

SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS
COM CARBONATO DE CÁLCIO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

DANIELLE FRANKLIN GOMES DE CASTRO FERREIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO – 2014

SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS
COM CARBONATO DE CÁLCIO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

DANIELLE FRANKLIN GOMES DE CASTRO FERREIRA

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

Orientadora: Prof^ª. Ana Lúcia Diegues Skury

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO – 2014

SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS
COM CARBONATO DE CÁLCIO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS
PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

DANIELLE FRANKLIN GOMES DE CASTRO FERREIRA

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

Aprovada em 19 de Agosto de 2014.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D. Sc. –UENF)

Prof^a. Luciana Lezira Pereira de Almeida (D. Sc. –UNESA)

Prof^a. Simone Souto da Silva Oliveira (D. Sc. –UENF)

Prof^a. Shirlene Chagas (D. Sc. –UENF)

In memoriam de Maria Antonieta de Paiva
(Vó, sinto tanta saudade!)

AGRADECIMENTOS

À Deus : “Por que dele e por ele, e para ele, são todas as coisas; glória, pois, a ele eternamente. Amém”. (Romanos 11:32)

À minha família e especialmente a minha mãe que cuida tão bem de mim, que é a melhor avó que alguém poderia ter e a minha filha que apesar de tão pequena soube entender a mamãe!

À professora Ana Lúcia Diegues Skury, pela oportunidade, confiança, dedicação e paciência na orientação e realização deste trabalho.

À professora Márcia Giardinieri de Azevedo que me orientou e ajudou em momentos de intercorrências da vida.

À todos os professores que passaram pela minha formação e dividiram seus conhecimentos comigo.

Aos meus amigos do LAMAV especialmente Everton Maick, Thiago de Freitas e Renata Gonçalves.

Aos funcionários do LAMAV especialmente Shirlene, Michel e Renan.

À UENF pela formação e apoio financeiro cedido durante o mestrado.

A todos os outros que o nome eu não citei, mas que de alguma forma contribuíram para a realização dessa conquista, meus sinceros agradecimentos.

Muito Obrigada!

Sumário

Índice de Figuras	IV
Índice de Tabelas	VIII
Lista de Abreviaturas	IX
Resumo	X
Abstract	XI
Capítulo 1: Introdução	01
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	03
2.1: O Carbono e suas Variações Estruturais	03
2.2: O Diamante	09
2.3: Síntese de Diamantes	18
2.3.1: História da Síntese de Diamantes	18
2.3.2: Diagrama de Equilíbrio de Fases do Carbono	20
2.3.3: Mecanismo de Síntese	22
2.3.4: Os Processos de Síntese de Diamante	23
2.3.5: Produção de Diamantes via Altas Pressões e Altas Temperaturas (APAT)	25
2.3.6: Liga Ni-Mn como catalisador/solvente na síntese catalítica de diamantes	25
2.3.3: Influência do Dopante Carbonato de Cálcio na Síntese de Diamantes	27
Capítulo 3: Materiais e Métodos	30
3.1: Material Utilizado	31
3.2: Preparação da Mistura Reativa e Montagem das Células de Reação	32

3.3: Calibração do Dispositivo de Alta Pressão _____	33
3.3.1: Calibração da Pressão _____	33
3.3.2: Calibração da Temperatura _____	34
3.3.3: Parâmetros de Execução da Síntese _____	35
3.5: Extração e Purificação dos Diamantes a partir de aglomerados _____	36
3.6: Caracterização _____	38
3.6.1: Análises de Difração de Raio X _____	38
3.6.2: Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante (GT) _____	39
3.6.3: Determinação dos Parâmetros Estruturais _____	39
3.6.4: Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais _____	42
3.6.5: Avaliação da Produtividade _____	43
3.6.6: Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais _____	43
3.6.7: Distribuição da Granulometria _____	43
3.6.8: Morfologia _____	44
3.6.9: Espectroscopia do Infravermelho (FTIR) _____	44
3.6.10: Friabilidade _____	46
Capítulo 4: Resultados e Discussões _____	50
4.1: Calibração da Pressão e da Temperatura do Dispositivo de Alta Pressão (DAP) _____	50
4.2: Avaliação das Alterações dos Parâmetros Estruturais _____	51
4.3: Comportamento dos Parâmetros Estruturais em Função da Variação do Teor de Carbonato de Cálcio _____	55
4.4: Velocidade de Crescimento dos Cristais _____	58
4.5: Avaliação da Produtividade _____	59

4.6: Distribuição Granulométrica dos Cristais _____	61
4.7: Morfologia dos Cristais_____	63
4.8: Espectroscopia de Infravermelho_____	67
4.9: Análise da Friabilidade _____	72
Capítulo 5: Conclusão_____	80
Capítulo 6: Sugestões para Futuros Trabalhos_____	83
Capítulo 7: Referências Bibliográficas_____	84

Índice de Figuras

Figura 2.1: Estrutura Cristalina de Várias Formas Alotrópicas do Carbono	03
Figura 2.2: Fulereo C60	04
Figura 2.3: Exemplos de Nanotubos. A- Uma Parede, B- Multi-parede	05
Figura 2.4: Estrutura do Carbono H-6	05
Figura 2.5: Distribuição Eletrônica do Átomo de Carbono no (a) Estado Fundamental e nos Estados Híbridos (b) sp^3 , (c) sp^2 e (d) sp .	06
Figura 2.6: Estrutura Cristalina do Grafite	08
Figura 2.7: Estrutura Cristalina do Diamante	10
Figura 2.8: Os Planos mais Comuns de um Cristal de Diamante (Acima, da Esquerda para a Direita: Cúbico, Octaédrico e Dodecaédrico), e a Forma Gerada Quando o Cristal Cresce Exclusivamente Em Cada Tipo de Plano	11
Figura 2.9: Intervalo Teórico da Morfologia dos Cristais de Diamante	12
Figura 2.10: Classificação dos Diamantes que Contém Nitrogênio Como Impureza	15
Figura 2.11: Diamante Tipo Ib	15
Figura 2.12: Diamantes – a) Tipo IaA; b) Tipo IaB	16
Figura 2.13: Diagrama de Fases do Carbono	21
Figura 2.14: Classificação dos Métodos de Síntese de Diamante por Regime de Pressão	23
Figura 2.15: Temperaturas Características da Solução de Alguns Metais com a Grafite; 1 – Eutética Estável; 2 – Peritética; 3 – Eutética Metaestável; 4 – Temperatura Mínima Requerida Para a Síntese Catalítica nos Sistemas Correspondentes	25
Figura 2.16: Regiões do Diagrama de Fase do Carbono em que Alguns Catalisadores Metálicos Favorecem a Síntese	26

Figura 2.17: Comparação entre a Estrutura da Calcita (a) e da Aragonita (b) _____	28
Figura 2.18: Espectros no Infravermelho de Diversas Amostras de CaCo ₃ – a) Calcita Precipitada; b) Aragonita Mineral; c) Aragonita Sint�tica _____	29
Figura 3.1: Esquema da Metodologia _____	30
Figura 3.2: Esquema da Mistura Reativa _____	31
Figura 3.3: Esquema da Cápsula Deformável _____	33
Figura 3.4: Diagrama A de Manutenção P e T _____	35
Figura 3.5: Esquema do Processo de Purificação _____	37
Figura 3.6: Equipamento Utilizado nas Análises de Infravermelho _____	45
Figura 3.7: Acessório de Reflectância Contendo o Suporte com o Diamante _____	46
Figura 3.8: Análise pelo software IR solution _____	46
Figura 3.9: Equipamento Utilizado no Teste de Friabilidade: (a) Vista Geral; (b) Vista Interior _____	47
Figura 3.10: Jarra e Esfera de Moagem _____	48
Figura 4.1: Curva de Calibração da Pressão para o DAP do Tipo Bigorna com Concavidade _____	50
Figura 4.2: Curva de Calibração da Temperatura _____	51
Figura 4.3: Difratoogramas dos Teores de 0,5; 1,0; 1,5 e 2% de Carbonato de Cálcio _____	52
Figura 4.4: Difratoogramas dos Picos com Variação de 2� de 40 a 60s para os Teores de 0,5; 1,0; 1,5;2,0% de Carbonato de Cálcio _____	53
Figura 4.5: Difratoograma do Pico Principal do Grafite Para os Teores de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	54
Figura 4.6: Variação dos Parâmetros L, La, Lc em função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	56
Figura 4.7: Variação do PHP em função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	56

Figura 4.8: Variação da Tensão Estrutural em Função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	57
Figura 4.9: Variação da Velocidade de Crescimento dos Cristais em Função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	58
Figura 4.10: Variação da Produtividade do Processo de Síntese em Função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	59
Figura 4.11: Variação da (a) Potência Elétrica; (b) Resistência Elétrica para Todos os Teores de Carbonato de Cálcio _____	61
Figura 4.12: Distribuição Granulométrica dos Cristais de Diamante _____	63
Figura 4.13: Morfologia para os Cristais do Grupo Granulométrico de 125 a 150µm (Grupo 3) sem Adição de Carbonato de Cálcio _____	63
Figura 4.14: Morfologia para os Cristais do Grupo Granulométrico de 212 a 180µm (Grupos 3 e 4) sem Adição de Carbonato de Cálcio _____	63
Figura 4.15: Morfologia para os Cristais do Grupo Granulométrico de 250 a 300µm com adição (a) 0,5%, (b) 1,0%; (c) 1,5% e (d) 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	64
Figura 4.16: Morfologia para os Cristais do Grupo Granulométrico de 425 a 500µm (a) 0,5%; (b) 1,0%, (c) 1,5% e (d) 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	65
Figura 4.17: Morfologia para os Cristais do Grupo Granulométrico de 106 a 150µm com adição (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 1,5% e (d) 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	66
Figura 4.18: Espectroscopia de Infravermelho para Diamantes Obtidos sem Carbonato de Cálcio _____	69
Figura 4.19: Espectroscopia de Infravermelho para Diamantes obtidos com 0,5% de Carbonato de Cálcio _____	69
Figura 4.20: Espectroscopia de Infravermelho para Diamantes Obtidos com 1,0% de Carbonato de Cálcio _____	70
Figura 4.21: Espectroscopia de Infravermelho para Diamantes obtidos com 1,5% de Carbonato de Cálcio _____	70

