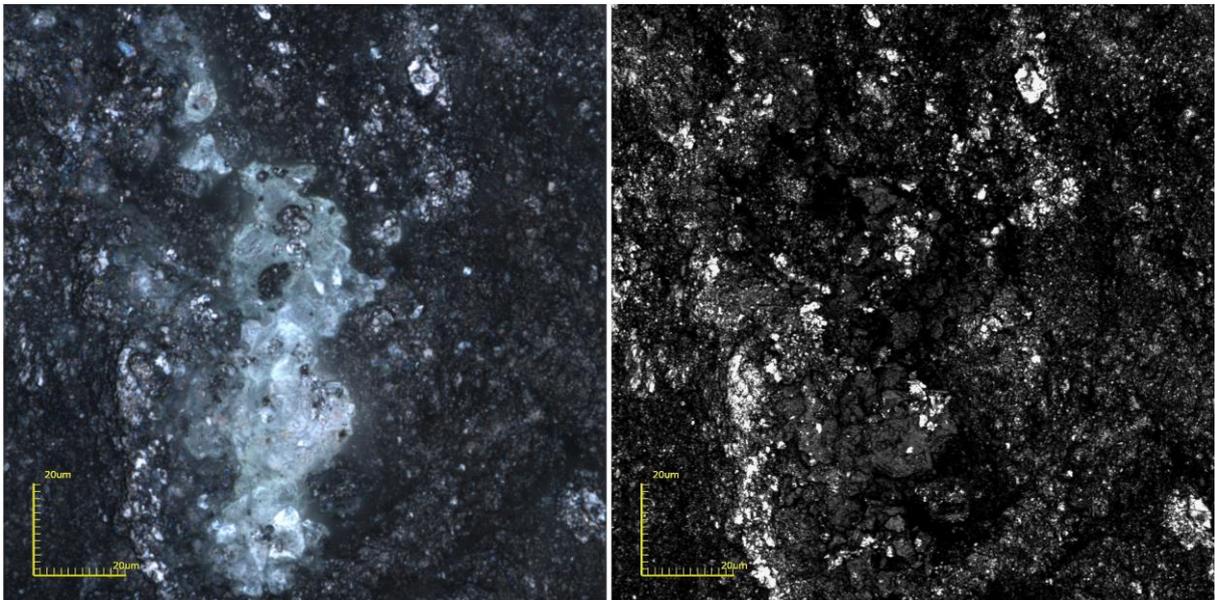


Fonte: Do autor.

#### **4.4 Avaliação das regiões fraturadas das pastilhas**

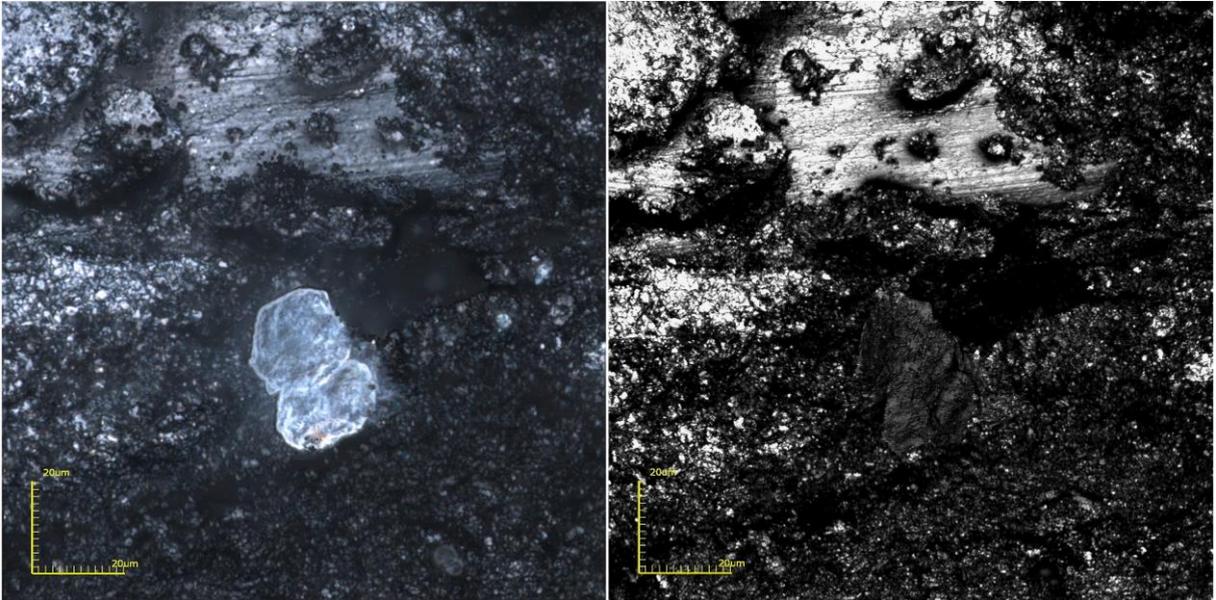
A microscopia Confocal foi uma importante ferramenta para identificação dos cristais e análise de sua morfologia. As imagens das Figuras 4.13 a 4.22 mostram os cristais encontrados nas diferentes temperaturas de síntese, obtidas através de uma lente de aumento de 100x (correspondendo a uma ampliação de 2136x), em duas versões: ótica (imagem colorida) e a laser (imagem preto e branco).

Figura 4.13 – Cristais identificados na amostra A<sub>1100</sub> (aumento de 2136x)



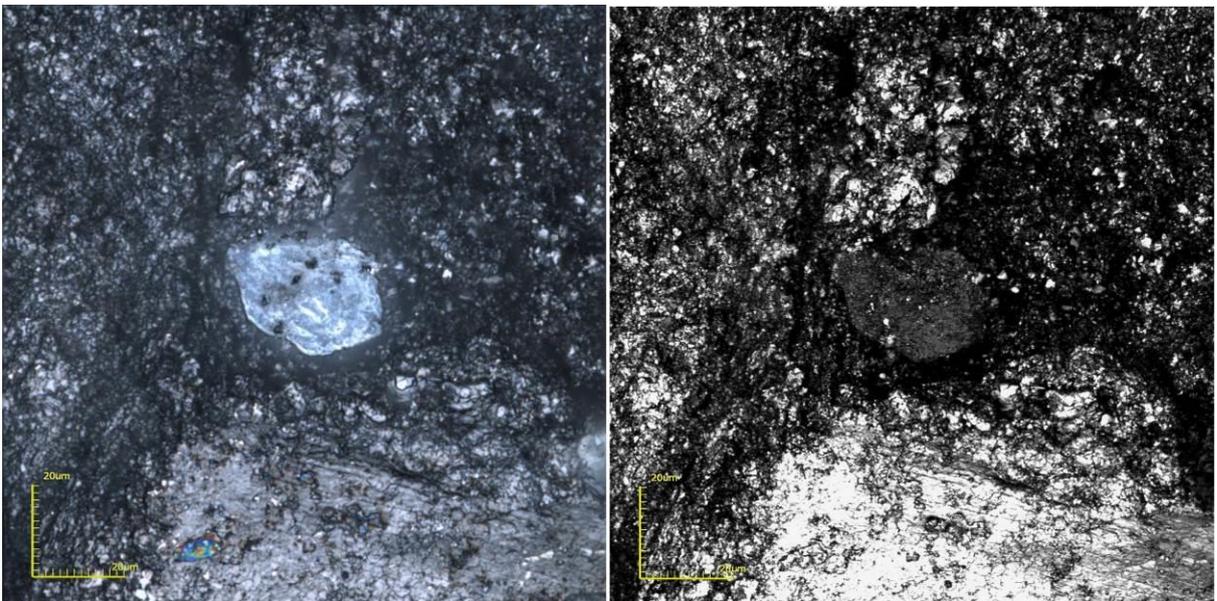
Fonte: Do autor.

Figura 4.14 – Cristal identificado na amostra A<sub>1200</sub> (aumento de 2136x)



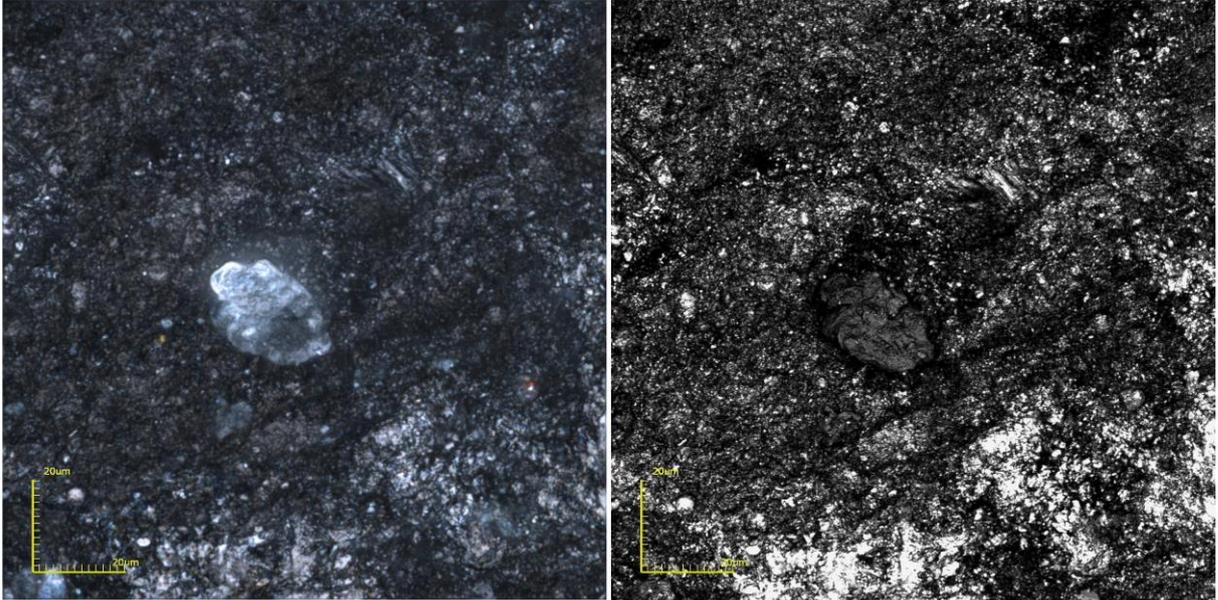
Fonte: Do autor.

Figura 4.15 – Cristal identificado na amostra A<sub>1300</sub> (aumento de 2136x)



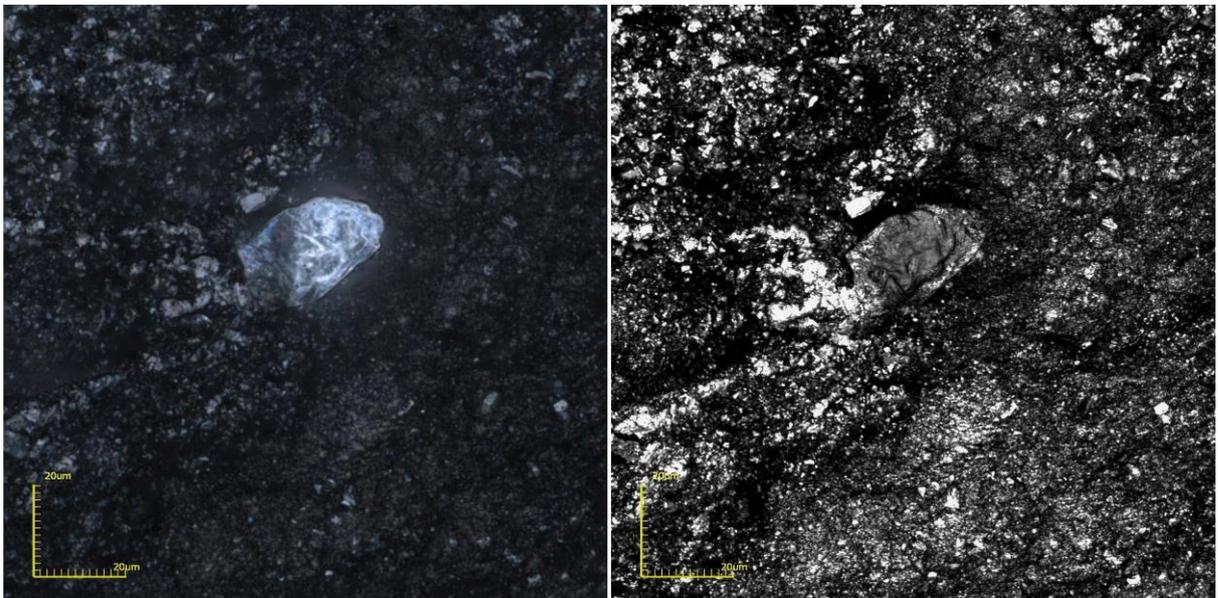
Fonte: Do autor.

Figura 4.16 – Cristal identificado na amostra A<sub>1400</sub> (aumento de 2136x)



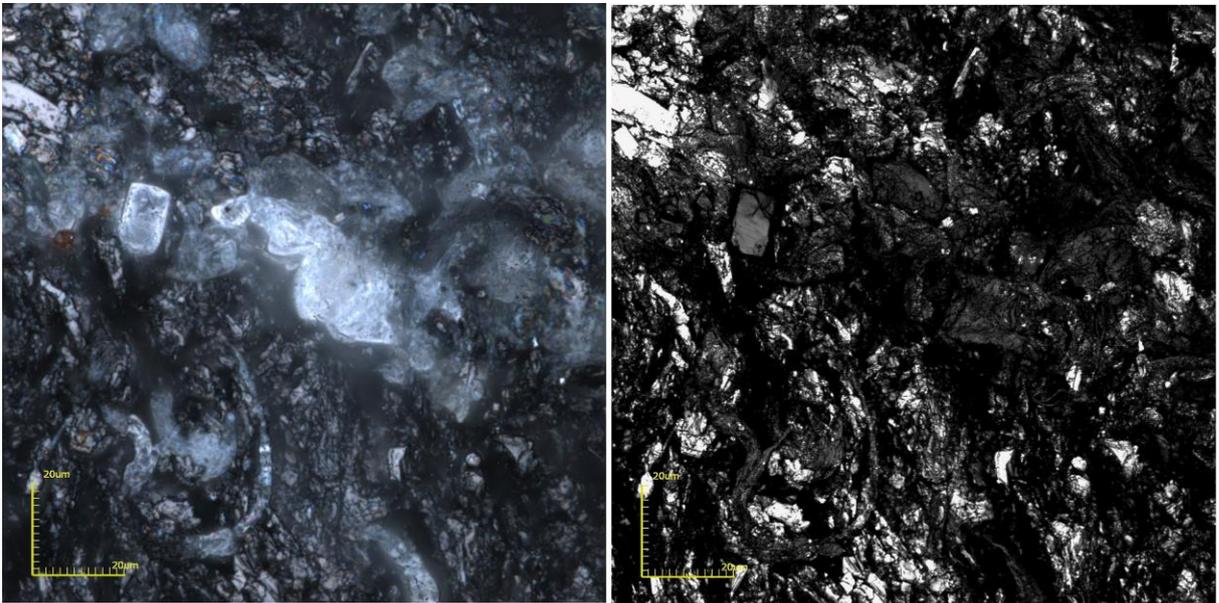
Fonte: Do autor.

Figura 4.17 – Cristal identificado na amostra A<sub>1500</sub> (aumento de 2136x)



Fonte: Do autor.

Figura 4.18 – Cristais identificados na amostra D<sub>1100</sub> (aumento de 2136x)



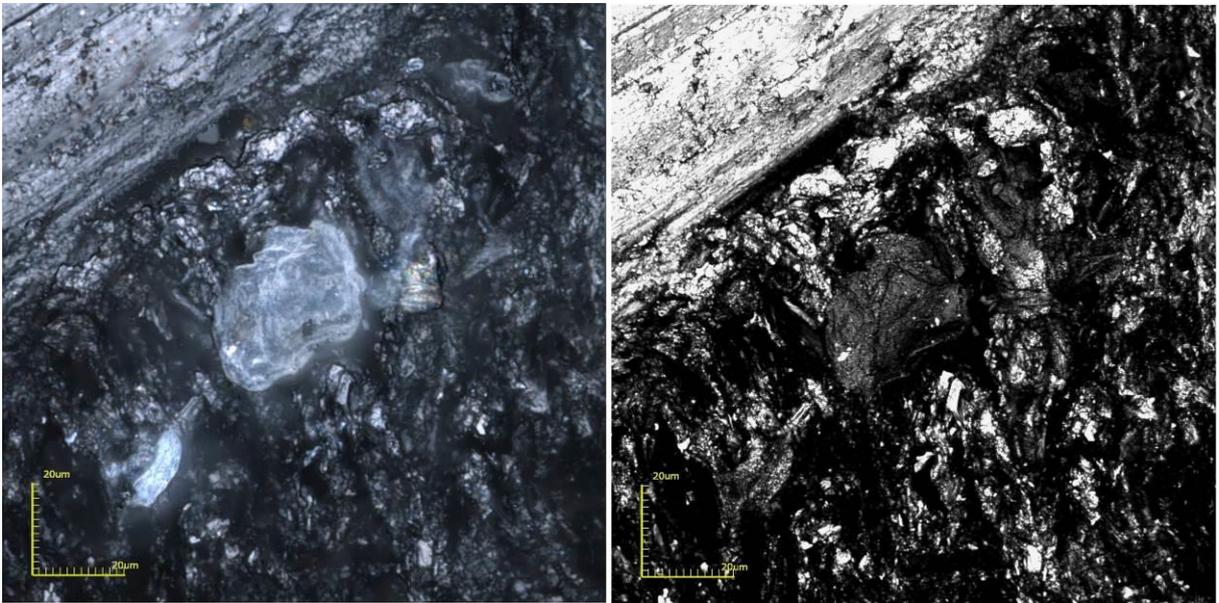
Fonte: Do autor.

Figura 4.19 – Cristal identificado na amostra D<sub>1200</sub> (aumento de 2136x)



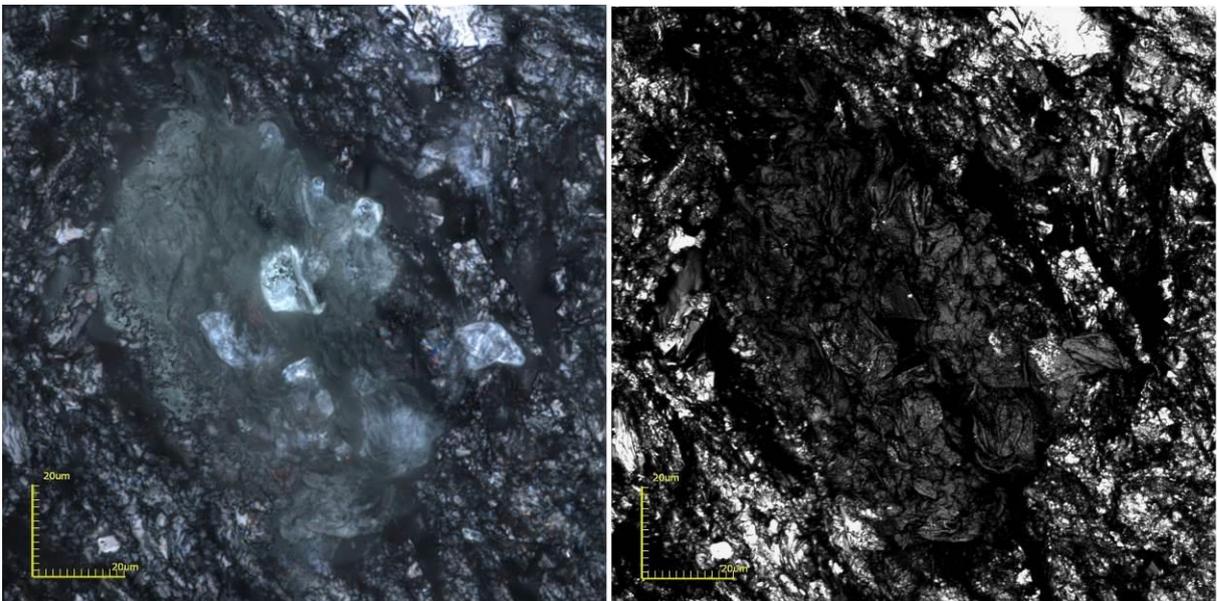
Fonte: Do autor.