Figura 4.22: Espectroscopia de Infravermelho para Diamantes obtidos com 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	71
Figura 4.23: Distribuição Granulométrica para os Cristais sem Adição de Carbonato de Cálcio _____	74
Figura 4.24: Distribuição Granulométrica para as Adições de 0,5% e 1,0% de Carbonato de Cálcio _____	74
Figura 4.25: Distribuição Granulométrica para Adições de 1,5% e 2% de Carbonato de Cálcio _____	75
Figura 4.26: Variação do Percentual de Quebra em Função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	75
Figura 4.27: Variação do índice de Friabilidade em Função do Teor de Carbonato de Cálcio _____	76
Figura 4.28: Micrografias dos Cristais após o teste de Friabilidade do Grupo Granulométrico 1 (250 a 300 μ m): para as adições (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 1,5% e (d) 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	77
Figura 4.29: Micrografias dos Cristais após Teste de Friabilidade do Grupo Granulométrico 2: Para as adições (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 1,5% e (d) 2,0% de Carbonato de Cálcio _____	78

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades do Diamante _____	13
Tabela 2.2: Ilustração do Níquel na Estrutura Cristalina do Diamante _____	17
Tabela 2.3: Hipóteses Para o Mecanismo de Síntese de Formação do Diamante _____	22
Tabela 2.4: Catalisadores Utilizados na Síntese de Diamantes _____	27
Tabela 3.1: Codificação Utilizada Para a Adição de Carbonato de Cálcio _____	33
Tabela 3.2: Valores de Pressão Para a Transição de Fase em Temperatura Ambiente _____	34
Tabela 3.3: Sequência de Peneiras Utilizadas, Caracterizando os 10 Grupos Granulométricos _____	44
Tabela 4.1: Parâmetros Estruturais Obtidos Através das Análises de DRX ____	54
Tabela 4.2: Distribuição Granulométrica após Teste de Friabilidade para Granulometria de 250 a 300 μ m_____	73

Lista de Abreviaturas

APAT: Altas Pressões e Altas Temperaturas

DAP: Dispositivo de Alta Pressão

DRX: Difração de Raio-X

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GT: Grau de Transformação do Grafite em Diamante

JCPDS: Joint Committee on Diffraction Standards

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PHP: Percentual de Estrutura Hexagonal Perfeita

UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense- Darcy Ribeiro

RESUMO

SÍNTESE DE DIAMANTES NO SISTEMA Ni-Mn-C DOPADOS COM CARBONATO DE CÁLCIO VIA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES E ALTAS TEMPERATURAS

Diamante é um material estratégico para a economia e indústria. Sem ferramentas e demais acessórios diamantados o potencial de desenvolvimento do país seria afetado em aproximadamente 50% (Poliakov, 1990). O alto custo da obtenção de diamantes naturais impulsionou pesquisas que levaram a criação de diamantes sintéticos. Industrialmente utiliza-se a síntese via altas pressões e altas temperaturas. A síntese de diamantes pode ocorrer com temperatura e pressão menores na presença de solventes/catalisadores. Com este intuito o presente trabalho utilizou a liga Ni-Mn. A presença de dopantes no processo de síntese de diamantes permite alterar a velocidade de crescimento dos cristais e a friabilidade. Assim, este trabalho investiga a atuação do carbonato de cálcio (material utilizado na cápsula deformável) como dopante na síntese de diamantes a partir do grafite via altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C. Foram preparadas amostras dopadas com 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% de CaCO_3 com três repetições para cada tipo de mistura para efeito de comparação totalizando 15 amostras. Para esta análise foi realizada a caracterização por DRX, microscopia óptica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e friabilidade. Os resultados obtidos mostraram que a presença do carbonato de cálcio na mistura reativa eleva a energia de ativação da reação de transformação do grafite em diamante, diminuindo assim a produtividade do processo de síntese. O aumento da friabilidade dos cristais é atribuído à quantidade de defeitos superficiais, que está ligado à alta velocidade de crescimento dos cristais, promovido pelo aumento do teor de carbonato de cálcio em até 2,0% de peso. Os cristais de diamantes obtidos com adição de carbonato de cálcio se mostraram friáveis, pois a medida que aumentou o teor de carbonato de cálcio diminuiu o índice de friabilidade. Desta forma, apesar da presença de carbonato de cálcio fazer a produtividade cair eleva a friabilidade dos cristais tornando-os apropriados para aplicações abrasivas como polimento e retífica fina.

ABSTRACT

DIAMOND SYNTHESIS IN Ni-Mn-C SYSTEM DOPED WITH CALCIUM CARBONATE VIA HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

Diamond is a strategic material for the economy and industry. No tools and other accessories diamond the country's development potential would be affected in approximately 50% (Poliakov, 1990). The high cost of obtaining natural diamonds boosted research that led to the creation of synthetic diamonds. Industrially using the synthesis route high pressures and high temperatures. The synthesis of diamonds can occur with lower temperature and pressure in the presence of solvent / catalyst. This study used a Ni-Mn alloy. The presence of dopants in the diamond synthesis process allows changing the speed of growth of the crystals and friability. This work investigates the calcium carbonate (which is the material of the deformable capsule) as dopant in the synthesis of diamonds from graphite via high pressures and high temperatures in Ni-Mn-C system. 15 samples were taken doped with 0.0%, 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0% CaCO₃ with three replicates for each type of blend for comparison. For this analysis was performed by XRD characterization, optical microscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy and friability. The results showed that the presence of calcium carbonate in the reactive blend increases the activation energy of graphite in diamond processing reaction, thereby lowering the productivity of the synthesis process. The increase in brittleness of the crystal is attributed to the amount of surface defects, which is connected to the high speed crystal growth promoted by increasing calcium carbonate content of 2.0% by weight. The diamond crystals obtained with addition of calcium carbonate showed friable because as increased calcium carbonate content decreased the friability index. Thus, despite the presence of calcium carbonate to raise the productivity falls friability of the crystals making these crystals suitable for abrasive applications such as polishing, fine grinding..

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Diamantes naturais são conhecidos pela humanidade desde a Antiguidade. A sua dureza, o sua utilização como joia e a sua aplicação são descritas em diferentes partes do Antigo Testamento na bíblia. No entanto, o seu uso industrial foi difundido em decorrência da demanda do desenvolvimento tecnológico. As principais características, que o qualificam como um dos principais materiais abrasivos utilizados na indústria moderna, são elevada dureza, extrema resistência a abrasão e inércia química. O potencial de desenvolvimento de um país, segundo Poliakov e colaboradores (1990), caso não pudesse contar com ferramentas e outros acessórios diamantados, seria afetado em aproximadamente 50% de perda da sua capacidade industrial. Desta maneira, o diamante é um material fundamental para a indústria e a economia sendo relevante um amplo conhecimento sobre a sua síntese.

O diamante despertou interesse na humanidade durante muito tempo o que levou a diversas tentativas de criação de diamantes sintéticos devido ao alto custo de obtenção dos diamantes naturais fato que impulsionou a pesquisa sobre síntese de diamantes. Esta busca se enfatizou quando no século XVII descobriu-se a composição do diamante. A produção de diamantes sintéticos foi anunciada em 1955 pela equipe de pesquisadores da General Electric Company a partir do método catalítico de síntese utilizando diferentes metais. Neste método uma mistura de grafite e metais é confinada em uma célula de reação e submetida a tratamento em altas pressões e temperaturas. O desenvolvimento do diamante sintético possibilitou a obtenção de cristais de diamantes com diferentes propriedades mecânicas e físicas, modificando-se e aprimorando-se o processo de síntese.

Diversas técnicas de síntese de diamantes foram desenvolvidas. Estas podem ser classificadas segundo a região de pressão (Onodera e colaboradores, 1997). O método de síntese via altas pressões e altas temperaturas, que é utilizado industrialmente, baseia-se em prensas para reproduzir as condições que criam o diamante natural no interior da terra. A síntese de diamantes pode ser realizada com parâmetros de pressão e temperatura mais amenos que a síntese direta se utilizar catalisadores no processo. Estes diminuem a energia de ativação da reação de transformação do grafite em diamante. O processo de síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas é realizado em presença de solventes /catalisadores, que no presente estudo foi a liga Ni-Mn.

Para alterar as condições do processo de síntese adiciona-se dopantes à mistura reativa, pois a dopagem permite o controle da velocidade de crescimento dos cristais (Skury e colaboradores, 2006). Este trabalho utilizou o carbonato de cálcio (CaCO_3) como dopante. Desta forma, o presente trabalho investiga a influência do carbonato de cálcio para a síntese de diamantes a partir do carbono (grafite) através da produção de diamantes via altas pressões e altas temperaturas no sistema ternário Ni-Mn-C. Este trabalho traz informações acerca do crescimento dos cristais e avalia as propriedades dos diamantes obtidos de forma a indicar aplicações possíveis.

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, além desta introdução. O segundo capítulo é uma Revisão Bibliográfica, no terceiro capítulo estão apresentadas todas as etapas do procedimento experimental. A análise e discussão são mostradas no quarto capítulo. E finalmente nos capítulos 5 e 6, respectivamente, constam as conclusões do presente trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O carbono e suas variações estruturais

O carbono é o elemento químico fundamental na composição de todas as formas orgânicas existentes na natureza, sendo a matéria prima para a vida na terra. O carbono está presente nos oceanos, no solo, na atmosfera e nos combustíveis fósseis. Ele combina-se com oxigênio para formar o dióxido de carbono (CO_2) que é fundamental para a fotossíntese. Sua combinação com hidrogênio leva a formação de hidrocarbonetos (petróleo, gás natural). Sua combinação com átomos de oxigênio e hidrogênio leva a uma variedade de compostos orgânicos (ácidos graxos, ésteres e outros). (Lima, 2012). Conforme pode ser observado na figura 2.1 o carbono pode estar associado a diversas estruturas organizadas estáveis como por exemplo o diamante, o grafite, os fulerenos, os nanotubos, os polímeros, o grafeno, nanofitas dentre outras. (Zhang, 2014)

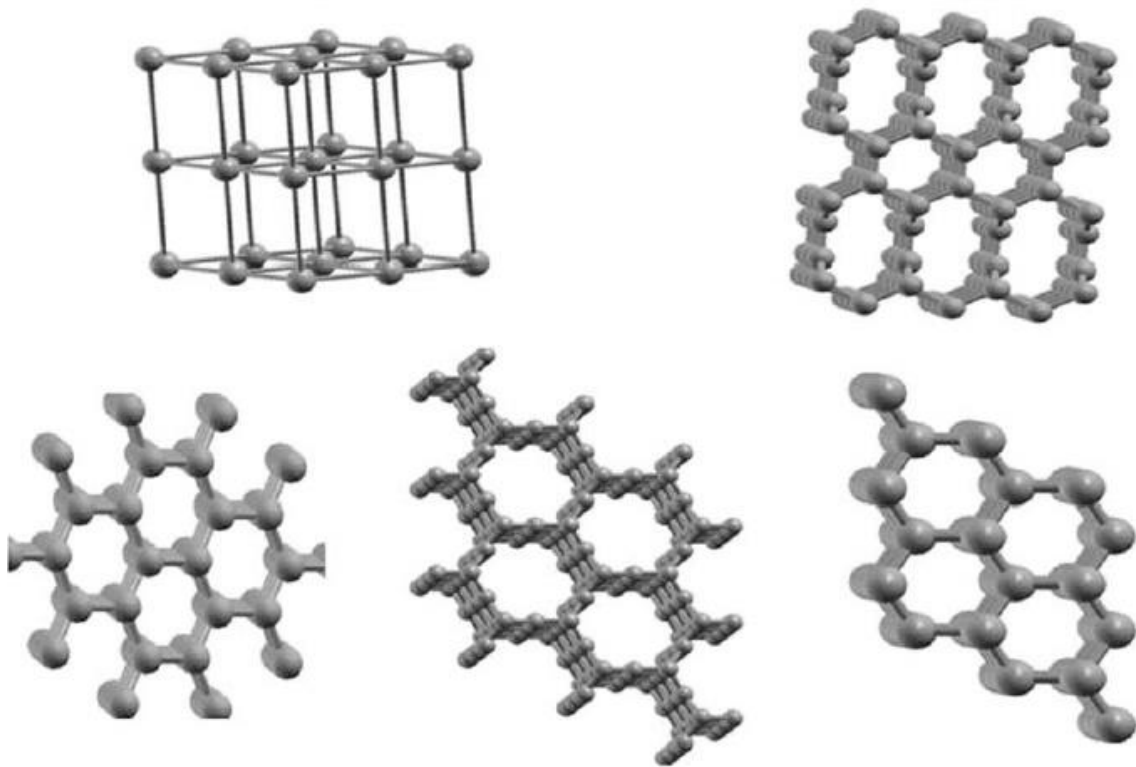


Figura 2.1: Estrutura Cristalina de Várias Formas Alotrópicas do Carbono (Faculty of Natural Science, 2014).

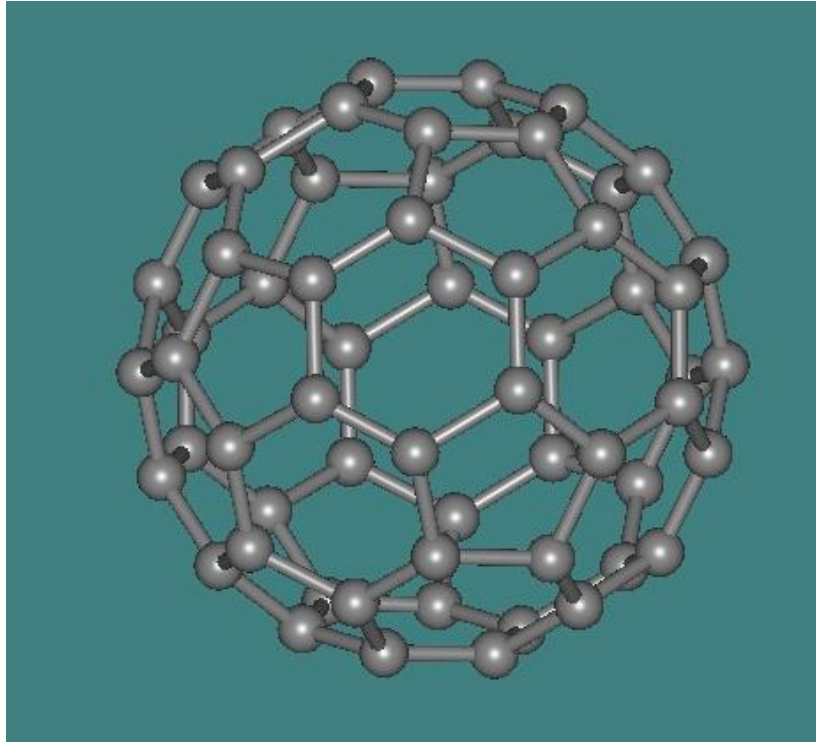


Figura 2.2 - Fulereo C60 (Cambridge Crystallographic Data Center, 2014).

Em meados da década de 80 o inglês Harold W. Kroto da Universidade de Sussex e Richard Smalley e R. F. Curl da Universidade de Rice vaporizaram grafite com uma fonte de laser para preparar poliacetileno. Eles observaram uma espécie com fórmula molecular C60 em quantidade superior aos compostos formados e o segundo produto em maior quantidade foi o C70. Estes compostos foram denominados genericamente fulerenos representados na figura 2.2. (Barbosa, 2004)

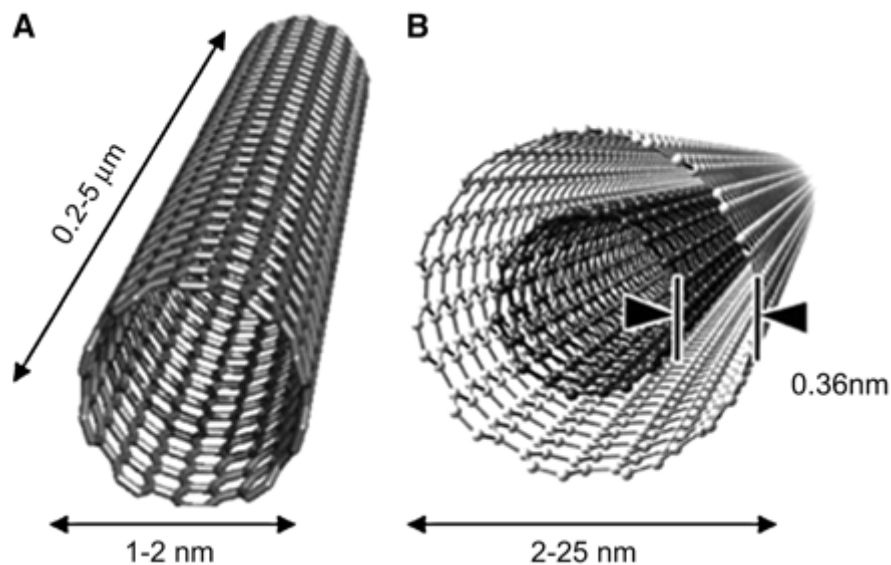


Figura 2.3 – Exemplos de Nanotubos. A – Uma parede; B- Multi-parede. (Faculty of Natural Science, 2014).

Em 1991 o japonês Sumio Iijima da empresa NEC Corporation descobriu uma outra forma alotrópica do carbono que foi denominada Nanotubo observada na figura 2.3. Estes são estáveis até 2800°C no vácuo. Em virtude do grande número de elétrons π que se estendem de uma extremidade a outra do tubo eles conduzem eletricidade. O carbono possui outra forma alotrópica: O carbono H6 cuja estrutura pode ser observada na figura 2.4. (Zhang, 2014)

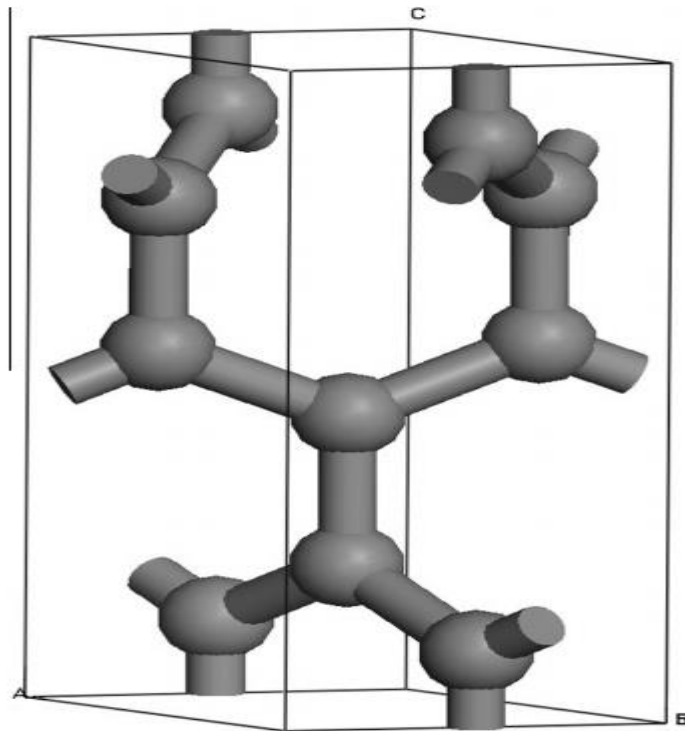


Figura 2.4: Estrutura do Carbono H-6 (Zhang;2014)

Desde a época pré-histórica o homem conhece o carbono na forma de carvão e fuligem como resultado da queima de madeira. O carvão mineral foi descrito pela primeira vez por Teofrasto de Eressos por volta do ano 320 antes de Cristo. Este material em meados do século XVIII tornou possível a Revolução Industrial na Inglaterra. O carbono é o primeiro elemento químico do grupo 14 da tabela periódica, possuindo número atômico 6. Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$. O carbono possui três isótopos naturais, com massa 12, 13 e 14, sendo o ^{12}C seu isótopo mais abundante. Como o átomo de carbono possui a capacidade de ligar-se quimicamente a quatro, três ou dois outros átomos de carbono existem três hibridizações entre os orbitais 2p e o orbital 2s.