Figura 4.20 – Cristais identificados na amostra D<sub>1300</sub> (aumento de 2136x)

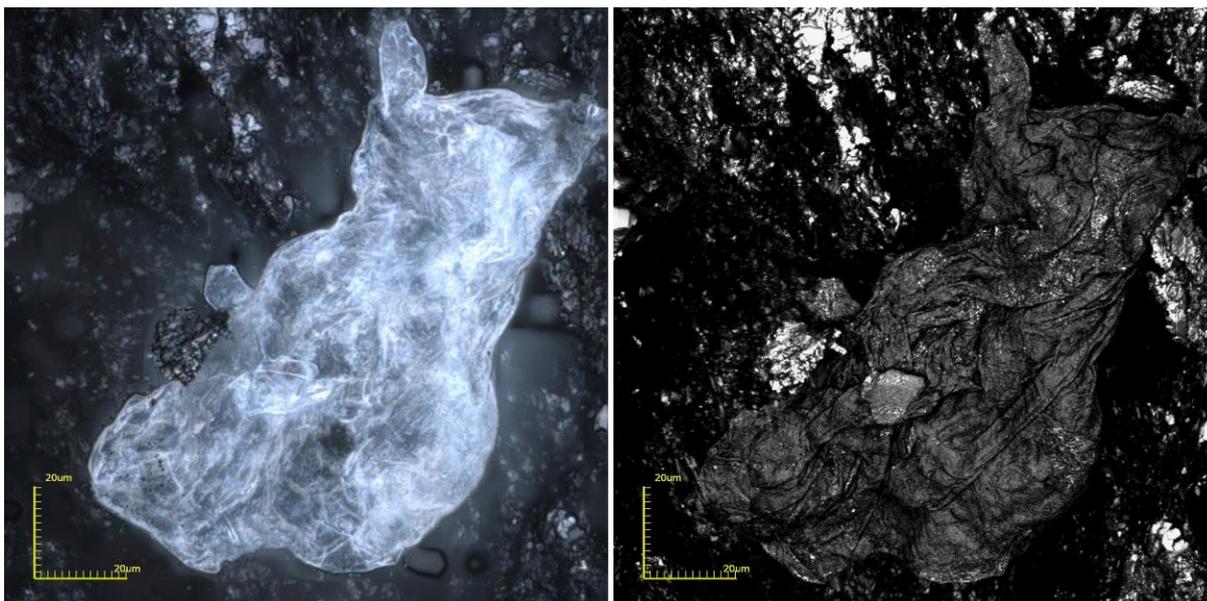


Fonte: Do autor.

Figura 4.21 – Cristal identificado na amostra D<sub>1400</sub> (aumento de 2136x)



Fonte: Do autor.

Figura 4.22 – Cristal identificado na amostra D<sub>1500</sub> (aumento de 2136x)

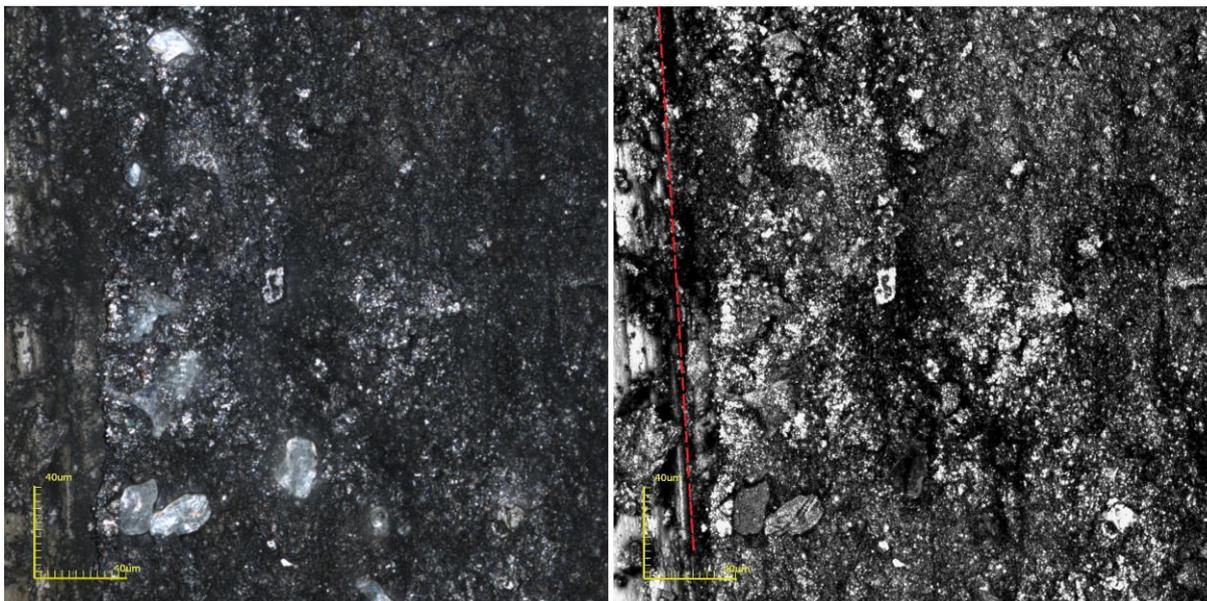
Fonte: Do autor.

Durante a coleta das micrografias obtidas através do Confocal, os cristais eram identificados a partir da coloração azulada apresentada, diferente da coloração prateada da liga ou escura do grafite. Já com o uso do laser, houve melhor descrição da morfologia dos cristais, conforme observado nas imagens.

Foi observado que a maioria dos cristais produzidos não apresenta superfícies facetadas (Figuras 4.16, 4.17 e 4.20). Foram observadas superfícies bem irregulares, algumas superfícies facetadas, porém com defeitos e drusas (grãos germinados) (Figura 4.13 e 4.21). Foram identificados cristais com tamanho de até 120 µm (Figura 4.22), mas na média, os cristais mediam cerca de 20 µm.

Durante as análises, também foi observado que os cristais tinham maior incidência nas regiões periféricas das pastilhas. A Figura 4.23, além da Figura 4.20 já apresentada, mostram cristais sintetizados em regiões próximas à folha de grafite utilizada durante o procedimento, o que facilita a identificação das regiões mais externas da pastilha produzida. A linha tracejada vermelha marca o limite entre a folha de grafite e a mistura em pó compactada.

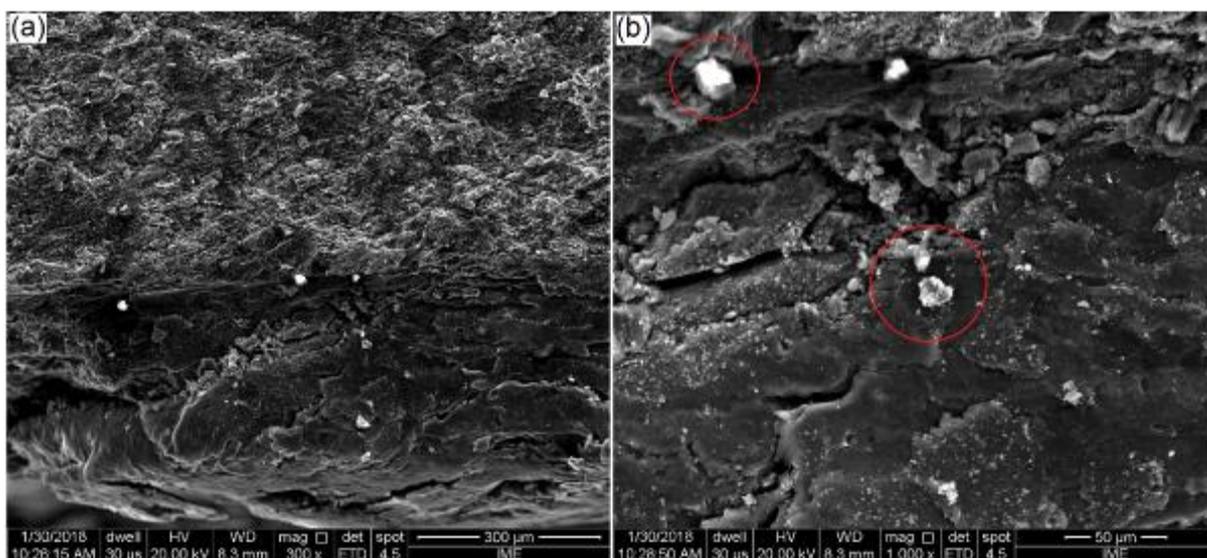
Figura 4.23 – Identificação de grupos de cristais de diamantes em regiões periféricas da pastilha A<sub>1400</sub> (Ampliação de 1075x)



Fonte: Do autor.

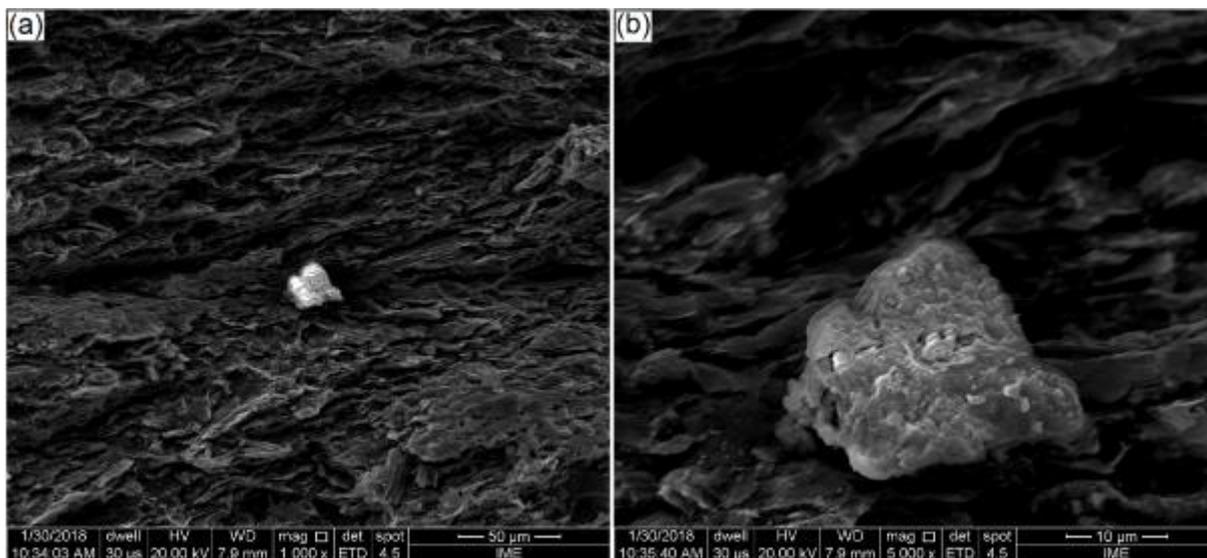
Também foram analisadas as superfícies fraturadas das pastilhas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, como observado nas Figuras 4.24 e 4.25, comprovando as superfícies irregulares dos cristais.

Figura 4.24 – Cristais identificados a partir da Micrografia eletrônica de varredura da Amostra A<sub>1500</sub>. Aumento de 300x (a) e 1000x (b)



Fonte: Do autor.

Figura 4.25 – Cristal identificado a partir da Micrografia eletrônica de varredura da Amostra D<sub>1500</sub>. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b)

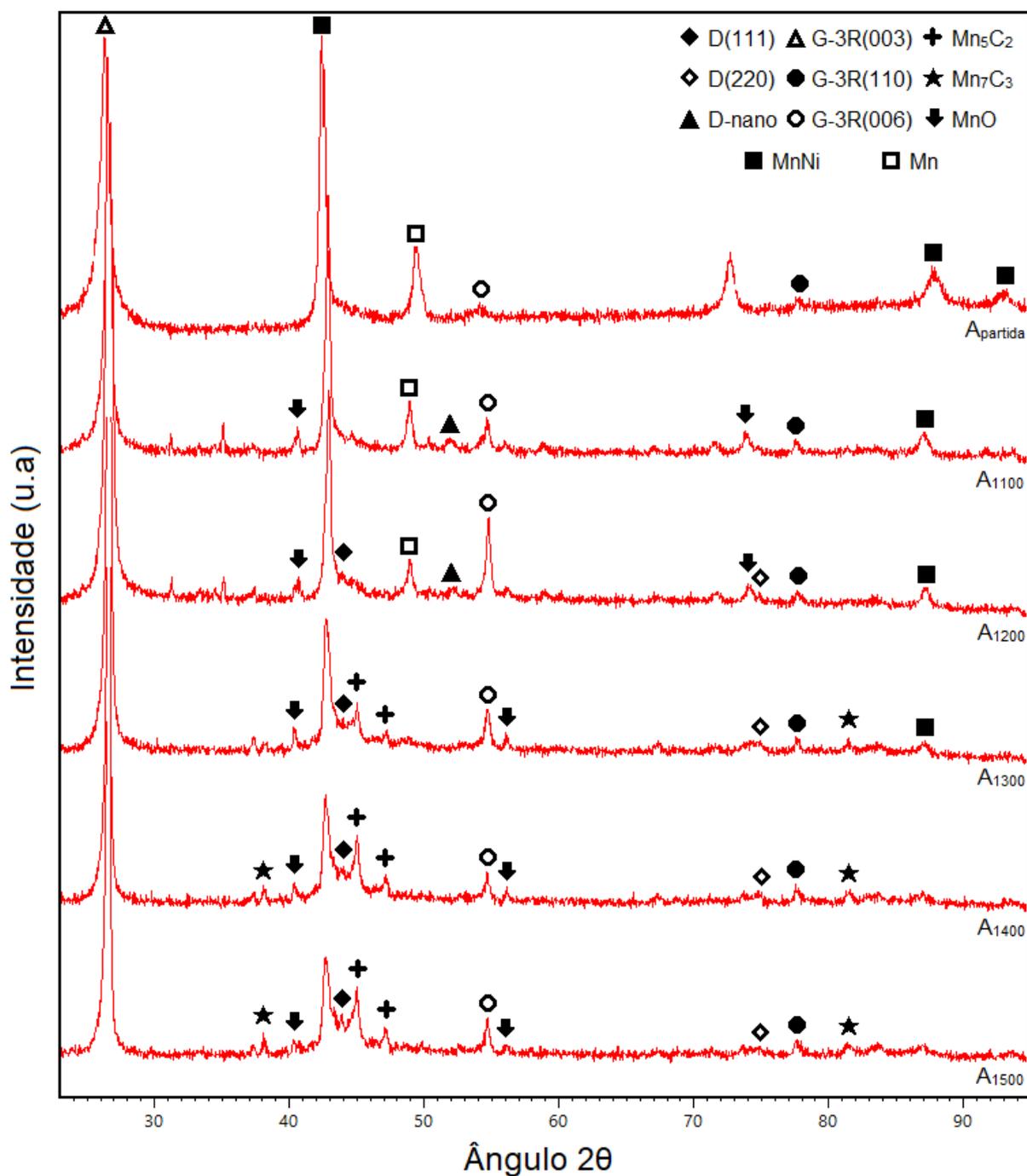


Fonte: Do autor.

#### **4.5 Difração de Raios X**

As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam uma comparação dos resultados dos materiais de partida e das pastilhas pulverizadas, obtidas nas diferentes temperaturas. Os difratogramas foram analisados com auxílio do software *HighScore Plus*. Também foram considerados trabalhos que utilizaram materiais similares.

Figura 4.26 – Comparação dos difratogramas das amostras sinterizadas a partir do grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$



Fonte: Do autor.

O espaçamento interplanar padrão do diamante cúbico (111), (220) e (311) está centrado em 2,059 Å (43,93°), 1,261 Å (75,31°) e 1,075 Å (91,74°), respectivamente. Já o espaçamento do nanodiamante (200) está centrado em 1,76 Å (51,88°) (ZHANG; BURKEL, 2012). Pode-se observar na Figura 4.26, referente à

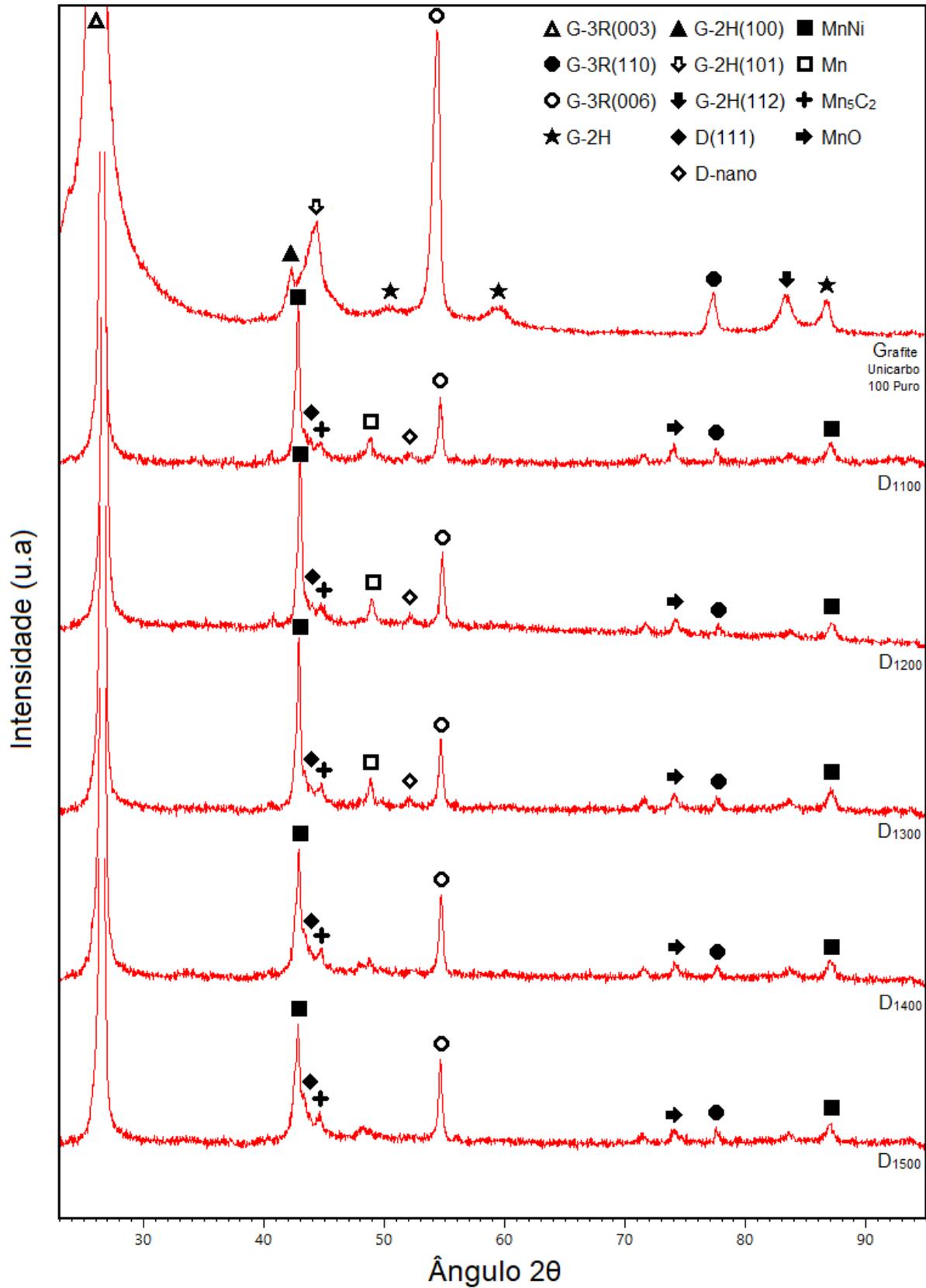
mistura de grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$ , que há o aparecimento de picos de baixa intensidade nas regiões referentes aos planos (111) e (220) do diamante cúbico, a partir da temperatura de 1200 °C. Identifica-se, também que o pico relacionado ao diamante (111) torna-se evidente e cresce com o aumento da temperatura, o que sugere uma maior quantidade de cristais produzidos com o aumento da temperatura.

Outro ponto importante é o aparecimento de um pico fraco na área referente ao nanodiamante nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C. Isso pressupõe a síntese de nanodiamantes através da metodologia SPS. Além do mais, o aparecimento de picos correspondente a nanodiamantes nas temperaturas iniciais e o desaparecimento nas temperaturas mais elevadas leva a crer que os cristais possuem taxas de crescimento mais altas em temperaturas maiores.

Percebe-se também o aparecimento de picos que não existiam nas análises do material de partida, o que sugere o surgimento de novas fases durante o processo de síntese. Tais picos estão relacionados ao aparecimento de carbetos e óxidos durante o procedimento, que surgem a partir da reação entre os elementos da liga catalisadora/solvente e os átomos de carbono do grafite e do oxigênio, presente na mistura como impurezas e no ambiente de reação. É importante ressaltar que tais picos se tornam evidentes a partir da temperatura de síntese de 1300 °C. Uma vez que a temperatura de fusão do manganês é de 1244 °C (CALLISTER JR., 2008), torna-se notória a reação dos átomos de carbono com o catalisador no seu estado fundido, formando principalmente os carbetos  $Mn_5C_2$  e  $Mn_7C_3$ . Além do mais, observa-se o aumento do tamanho de seus picos, com o aumento da temperatura, em contra partida da redução dos picos associados a liga MnNi e o elemento Mn, pressupondo um possível aumento da taxa de reação entre os elementos.