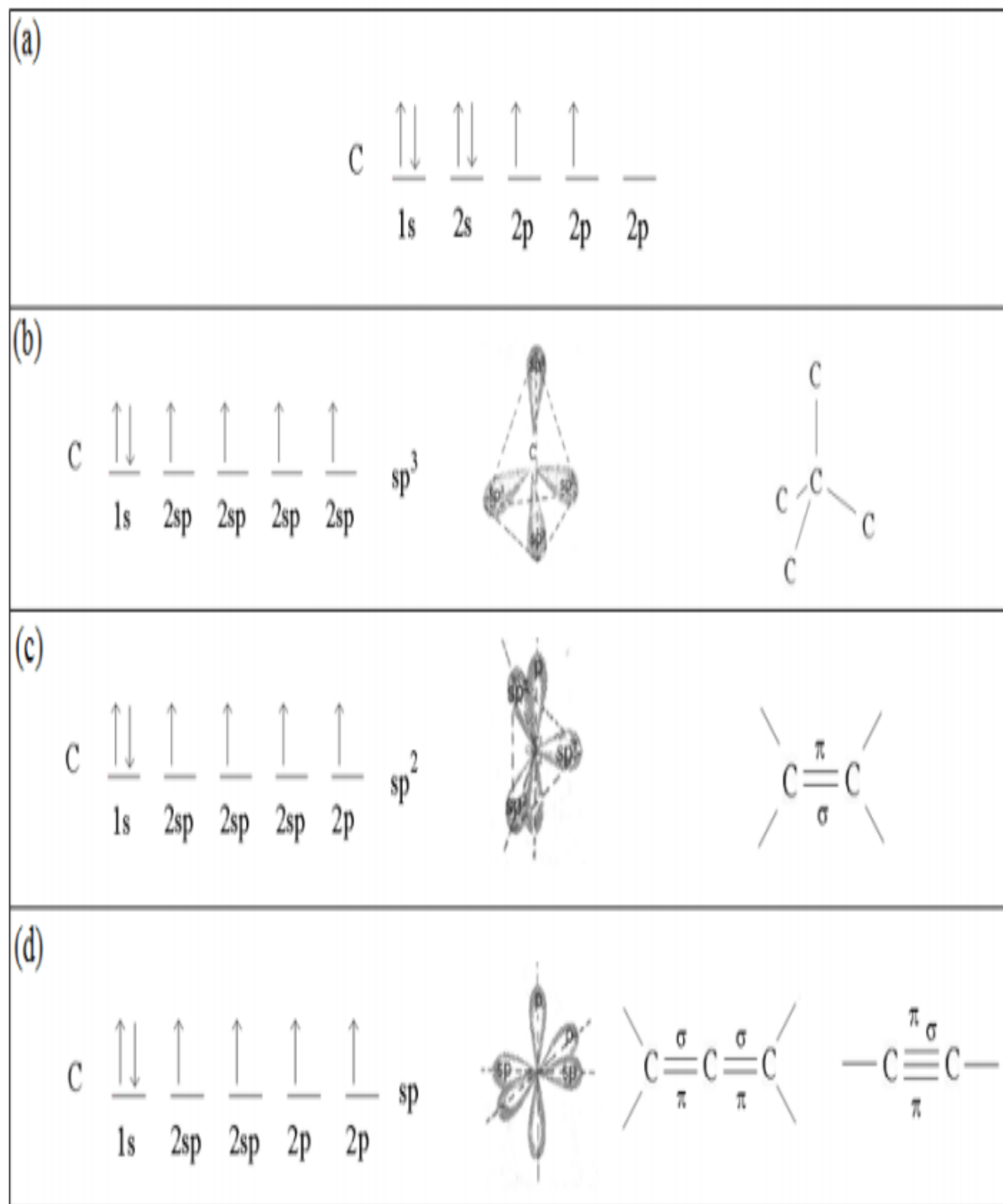


Figura 2.5 – Distribuição Eletrônica do Átomo de Carbono no (a) Estado Fundamental e nos Estados Híbridos (b) sp^3 , (c) sp^2 e (d) sp . (Oliveira Junior, 2009)

Conforme pode ser observado na figura 2.5 (a) a distribuição eletrônica do carbono no estado fundamental constitui-se em um orbital $1s$, um orbital $2s$

completamente preenchido e dois orbitais 2p (p_x e p_y) com um elétron desemparelhado cada um e um terceiro orbital 2p (p_z) desocupado. Assim, o átomo de carbono poderia realizar apenas duas ligações covalentes (orbitais p_x e p_z). No entanto, as ligações químicas entre os átomos libera energia, ou seja, quanto maior o número de ligações realizados menor a energia do estado final. Assim, para minimizar a sua energia ao realizar uma ligação química os orbitais 2s e 2p se reestruturam de forma a otimizar o número de ligações químicas a fim de encontrar a configuração mais estável. A reestruturação dos orbitais ocorre a partir da hibridização desses orbitais de duas maneiras. Na primeira, o orbital 2s se combina com três orbitais 2p (p_x , p_y e p_z) dando origem a quatro orbitais σ , cada um com um elétron desemparelhado. Assim, o átomo de carbono pode realizar quatro ligações covalentes em forma tetragonal, recebe o nome de hibridização sp^3 (figura 2.5 (b)). A segunda, que pode ser observada na figura 2.5 (c), trata-se da hibridização sp^2 , onde o orbital 2s se combina com dois orbitais 2p (p_x e p_y) formando três orbitais σ coplanares (plano xy) e, o orbital 2p (p_z) remanescente (orbital π) permanece perpendicular ao plano de orbitais híbridos. Nesta configuração eletrônica o átomo de carbono é capaz de se ligar a três átomos de forma coplanar, sendo dois deles com ligações simples (ligações σ) e um terceiro com ligação dupla (uma ligação σ e uma ligação π). Como a ligação π ocorre de forma perpendicular à orientação dos próprios orbitais π esta é uma ligação fraca se comparada à σ . Conforme pode ser observado na figura 2.5 (d), a terceira forma híbrida do carbono é a hibridização SP, onde apenas os orbitais 2s e p_x se combinam. Então o átomo de carbono pode ligar-se a somente dois átomos (em forma linear), de duas formas distintas, realizando uma ligação σ com um átomo e uma ligação tripla com outro (um σ e duas π) ou uma dupla com cada um (uma σ e uma π com cada). (Oliveira Junior, 2009)

Devido às diferentes hibridizações o carbono pode se cristalizar em fases distintas e apresenta, assim, propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas bem diferentes. Uma destas fases cristalinas é o grafite. O grafite é um material frágil que tornou-se mais amplamente conhecido depois da invenção do lápis em 1644. O grafite exibe uma configuração interatômica trigonal plana. As nuvens eletrônicas da camada de valência formam um ângulo de 120° entre si. Assim, três elétrons se encontram em orbitais híbridos sp^2 planares e um quarto elétron em um orbital p, perpendicular a esse plano. (Lima, 2012)

Conforme pode ser observado na figura 2.6 o grafite é constituído de um empilhamento de planos hexagonais onde cada átomo se liga a outros três através da hibridização sp^2 . Os planos são dispostos uns sobre os outros de maneira que um átomo do hexágono superior fica acima do centro do hexágono inferior. Entre dois planos adjacentes tem-se interações do tipo Van der Waals¹. O grafite é considerado um semi-metal do ponto de vista das propriedades elétricas sendo a banda de condução separada da banda de valência por aproximadamente 36 meV. Um semi-metal ao comparar-se com um metal possui uma banda de condução muito estreita e por isto, possui resistividade² maior que um metal. O grafite pode ser encontrado naturalmente ou sinterizado. (Pires, 2009)

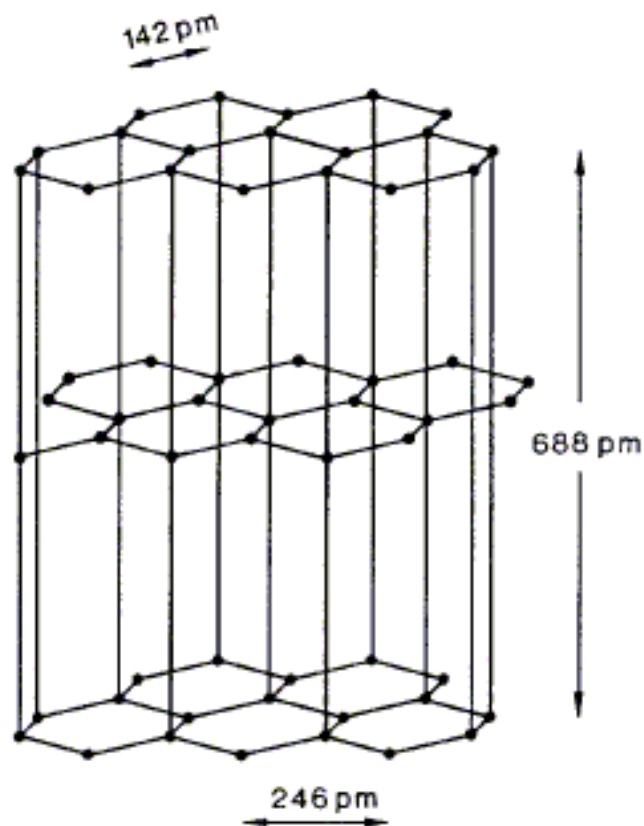


Figura 2.6 – Estrutura Cristalina do Grafite (Pires, 2009)

¹ A ligação secundária de Van Der Waals são fracas se comparadas às ligações primárias ou químicas. As energias de ligação são da ordem de apenas 10KJ/mol. Ela é resultante das forças de atração entre dipolos elétricos que podem ser induzidos ou permanentes (Callister; 2012)

² Resistividade trata-se do inverso da Condutividade elétrica de forma a ser uma medida da resistência de um material à passagem de uma corrente elétrica. (Callister; 2012)

2.2 – Diamante

Entre 800 e 600 a. C. o diamante foi utilizado na região da Golconda, onde hoje é território de Hyourabad, próximo ao Rio Krishna. Na mesma época, era também utilizado em Panna perto do rio Ganges. A palavra em sânscrito para designar diamante era *vayra* que significa raio. A palavra ainda é usada no hinduísmo e budismo como diamante. No budismo o diamante é símbolo de virtude religiosa (Del Rey, 2009). Os nativos hindus (dravidians) introduziram a medida de peso “quilate” porque pensavam que ela se originava de uma árvore em que a semente (cattie) pesava em torno de 0,2 grama. Além disso, Kalimantan na ilha de Bornéu, onde hoje é a Indonésia, fornecia diamantes à China no terceiro século a. C. (Chaves, 2003).

Os diamantes não tinham sido introduzidos na Europa para uso pessoal até 1430 pela sua raridade. No século XV ocorreram grandes descobertas de diamantes na Índia ao longo dos rios Kistna e Godavery. As informações sobre os diamantes da Índia chegaram ao mundo ocidental no século XVII através do viajante e colecionador francês Tavernier. A maior produção vinha do reinado de Golconda. O rei escolhia as melhores para o Tesouro e o restante era exportado para a Europa. Admite-se que ainda haja enormes quantidades de diamantes com os hindus. (Abreu, 1973)

O Antigo Testamento demonstra como o diamante já é conhecido pela humanidade desde a Antiguidade tanto como joia (Êxodo 28:18; Êxodo 39: 11 e Ezequiel 28: 13), quanto pela sua propriedade dureza (Zacarias 7: 12) e também conhecido pela sua aplicação (Jeremias 17:1). Desta maneira, o interesse no diamante ultrapassa o seu valor como jóia. Este material possui uso prático na indústria e nas ciências. Ele é amplamente utilizado na fabricação de ferramentas mecânicas empregadas no corte e perfuração de materiais duros como vidros, cerâmicas e polimento do próprio diamante. No entanto, este uso é limitado principalmente pela raridade e a maneira em que é encontrado na natureza. As aplicações ficam limitadas devido aos custos relacionados a extração e a escassez. Assim, utilizações de diamante para aplicações industriais são mais viáveis por meio de sínteses.

O nome diamante origina-se da palavra grega *adamantos*, cujo significado é duro e inflexível. O diamante é termodinamicamente menos estável que o grafite (outra fase cristalina do carbono). Com isso, o grafite é a fase final do diamante, tanto sintético quanto natural, ou seja, o diamante, com o tempo transforma-se no grafite,

que é a forma mais estável. (Oliveira Junior, 2009). O diamante é uma das formas alotrópicas do carbono e consiste de átomos hibridizados sp^3 e com ligação química covalente mais forte da natureza. O diamante é um polimorfo metaestável à temperatura e pressão atmosférica. Conforme a figura 2.7 os átomos estão rodeados por quatro outros átomos de carbono formando um tetraedro. Vista do plano 111, a estrutura é composta por camadas horizontais de átomos, que apresentam empilhamento do tipo ABC ABC... O diamante possui a estrutura cúbica de face centrada como a estrutura cristalina mais comum. O parâmetro de rede do diamante é $a_0 = 3,56725\text{Å}$ com a menor distância entre dois átomos de carbono é $1,5447\text{Å}$ (Kaiser e Bond, 1959).

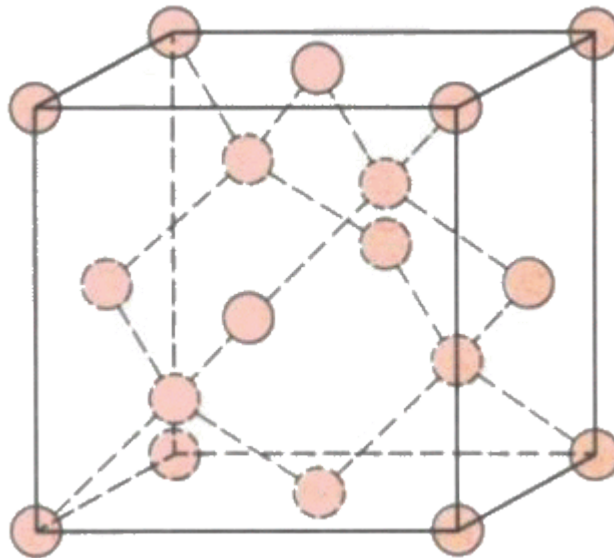


Figura 2.7 – Estrutura do diamante (Cambridge Crystallographic Data Center, 2014)

Podem ser definidos três planos, que apresentam uma determinada densidade atômica planar, [(111), (110), (100)] na célula unitária do diamante. As faces mais comuns de um cristal de diamante são paralelas a um destes tipos de planos. Estes planos dividem-se em cúbicos, (onde há seis átomos representando a própria célula unitária), octaédricos (possuem oito átomos estendendo-se da diagonal de uma face a um vértice oposto) e dodecaédricos (diagonais da célula unitária, contendo doze átomos, dois para cada possível orientação do cubo (Kindlein, 1999). A figura 2.8 apresenta ainda a forma gerada do cristal em cada tipo de plano.

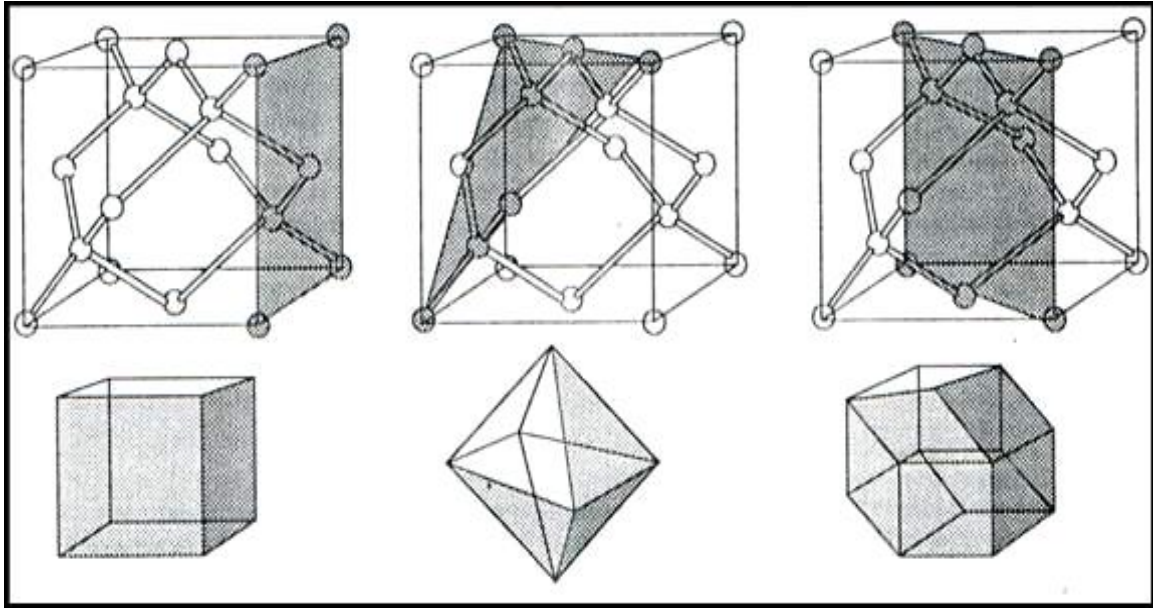


Figura 2.8 – Os três planos mais comuns de um cristal de diamante (acima, da esquerda para a direita: cúbico, octaédrico e dodecaédrico), e a forma gerada quando o cristal cresce exclusivamente em cada tipo de plano (Kindlein 1999)

Conforme pode ser observado na figura 2.9, várias morfologias são possíveis para os diamantes sintéticos. Cada intervalo de morfologia possui um índice e estes números são utilizados para descrever o cristal em termos das proporções relativas das faces. Assim, o índice para a forma cúbica é 0/8, o índice para o octaedro é 8/8 e para o tetraedro é 8/0. Estes índices assumem o crescimento regular de diferentes faces dos diamantes sintéticos. No entanto, os cristais podem sofrer distorções destas formas regulares devido aos gradientes existentes no ambiente de crescimento (Baily e Hedges, 1995)