Também associado à fusão do elemento manganês, a partir da temperatura de síntese de 1300 °C, cujo catalisador/solvente está em seu estado líquido, o pico referente à fase de diamante se torna também mais visível. Com isso, pode-se associar uma das teorias de síntese de diamante via APAT, relacionada com o surgimento de uma fase líquida no sistema catalítico. Com a dissolução dos átomos de carbono no catalisador/solvente fundido, gera-se uma solução supersaturada em relação ao diamante, o que propicia a nucleação e crescimento da fase (BOBROVNITCHII, 1998; TURKEVICH, 2002).

Figura 4.27 – Comparação dos difratogramas das amostras sinterizadas a partir do grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$



Fonte: Do autor.

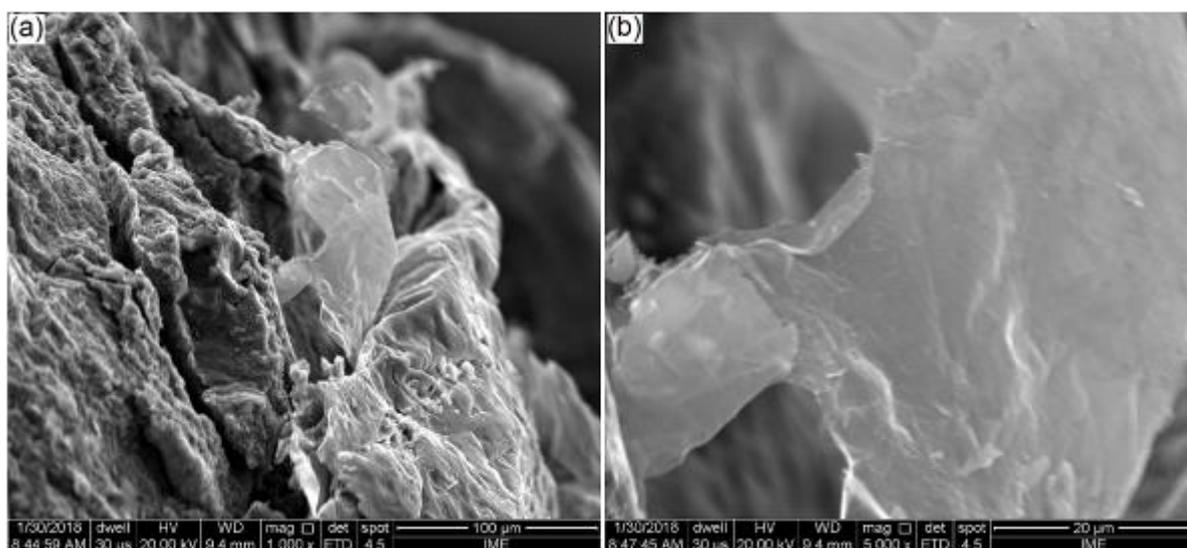
Quanto à Figura 4.27, relacionada à mistura do grafite Unicarbo 100 com liga  $Mn_{60}Ni_{40}$ , observa-se que há pouca formação da fase diamante, já que foi encontrado apenas um pico de baixa intensidade, associado ao plano (111), agregado ao pico mais próximo (referente à liga MnNi). Também foi verificado um pico fraco referente ao nanodiamante, nas temperaturas de 1100, 1200 e 1300 °C e referente ao carбето  $Mn_5C_2$  e ao óxido MnO, em todas as temperaturas.

É importante ressaltar que, baseado no princípio de funcionamento da técnica SPS, os elementos de liga podem alcançar temperaturas maiores que as de fusão nos pontos de contato entre suas partículas (escala microscópica), mesmo em procedimentos com temperaturas menores na escala macroscópica, uma vez que são geradas momentaneamente faíscas com elevada temperatura, de milhares de graus Celsius, devido à passagem de corrente de alta energia e baixa tensão elétrica (SUÁREZ et al., 2013). Isso sugere que, não somente a síntese de diamante, como também a formação dos carbetos e óxidos, são possíveis a partir da presença do catalisador/solvente fundido, nos pontos de contato entre as partículas.

#### **4.6 Ataque superficial por solução de ácidos**

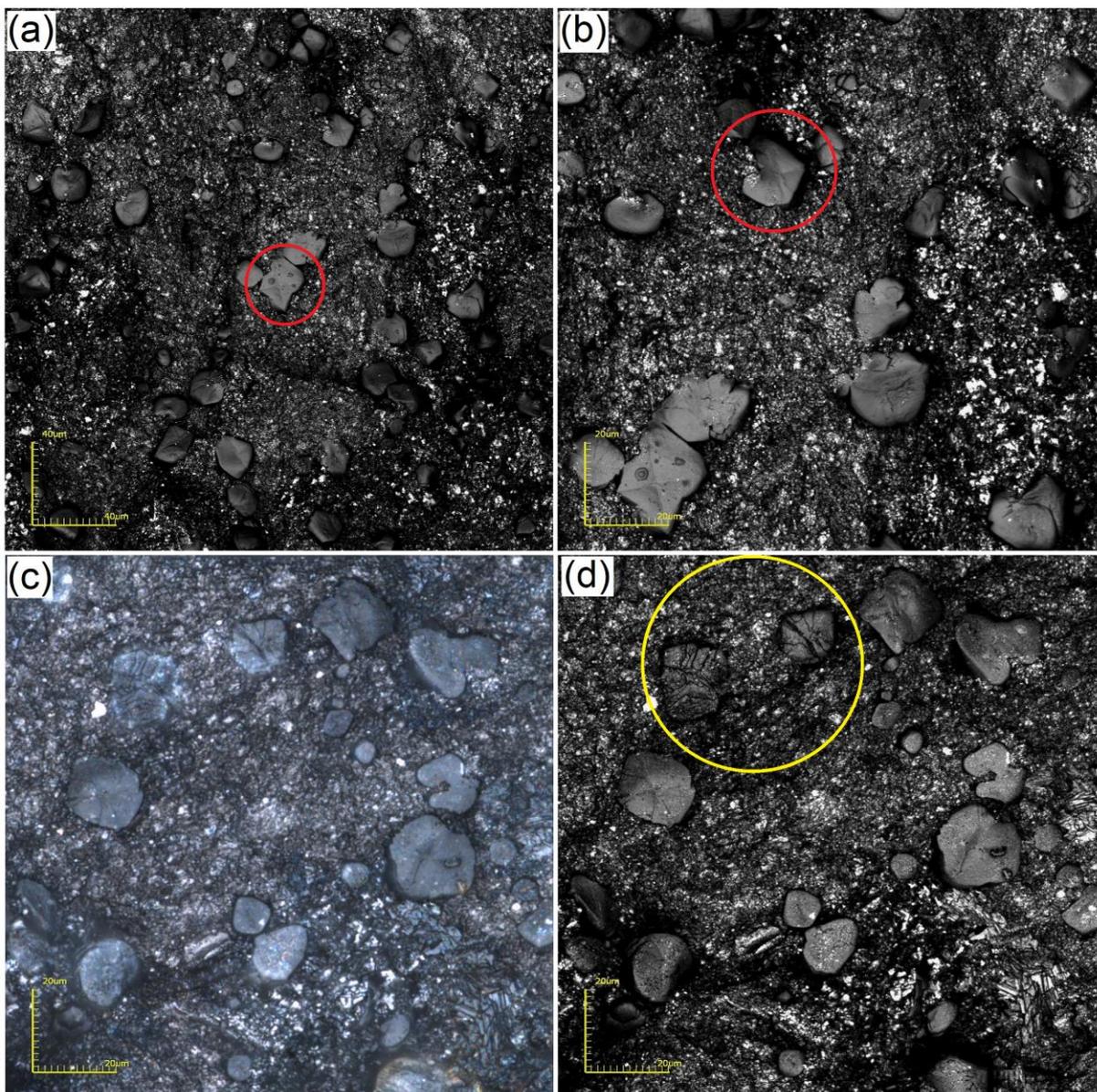
O ataque superficial teve duração total de 15 minutos (três períodos de cinco minutos). As Figuras 4.28 e 4.29 mostram a morfologia dos cristais sintetizados.

Figura 4.28 – Cristal identificado pela Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra  $A_{1100}$ , após ataque superficial. Aumento de 1000x (a) e 5000x (b)



Fonte: Do autor.

Figura 4.29 – Cristais identificados a partir da Micrografia Confocal a laser da amostra A<sub>1200</sub>, após ataque superficial. Aumento de 1075x (a) e 2136x (b-d)



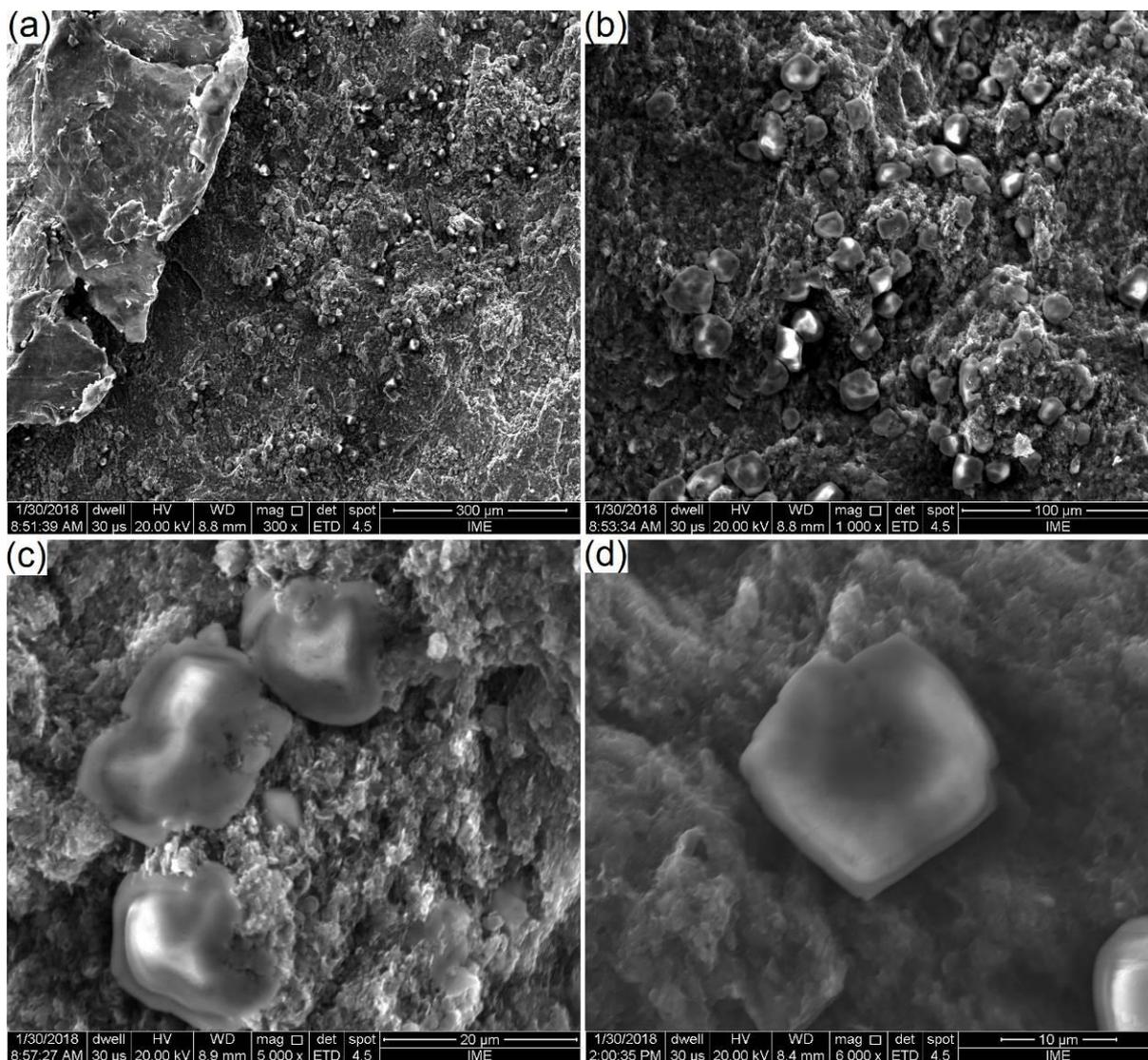
Fonte: Do autor.

A partir da Figura 4.29, foram observados cristais com superfícies facetadas, com morfologia próxima a octaédrica (marcado com círculos vermelhos), mostrando que, sob temperatura de 1200 °C e considerando a mistura de grafite espectral com liga Mn<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub>, houve uma condição propícia para a formação de cristais com morfologia definida. Na Figura 4.29d, identificam-se cristais com marcas de crescimento (marcado com um círculo amarelo), evidenciando a interrupção do crescimento dessas faces planas.

Nos experimentos realizados com C60, sem a presença de catalisador, sob pressão de 50 MPa e temperatura de 1300 °C, também foram identificados cristais com morfologia definida. A Figura 2.31 (Página 49) apresenta exemplares dos cristais hexaédricos sintetizados através da metodologia SPS (ZHANG et al., 2012b).

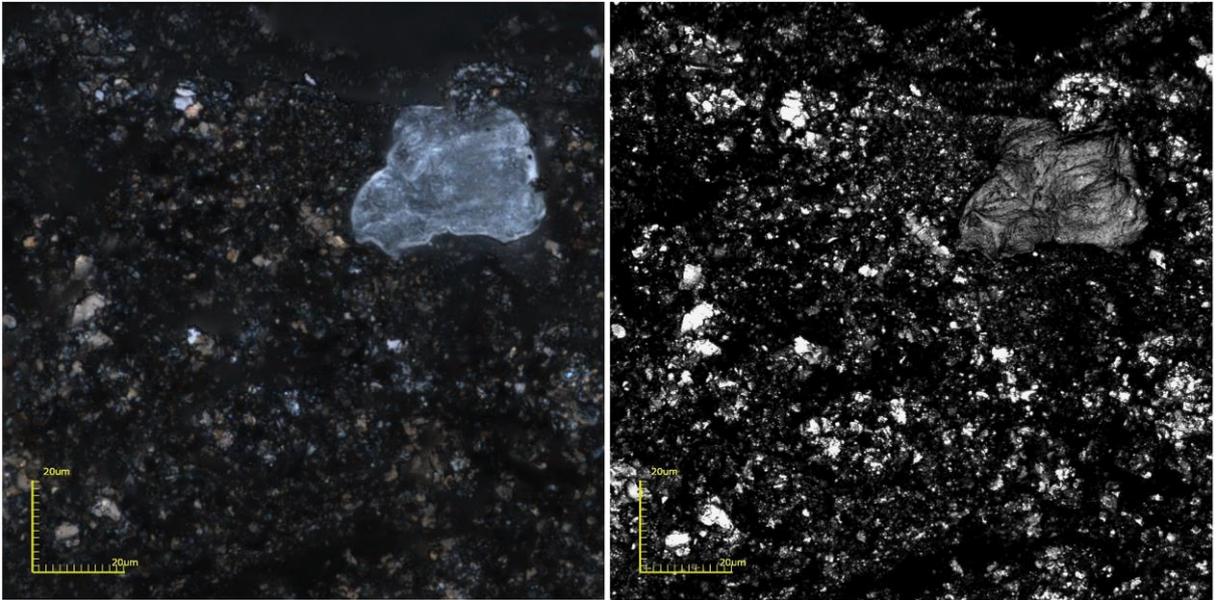
Na Figura 4.30, também são observados cristais revelados, a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura, após o ataque superficial aplicado na amostra A<sub>1200</sub>.

Figura 4.30 – Cristais identificados a partir da Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra A<sub>1200</sub>, após ataque superficial. Aumento de 300x (a), 1000x (b), 5000x (c) e 6000x (d)



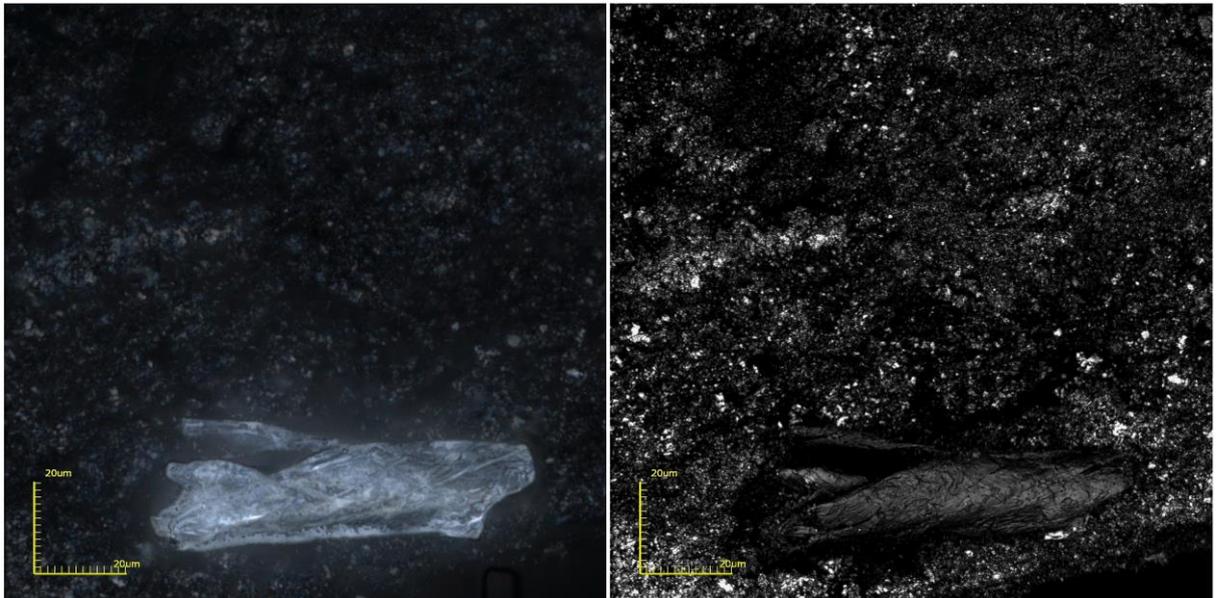
Fonte: Do autor.

Figura 4.31 – Cristais identificados na amostra  $A_{1300}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).



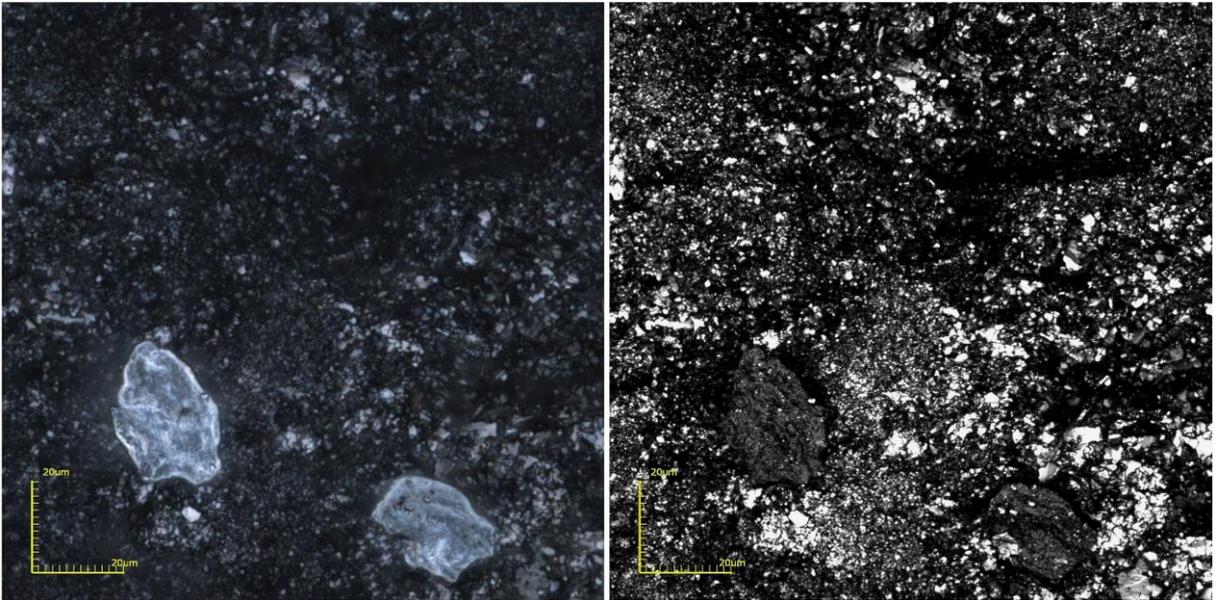
Fonte: Do autor.