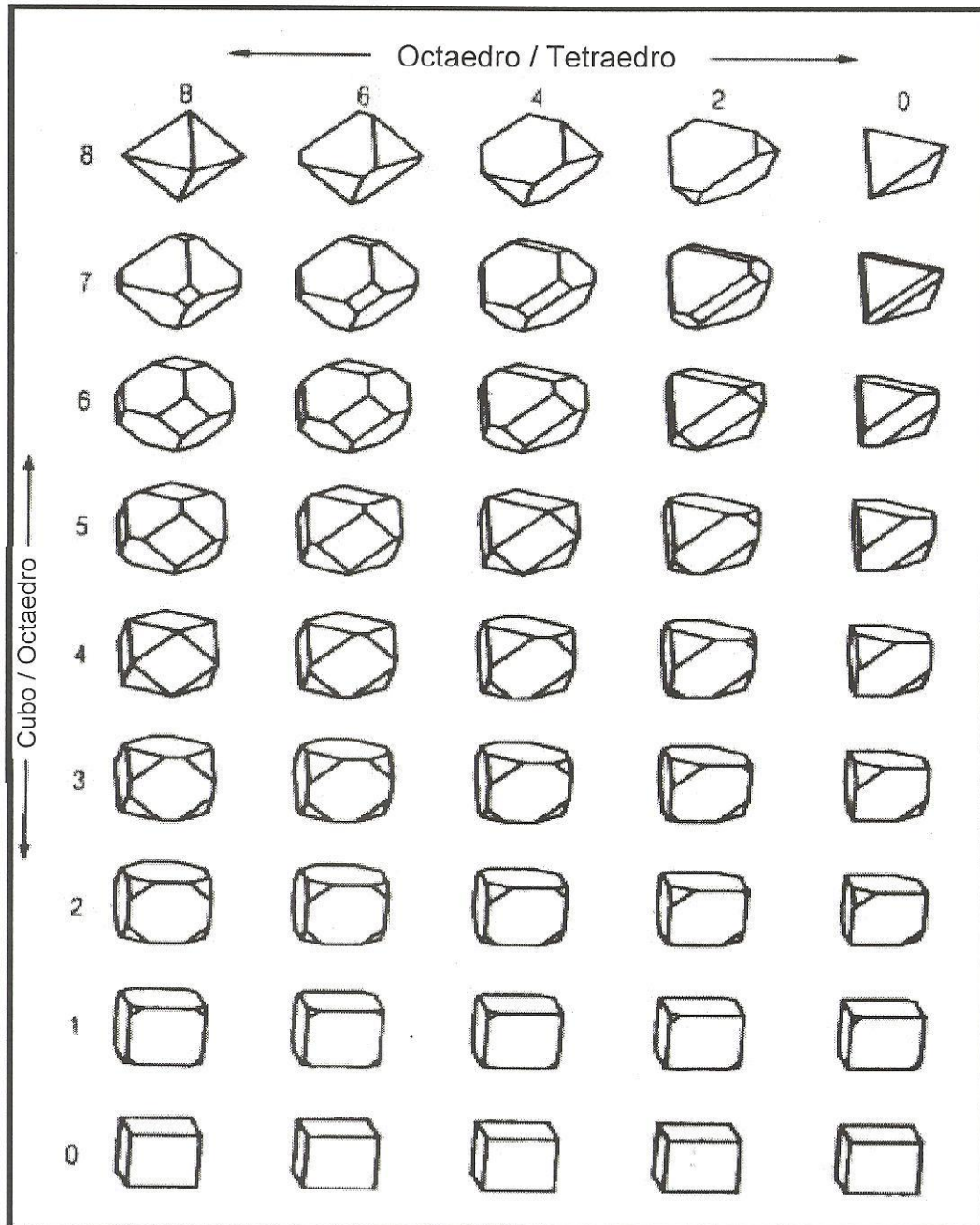


Figura 2.9 – Intervalo teórico da morfologia dos cristais de diamante (adaptado de De Beers, 1996)

O diamante é anisotrópico em relação à dureza, à resistência mecânica e ao desgaste, em outras palavras, essas propriedades não apresentam os mesmos valores em todas as direções. Isto devido a variação da quantidade de átomos nos diferentes planos. A intensidade das forças de ligações covalentes entre os átomos de carbono contribui para a altíssima dureza do diamante (Kindlein, 1999)

O uso tecnológico do diamante não decorre apenas do fato dele possuir a maior dureza conhecida, mas também por reunir um conjunto de propriedades térmicas, químicas, mecânicas, ópticas e elétricas conforme pode ser observado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades do diamante

Propriedades	Valor	Referência
Dureza Absoluta	250,0 Mpa	Epifanov (1971)
Microdureza	10,01x10 ⁴ Mpa	Kolomeyskaia (1967)
Resistência (limite) à flexão	339 Mpa	Petrosian (1962)
Limite de resistência a cisalhamento	8879 MPa	Petrosian (1962)
Módulo volumétrico	441,45 MPa	Petrosian (1962)
Módulo de elasticidade	706,32 a 912,33 GPa	Kolomeyskaia (1967)
Módulo de compressibilidade	5,5 a 6,2 x10 ⁻¹⁵ Pa ⁻¹	Kolomeyskaia (1967)
Coeficiente de condutividade térmica	146,5 W/m.°C	Epifanov (1971)
Coeficiente de expansão térmica linear	0,9 a 1,4x 10 ⁻⁶ grau ⁻¹	Kolomeyskaia (1967)
Atividade química	Inerte	Novikov (1979)
Morfologia	Octaedro, rombo dodecaedro, cubo, drusas, fragmentos, romboédrico.	Novikov (1979)

Segundo Smith (1990) as propriedades mecânicas do diamante como dureza, resistência ao desgaste, resistência a compressão e baixo coeficiente de atrito lhe conferem habilidade de grão abrasivo. Para a construção do grupo tetraédrico do diamante a partir do grafite é preciso transformar as órbitas híbridas sp² do grafite em híbrido sp³ formando ligações cujos ângulos são de 109,5°. A reconstrução da configuração das órbitas dos elétrons de sp² e sp³ é obtida em função da introdução de energia complementar ($\Delta E_{sp^2 \rightarrow sp^3} \approx 16 \text{Kcal. mol}^{-1}$). A partir do átomo excitado formam-se fortes ligações, as quais explicam a resistência da rede do diamante (7,4 e V por átomos) (Koulson, 1965).

O grafite, de forma inversa ao diamante, é um bom condutor de eletricidade. O que está relacionado a hibridização dos carbonos e na forma espacial que seus cristais assumem em camadas planas que se movimentam devido a ligações fracas tipo Van Der Waals. Para o grafite a hibridização sp^2 é plana, formando folhas superpostas como “colméias”, que facilitam a transferência de eletricidade. Para o diamante os carbonos têm hibridização sp^3 , com os cristais formando arranjos tetraédricos cuja configuração atômica dificulta o trânsito dos elétrons de modo linear, tornando o diamante um mau condutor elétrico (Koulson, 1965).

O diamante pode apresentar outros átomos em sua estrutura os quais tem efeito sobre algumas propriedades. (Breeding e Shigley, 2009). O nitrogênio é a impureza mais comum no diamante. (Collins 1982, 2003). Desta maneira, os diamantes que contém nitrogênio suficiente para serem medidos na espectroscopia de infravermelho são classificados como tipo I e os que não contém são classificados como tipo II. Conforme pode ser observado nas figuras 2.10 a primeira categoria é subdividida de acordo com a natureza da impureza. O tipo I é dividido em Ia e Ib. Apesar das duas possuírem nitrogênio estão arranjados de maneira diferente (Breeding e Shigley, 2009).

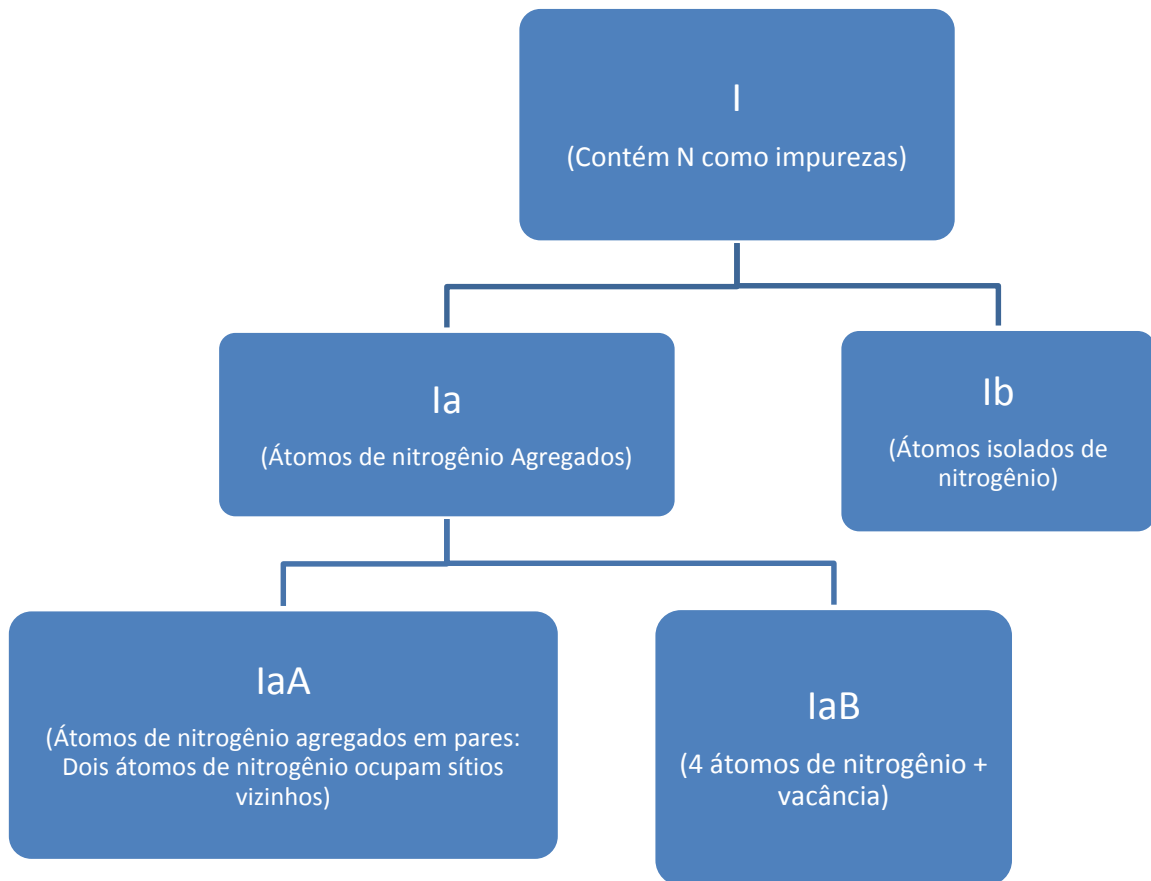


Figura 2.10: Classificação dos diamantes que contém nitrogênio como impureza

No arranjo do tipo Ib encontram-se átomos isolados de nitrogênio na estrutura do diamante conforme pode ser observado na figura 2.11.