Figura 4.32 – Cristais identificados na amostra  $A_{1400}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).



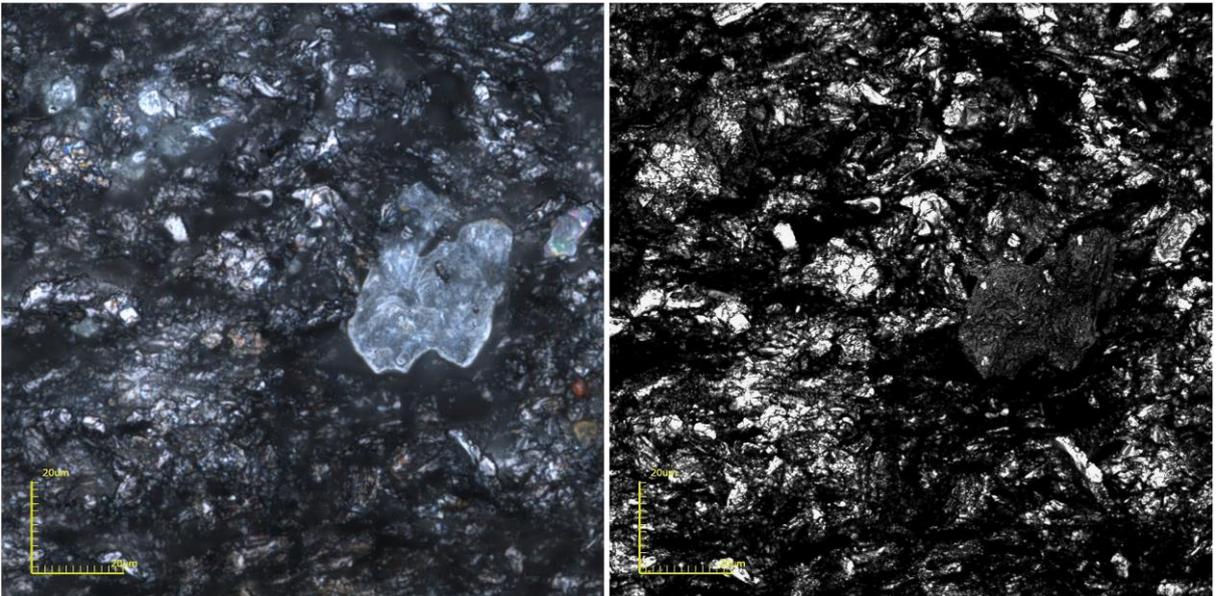
Fonte: Do autor.

Figura 4.33 – Cristais identificados na amostra  $A_{1500}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).



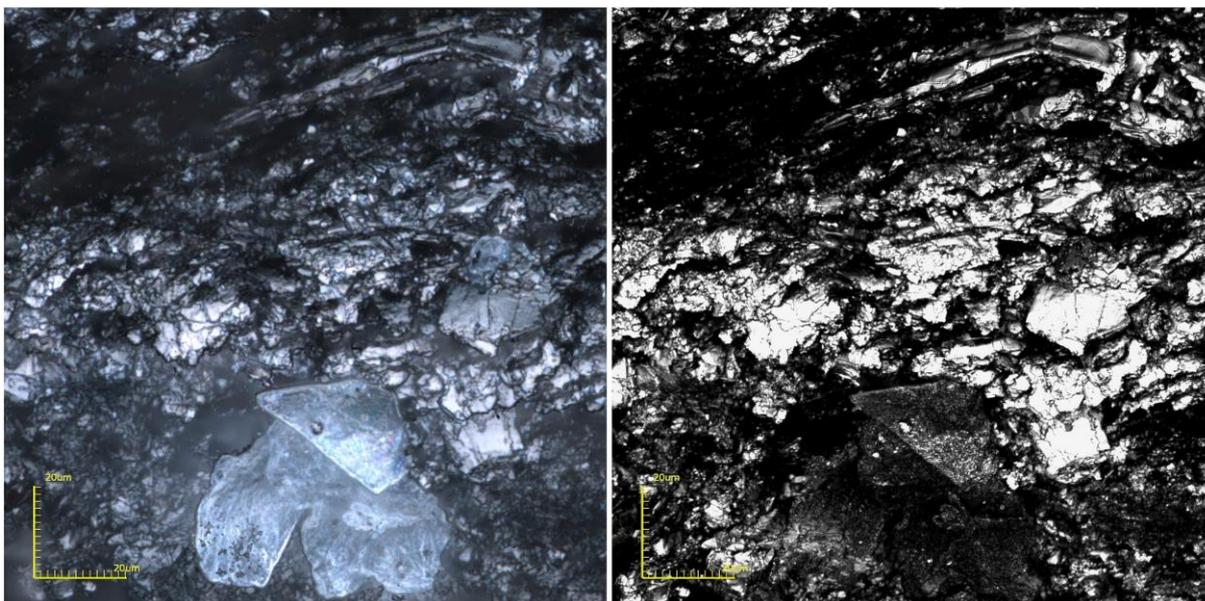
Fonte: Do autor.

Figura 4.34 – Cristais identificados na amostra  $D_{1200}$ , após ataque superficial (aumento de 2136x).



Fonte: Do autor.

Figura 4.35 – Cristais identificados na amostra D<sub>1300</sub>, após ataque superficial (aumento de 2136x).



Fonte: Do autor.

Foram encontrados cristais não facetados (Figuras 4.28, 4.31, 4.33 e 4.34) e drusas (Figura 4.35). Também foram encontrados cristais alongados, em formato de haste (Figura 4.32). Esta última configuração também foi encontrada por Zhang et. al (2012), na síntese de diamantes via SPS, utilizando a mistura de grafite com Ni e MnNi (Figura 2.32a,c) (Página 50) (ZHANG; BURKEL, 2012).

Na UENF, foram realizados experimentos utilizando o grafite espectral com liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub> e grafite Unimetal 100 com liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>, a partir do mecanismo de síntese APAT, como já relatado no presente trabalho. Comparando com os resultados obtidos pela técnica SPS, o método APAT sintetiza cristais maiores e ocorre maior incidência de diamantes com morfologia definida (octaédrica, cubo-octaédrico e tetraédrica) (Figura 2.23a) (Página 37), apesar da grande incidência de defeitos superficiais e de cristais não facetados (Figura 2.22) (Página 36) (RODRIGUES, 2011; SÁ, 2009; SILVA, 2016; SKURY, 2001).

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A partir da aplicação da técnica *Spark Plasma Sintering* (SPS), conclui-se que:

- Houve a síntese de cristais de diamante, aplicando baixa pressão (50 MPa), no intervalo de temperatura de 1100-1500°C, durante 20 minutos e a vácuo;

- Através da técnica de difração de raios X, observou-se o aparecimento de picos de baixa intensidade nas regiões referentes ao diamante cúbico, a partir da temperatura de 1200 °C, considerando a mistura de grafite espectral e liga Mn<sub>48</sub>Ni<sub>52</sub>. Além do mais, o pico referente ao plano (111) do diamante cresceu com o aumento da temperatura, o que sugere uma maior quantidade de cristais produzidos. Também houve o aparecimento de um pico fraco na área referente ao nanodiamante nas temperaturas de 1100 °C e 1200 °C, o que pressupõe a síntese de nanodiamantes através da metodologia SPS. Quanto à mistura do grafite Unicarbo 100 com liga Mn<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>, considera-se que há pouca formação de diamante, já que foi encontrado apenas um pico de baixa intensidade, associado ao plano (111), agregado ao pico mais próximo (referente à liga MnNi). Também foi verificado um pico fraco referente ao nanodiamante, nas temperaturas de 1100, 1200 e 1300 °C;

- Também através do DRX, houve o surgimento de novas fases durante o processo de síntese das duas misturas. Tais picos estão relacionados ao aparecimento de carbetos e óxidos durante o procedimento, que surgem a partir da reação entre os elementos de ligas (Mn e Ni) e os átomos de carbono do grafite e do oxigênio presente na mistura como impurezas e no ambiente de reação. Tais picos se tornam evidentes a partir da temperatura de síntese de 1300 °C;

- A partir da Microscopia Confocal a Laser e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi observado que a maioria dos cristais produzidos, nas diferentes condições de síntese, não apresenta superfícies facetas. Foram identificadas superfícies bem irregulares, algumas superfícies facetas, porém com defeitos e drusas (grãos germinados). Também foram encontrados cristais em formato de haste;

- Através da Microscopia Confocal a Laser, também foi observado que os cristais tinham maior incidência nas regiões periféricas das pastilhas produzidas;

- O tamanho médio dos cristais produzidos era de 20 µm, porém foram encontrados corpos com até 120 µm;

- No processamento do grafite espectral com liga  $Mn_{48}Ni_{52}$ , sob temperatura de 1200 °C, foram identificados cristais com superfícies facetadas, com morfologia próxima a octaédrica. Também foram identificados cristais com marcas de crescimento, evidenciando a interrupção do crescimento dessas faces planas;

- Não foram identificadas modificações notáveis na morfologia dos cristais com a variação da temperatura de síntese;

- Comparando com os resultados obtidos pelo método APAT, a técnica SPS sintetizou cristais menores, além da menor incidência de diamantes com morfologia definida;