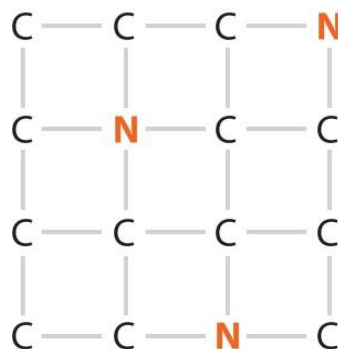


Figura 2.11: Diamante tipo Ib (Breeding e Shigley, 2009)

Já o tipo Ia de diamantes se subdivide em duas categorias conforme pode ser observado na figura 2.12. Na primeira, dois átomos de N ocupam sítios vizinhos. Este é o diamante IaA. Na segunda, quatro átomos de nitrogênio envolvem simetricamente uma vacância (Uma vacância é um sítio normalmente ocupado por um átomo de carbono, mas que não está ocupado por um átomo de carbono, mas que não está ocupado por nenhum átomo). Este é o diamante tipo IaB. Existem outras configurações de diamante com impureza nitrogênio, mas estas não estão incluídas no sistema de classificação do diamante (Collins 1982, 2003)

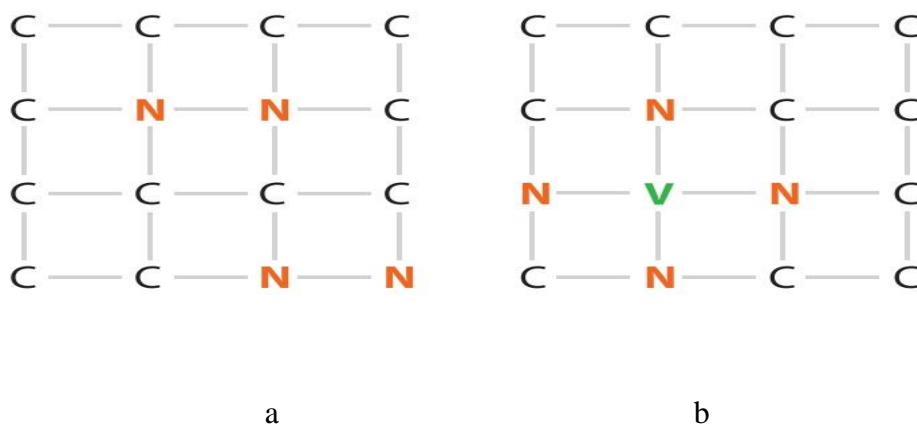
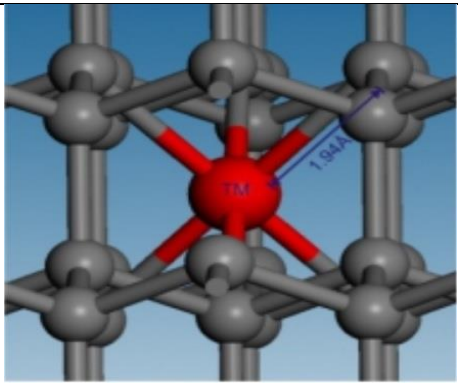
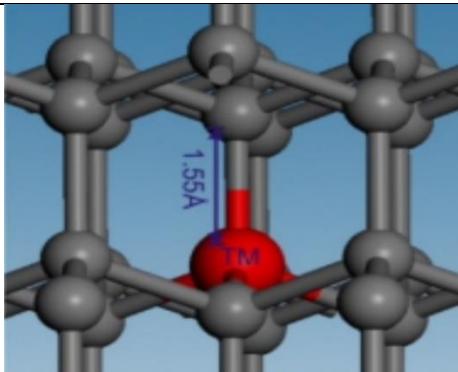
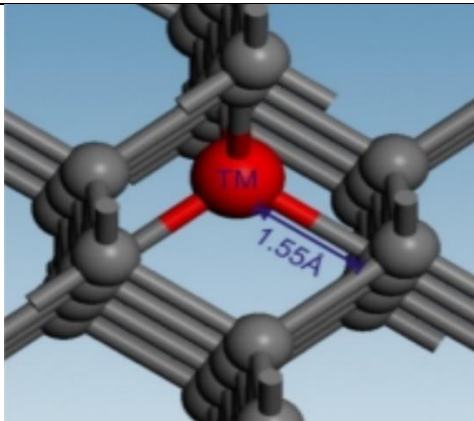
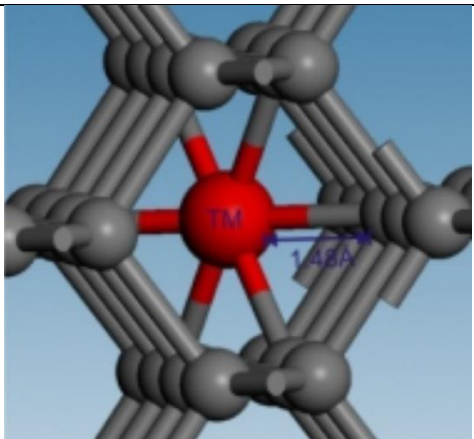


Figura 2.12: Diamantes - a) tipo IaA; b) tipo IaB (Breeding e Shigley, 2009).

Outra impureza que pode ser encontrada no diamante é o níquel. A síntese de diamantes via altas pressões e altas temperaturas pode ocorrer por meio de metais catalisadores, como o níquel por exemplo, para facilitar a conversão do grafite em diamante, então são formadas inclusões metálicas. Além disso, átomos isolados de níquel podem incorporar a estrutura do diamante (Iakoubovskii e Davies, 2004) de maneira que a concentração de níquel pode chegar a 0,01% (Collins e colaboradores, 1998). Foram detectados defeitos relacionados ao níquel tanto em diamantes sintéticos quanto em naturais (Iakoubovskii e Adrianssens, 2002; Nadolinny e colaboradores, 1999; Larico e colaboradores, 2009). Foram distinguidas quatro estruturas principais onde o níquel está relacionado a um defeito na estrutura cristalina do diamante que podem ser observadas na tabela 2.2 (Isoya e colaboradores, 1990; Iakbovskii, 2004; Nadolinny e colaboradores, 1999)

Tabela 2.2: Ilustração do níquel na estrutura cristalina do diamante

Ilustração	Defeito relacionado ao níquel na estrutura do diamante
	<p>Níquel-vacância: O átomo de níquel ocupa o ponto médio entre dois átomos de carbono.</p>
	<p>Níquel Substitucional: O átomo de níquel substitui um átomo de carbono na estrutura cristalina.</p>
	<p>Níquel Intersticial Tetraédrico: O átomo de níquel está inserido na estrutura intersticial entre quatro bandas equidistantes.</p>
	<p>Níquel Intersticial Hexagonal: O átomo de níquel está inserido na estrutura intersticial entre seis bandas equidistantes.</p>

As impurezas causam defeitos na estrutura do diamante influenciando nas suas propriedades e aplicações. Um maior percentual de impurezas aumenta o índice de defeitos e afeta as propriedades dos cristais. (Woods e Collins 1983, Sellschop 1992; Mendelssohn e Milledge, 1995; Zaitsev, 2001; Breeding, 2009; Smith e colaboradores, 2014).

2.3 - Síntese de diamantes

Diversos trabalhos estudam a síntese de diamantes. (Bundy e colaboradores, 1955; Field, 1979; Fedoseev e colaboradores, 1984; Andreev e colaboradores, 1985; Kanda e colaboradores, 1989; Novikov, 1991; Kanda, 1994; Bundy, 1996; Onodera, 1997; Azevedo e colaboradores, 2001; Bobrovnichii, 2007; Meihua e colaboradores, 2014; Sumiya, 2014).

2.3.1 - História da Síntese de Diamantes

A composição química do diamante permaneceu desconhecida até o fim do século XVII. Em 1704, Sir Isaac Newton foi o primeiro a supor que o diamante era formado de carbono. (Del Rey, 2009). As primeiras experiências e estudos científicos sobre a estrutura e composição do diamante foram realizadas no século XVII por Robert Boyle. Ele revelou que quando este material é submetido a altas temperaturas ocorre a sua queima. Já em 1772 Lavoisier demonstrou que o dióxido de carbono (CO₂) era o produto da queima do diamante. Os resultados de Lavoisier foram comprovados por Tennant após cinco anos queimando dentro de uma cápsula de outro e provando que o peso do dióxido de carbono correspondia ao peso do diamante se fosse composto apenas por carbono. (Mantel, 1968)

Assim que foi descoberta que a composição química do diamante é a mesma do grafite e demais formas de carbono (como o carvão por exemplo) surgiram diversas experiências para a produção artificial de diamantes. Uma das experiências de produção de diamantes sintéticos mais renomados foi a de aquecimento de materiais orgânicos. Mannay teria aplicado alta pressão levando o carbono a dissolver na fase gasosa com posterior cristalização sob a forma de diamantes. Dos oitenta experimentos realizados, somente em doze foram achados alguns cristais pequenos, muito duros, compostos por 98% de carbono e apresentando densidade de 3,5g/cm³.

Com isso, Mannay expôs seus resultados em 1880 na Real Sociedade da Inglaterra. Os cristais passaram a compor a coleção mineralógica do museu Britânico. Em 1943, esses cristais passaram por teste de raio-x e constatou-se, que onze dos doze cristais eram diamantes, mas naturais, o que evidenciou a hipótese de falsificação de resultados. (Mantel, 1968) Henry Moisson é citado em livros e enciclopédias antigas como pioneiro na síntese de diamantes. Em 1894 ele teria produzido diamantes a partir da bonificação do açúcar dissolvido numa fusão de ferro seguida de um resfriamento brusco em água. No entanto, percebeu-se que os cristais obtidos por Moisson não eram diamantes, pois durante quase 30 anos Parsons não conseguiu repetir os resultados.