## **CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Ampliar a variação dos parâmetros de síntese, principalmente quanto à pressão uniaxial aplicada, o tipo de atmosfera e a duração do procedimento;
- Estudar a influência de diferentes fontes carbonáceas, bem como de diferentes sistemas catalíticos/solventes, em diferentes proporções;
- Aplicar um processo adequado de purificação total dos aglomerados obtidos pós-síntese, a fim de melhor identificar a morfologia dos cristais produzidos;
- Estudar o efeito da variação da granulometria da fonte carbonácea e da liga utilizada sobre a produtividade e qualidade dos cristais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, A. L. **Estudo da Interação da Benzonitrila com Nanoestruturas de Carbono ( Grafeno , Nanotubos e Fullerenos )**. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 2008.
- BALMER, R. S. et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: Materials, technology and applications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, n. 36, p. 1–23, 2009.
- BELENKOV, E. A.; GRESHNYAKOV, V. A. Classification of structural modifications of carbon. **Physics of the Solid State**, v. 55, n. 8, p. 1754–1764, 2013.
- BOBROVNITCHII, G. **Introdução à tecnologia industrial da produção de materiais superduros** Campos dos Goytacazes, 1998.
- BOVENKERK, H. P. et al. Preparation of diamond. **Nature**, v. 184, n. 4693, p. 1094–1098, 1959.
- BUNDY, F. P. Direct conversion of graphite to diamond under static pressure apparatus. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 3, p. 631–643, 1963.
- BUNDY, F. P. The Pressure-temperature Phase and Reaction Diagram for Carbon. **MRS Proceedings**, v. 383, p. 3–20, 1995.
- BURKEL, E.; ZHANG, F. Diamond formation in Graphene nanoplateles, Carbon Nanotubes and Fullerenes under Spark Plasma Sintering. In: BHUSHAN, B. (Ed.). **Encyclopedia of Nanotechnology**. Dordrecht: Springer, 2015. p. 1–16.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais - Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. 4. ed. Virginia: Mc Graw Hill, 2000.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley publishing company, Inc., 1957.
- DAI, H. Carbon Nanotubes : Synthesis , Integration , and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002.
- DANESE, L. C.; CARLOTTO, M. B. M. **Diamante**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/5-3-diamante/view>>. Acesso em: 1 fev. 2018.
- DECARLI, P. S.; JAMIESON, J. C. Formation of Diamond by Explosive Shock. **Science**, v. 133, n. 3467, p. 1821–1822, 1961.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of**

**Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications.** San Diego: Academic Press, 1996.

FALCAO, E. H.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 82, n. 6, p. 524–531, 2007.

FEDOSAYEV, D. V.; DERYAGIN, B. V.; VARASAVSKAJA, I. G. The Crystallization of Diamond. **Surface and Coating Technology**, v. 38, n. 1–2, p. 1–122, 1989.

FERRO, S. Synthesis of diamond. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 2843–2855, 2002.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature**, v. 6, p. 183–191, 2007.

GONG, C. et al. Study on synthesis and electrical properties of slab shape diamond crystals in FeNiMnCo-C-P system under HPHT. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 66, p. 116–121, 2017.

GROZA, J. R.; ZAVALIANGOS, A. Sintering activation by external electrical field. **Materials Science and Engineering: A**, v. 287, n. 2, p. 171–177, 2000.

HADDON, R. C. Structure, Conductivity, and Superconductivity of Alkali Metal Doped CGO. **Acc. Chem. Res**, v. 25, n. 13, p. 127–133, 1992.

HE, H.; SEKINE, T.; KOBAYASHI, T. Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 610–612, 2002.

HEIMANN, R. B. et al. Shock-Induced Growth of Superhard Materials. In: **Superhard Materials, Convection, and Optical Devices**. Ontario: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.

HEIMANN, R. B.; EVSVUKOV, S. E.; KOGA, Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. **Carbon**, v. 35, n. 10–11, p. 1654–1658, 1997.

HIRAI, H.; KUKINO, S.; KONDO, K. I. Predominant parameters in the shock-induced transition from graphite to diamond. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 5, p. 3052–3059, 1995.

HULBERT, D. M. et al. The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, n. 2, p. 367–375, 2009.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

INOUE, K. **Electric discharge heat treatment of metals in electrolytes** United States of America, 1965.

- KISSINGER, H. **Quotable Quote**. Disponível em: <<https://www.goodreads.com/quotes/7291732-a-diamond-is-a-chunk-of-coal-that-did-well>>. Acesso em: 1 mar. 2018.
- KROTO, H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
- LE HUU, T.; SCHMITT, M.; PAULMIER, D. Combustion flame synthesis: A promising technique to obtain diamond single crystal. **Thin Solid Films**, v. 355, p. 122–126, 1999.
- LI, S. S. et al. Different effect of NiMnCo or FeNiCo on the growth of type-IIa large diamonds with Ti/Cu as nitrogen getter. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 6, 2017.
- LI, Y. et al. Enhancement of fracture properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study. **Carbon**, v. 129, p. 504–509, 2018.
- LIMA, D. B. D. E. **Variações no grafeno: Uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais**. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2012.
- LIN, I. C.; LIN, C. J.; TUAN, W. H. Growth of diamond crystals in Fe-Ni metallic catalysis. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 1, p. 42–47, 2011.
- LUO, C. et al. Diamond synthesis from carbon nanofibers at low temperature and low pressure. **Sci Rep**, v. 5, p. 13879, 2015.
- MARCHESAN, S. et al. Anti-HIV properties of cationic fullerene derivatives. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 15, n. 15, p. 3615–3618, 2005.
- MEDEIROS, K. A.; COSTA, M. M. D. **Diamante**. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/diamante-sumario-mineral-2014/view>>. Acesso em: 1 fev. 2018.
- MEIHUA, H. et al. Int . Journal of Refractory Metals and Hard Materials Studies on synthesis and growth mechanism of high quality sheet cubic diamond crystals under high pressure and high temperature conditions. **RMHM**, v. 48, p. 61–64, 2014.
- MENEZES, V. M. D. E. Nanotubos De Carbono Interagindo Com Vitaminas B3 E C : Um Estudo De Primeiros. 2008.
- MIRZAEI, A. et al. Surprising synthesis of nanodiamond from single-walled carbon nanotubes by the spark plasma sintering process. **Electronic Materials Letters**, v. 12, n. 6, p. 747–752, 2016.
- NGUYEN, T. L. et al. Single Component Organic Solar Cells Based on Oligothiophene-Fullerene Conjugate. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 39, p. 1–9, 2017.
- OLIVEIRA, A. DE M. **Diamante**. Disponível em:

- <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2004/diamante-2004.pdf/view>>.  
Acesso em: 1 fev. 2018.
- PALYANOV, Y. N. et al. The diamond growth from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solvent-catalysts at  $P=7$  GPa and  $T=1700\text{--}1750^\circ\text{C}$ . **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 6, p. 1118–1124, 1999.
- PALYANOV, Y. N. et al. Diamond crystallization from a sulfur-carbon system at HPHT conditions. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 6, p. 2922–2926, 2009.
- PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**. Albuquerque: Noyes Publications, 1993.
- RANGEL, J. J. A. et al. Características microestruturais do diamante carbonado produzido com grafite brasileiro Microstructural characteristics of brazilian graphite produced carbonado diamond. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 162–170, 2008.
- RAO, C. N. R. et al. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures. **Materials Science and Engineering R**, v. 15, n. 6, p. 209–262, 1995.
- RODRIGUES, Q. DE F. S. F. **Estudo do processo de síntese de diamante utilizando o sistema Ni-Mn-C com adição de ferro**. Campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2011.
- SÁ, L. A. **Obtenção dos diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de Zn como diluente em condições de altas pressões e altas temperaturas**. Campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2009.
- SANTOS, A. DA C. DOS. **Estudo da cinética de sinterização em estado sólido de ligas de metal duro WC-Co e WC-Fe-Ni-Co via Plasma Pulsado**. Campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.
- SHEN, J. et al. Spark plasma sintering assisted diamond formation from carbon nanotubes at very low pressure. **Nanotechnology**, v. 17, p. 2187–2191, 2006.
- SILVA, L. T. DA. **Utilização do magnésio como dopante no processo de síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas usando o sistema Ni-Mn-C**. Campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.
- SKURY, A. L. D. **Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C**. Campos dos Goytacazes. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2001.

- SKURY, A. L. D.; BOBROVNITCHII, G. S.; MONTEIRO, S. N. The role of the “graphitization degree” on the high pressure-high temperature diamond synthesis. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10–11, p. 1999–2002, 2003.
- SKURY, A. L. D.; MONTEIRO, S. N.; OLIVEIRA, S. S. S. The Influence of Zinc Doping on The Grain Size and Productivity of Diamond Synthesis in the Ni-Mn-C System at High Pressure and High Temperature. v. 728, p. 2801–620, 2000.
- SOBHANI, Z. et al. Photothermal therapy of melanoma tumor using multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 4509–4517, 2017.
- SORB, Y. A.; BUNDY, F. P.; DEVRIES, R. C. Diamond: High-Pressure Synthesis. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p. 1–8, 2016.
- SPEAR, K. E.; PHELPS, A. W.; WHITE, W. B. Diamond Polytypes and Their Vibrational-Spectra. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 11, p. 2277–2285, 1990.
- SUÁREZ, M. et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering : A Key Technology for a New Generation of Materials. In: **Sintering Applications**. Principado de Asturias: InTech, 2013. p. 319–342.
- SUMIYA, H.; HARANO, K.; TAMASAKU, K. HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals. **Diamond and Related Materials**, v. 58, p. 221–225, 2015.
- SUNG, C. M.; TAI, M. F. Reactivities of Transition Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis Under High Pressure. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 15, n. 4, p. 237–256, 1997.
- TAY, B. et al. Study of surface energy of tetrahedral amorphous carbon films modified in various gas plasma. **Diamond and related materials**, v. 12, p. 2072–2076, 2003.
- TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325–377, 2004.
- TURKEVICH, V. Z. Phase diagrams and synthesis of diamond. **High Pressure Research**, v. 22, n. 3–4, p. 525–529, 2002.
- ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- ZHANG, F. et al. Conversion of carbon nanotubes to diamond by spark plasma

- sintering. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1254–1258, 2005.
- ZHANG, F. et al. Pulsed electric field induced diamond synthesis from carbon nanotubes with solvent catalysts. **Diamond and Related Materials**, v. 20, n. 5–6, p. 853–858, 2011.
- ZHANG, F. et al. Diamond synthesis through the generation of plasma during spark plasma sintering. **Wiley**, v. 209, n. 11, p. 1–6, 2012a.
- ZHANG, F. et al. Growth of diamond from fullerene C60 by spark plasma sintering. **Journal of Crystal Growth**, v. 340, n. 1, p. 1–5, 2012b.
- ZHANG, F.; BURKEL, E. Synthesis of diamond using Spark Plasma Sintering. In: **Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques**. Rostock: Intech, 2012. p. 27–58.
- ZHANG, F.; EISENHUT, F.; BURKEL, E. Pulsed direct current field induced phase transformation in graphene nanoplatelets. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 25, 2014.
- ZHANG, F.; MIHOC, C.; BURKEL, E. Spark Plasma Sintering Assisted Carbon Conversion from Various Modifications to Diamond. **Materials Science and Technology**, p. 2312–2317, 2010.