Otto Ruff, em 1917, trabalhou com pressão atmosférica e de 3GPa e testou os métodos de produção de diamantes conhecidos até então e confirmou que os cristais obtidos pro Moisson não eram diamantes. Este fato impulsionou os estudos das condições de síntese dos diamantes no campo físico - químico -, ou seja, as fases do carbono (Ruff, 1917). Em 1930 Ulrich calculou o trabalho necessário para transformar grafite em diamante. Ele mostrou a possibilidade da redução de alto valor de pressão da reação quando utiliza-se altas temperaturas, catalisadoras e outros tipos de tratamentos e determinou a equação da dependência do trabalho da pressão. (Ulrich, 1930). Leipunsky concluiu em 1939 que não eram considerados nas tentativas de síntese do diamante as propriedades do grafite e do diamante. Paralelamente, Jessup e Rossini postularam a existência de uma faixa de equilíbrio termodinâmico entre as regiões de estabilidade do grafite e do diamante. A partir destes estudos, foi mostrado que todos os experimentos para a obtenção de diamantes foram realizados na região onde o grafite é estável termodinamicamente e o diamante metaestável (Jessup e Rossini, 1938).

Bridgman demonstrou, após vários experimentos com grafite, que em pressão de 4GPa e temperatura ambiente não é possível converter grafite em diamante. Com isso, surgiu a necessidade de temperaturas mais altas, mas não existia uma maneira de operar simultaneamente em altas pressões e altas temperaturas. Então, a partir de suas idéias desenvolveu-se a técnica de utilização de altas pressões (Bradley, 1966).

Em 1953 um grupo de pesquisadores da ASEA (Suécia) obteve sucesso na síntese de diamantes, mas os resultados só foram publicados um tempo depois. Em 1954 cientistas da General Electric (GE) produziram diamantes (Bundy e

colaboradores, 1955). Os dois grupos utilizaram técnicas próprias e respaldadas nos resultados obtidos por Bridgman e por Von Platen (Mantel, 1968). Um sistema metal-grafite, onde o metal exerce a função de solvente – catalizador do processo, sob condição de altas pressões e altas temperaturas, correspondentes a região termodinâmica do diamante, obteve o diamante sintético.

A partir de então os esforços dos cientistas da área direcionaram-se para o aperfeiçoamento do processo de produção, desenvolvimento de novos métodos e novas tecnologias para obtenção de diamantes sintéticos e estudos sobre mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais. Assim, desenvolveu-se métodos de produção de diamantes sintéticos por compressão dinâmica (Shock Waves). Em 1961 e por deposição química a partir da fase vapor (Chemical vapor Deposition – CVD) em 1958.

Na América do Sul, a UENF se destaca na pesquisa sobre diamantes sintéticos. Em 1998 o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) do Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) na UENF produziu os primeiros diamantes a partir do uso de tecnologia russa adaptada às condições brasileiras. Em 2004, a UENF contabilizou a produção de 10 mil quilates de diamantes. Quando Darcy Ribeiro idealizou a UENF já estava incluído no planejamento a produção de diamantes. As primeiras prensas chegaram da Rússia em 1994 e as pesquisas só começaram em 1997. Diversos trabalhos de monografia, dissertação e tese já foram desenvolvidos na instituição com esta temática. Dentre eles estão Skury (2001), Vianna (2001), Abreu (2001), Ramalho (2007), Tavares (2004), Mendonça (2004), Medeiros (2005), Sidéris Junior (2007), Vilela (2007), Maciel (2008), Sá (2009), Rocha (2009), Oliveira (2010), Nascimento (2010), Marcelino (2011), Rodrigues (2011).

2.3.2 – Diagrama de Equilíbrio de Fases do Carbono

Muitos pesquisadores elaboraram e aprimoraram o diagrama de equilíbrio de fases do carbono com o objetivo de entender como o carbono forma diferentes materiais. Bundy propôs o diagrama de equilíbrio de fases que pode ser observado na figura 2.13. Neste diagrama são apresentadas três regiões de estabilidade termodinâmica: Grafite, diamante e carbono líquido. Estas regiões estão separadas por três linhas de contorno: A linha de equilíbrio do grafite e diamante, a linha de fusão do grafite e a linha de fusão do diamante. No diagrama, existem dois pontos triplos: O

ponto grafite/líquido/vapor a 0,011 GPa e 5000K e o ponto grafite/diamante/líquido a 12 GPa e 5000K. A região A delimita os valores de pressão e temperatura onde ocorre o processo de síntese catalítica do diamante a alta pressão. A linha tracejada B marca o limiar dos valores de pressão e temperatura da “rápida transição de direta” do grafite em diamante. A linha tracejada C mostra o limiar dos valores de pressão e temperatura da rápida transição direta do diamante para o grafite. (Bundy, 1996)

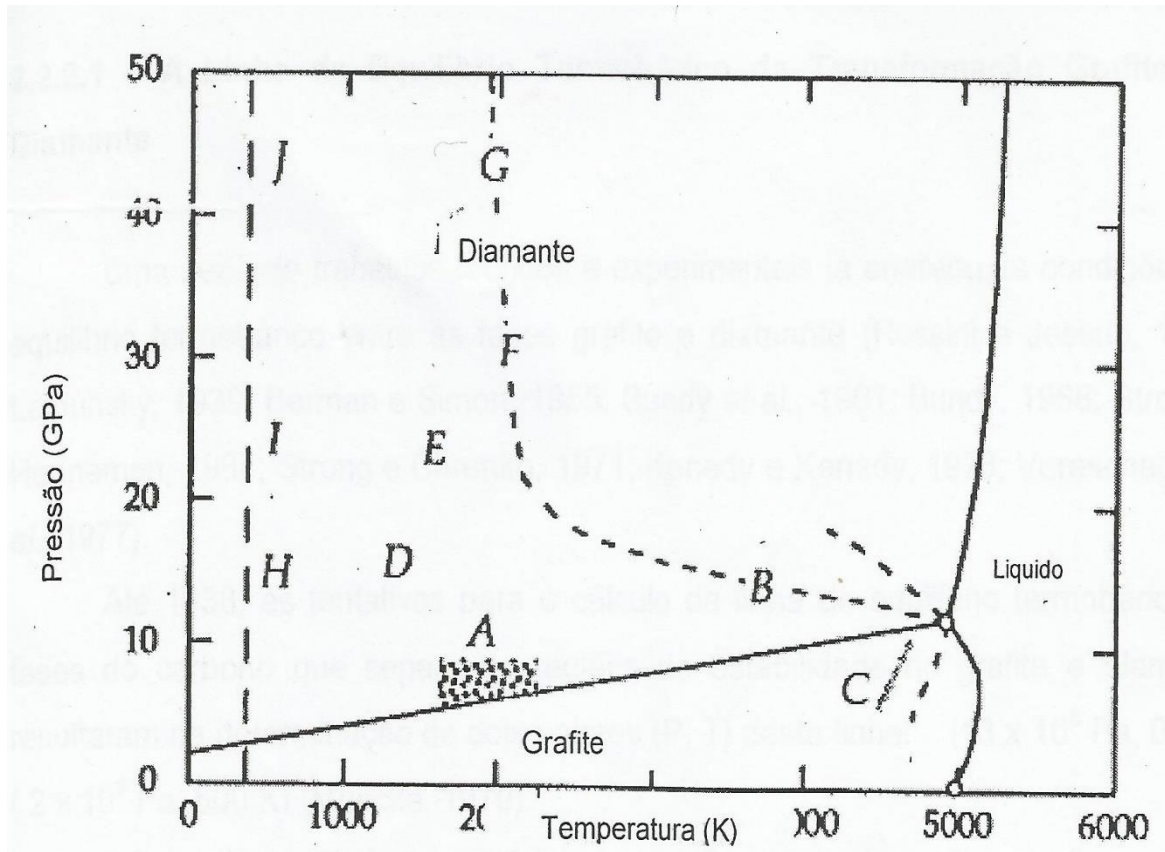


Figura 2.13: Diagrama de Fases do carbono (Bundy, 1996)

O diagrama de fase é importante para determinar os parâmetros típicos de pressão e temperatura para o processo de síntese de diamante. No entanto, a posição da linha de equilíbrio depende do material carbonáceo e do metal solvente entre outros. Alterando parâmetros é possível melhorar a qualidade dos diamantes obtidos. (Skury e colaboradores, 2003)

2.3.3 - Mecanismo de Síntese

O diamante é formado em função do mecanismo de síntese. Para entender o mecanismo de síntese de diamantes surgiram algumas hipóteses que foram organizadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Hipóteses para o mecanismo de síntese de formação de diamante

Hipótese	Referência
Catalisador no estado fundido é um meio no qual o carbono poderia existir na forma de íon	Cannon (1965); Wentorf (1965)
Catalisador atua reduzindo a energia superficial na interface grafite/diamante	Sonin et al (1988); Strong (1963); Bovenkerk (1959)
Catalisador forma compostos intermediários com carbono e, em seguida, se decompõe formando diamantes como resultados da decomposição	Vereshagin e colaboradores (1977) Bezrukov (1979)
Transformação catalítica do grafite em diamante ocorre sem a necessidade da dissolução do carbono na fusão. Os átomos do metal catalisador se defundem através do grafite são atraídos pelos átomos de carbono e promovem deformação (mudança da forma) das camadas da rede cristalina do grafite, as quais estão convertidas na estrutura do diamante.	Strong (1963) Palatnik (1972)
Velocidade real do processo de cristalização poderia ser explicada pelo desenvolvimento da nova fase ocorrer pela junção uniforme às faces do cristal em crescimento de partículas de carbono, que foram chamados de complexos atômicos e átomos o instante da sua união com o cristal em crescimento acontece em condições mínimas de energia superficial. Portanto, a barreira energética no caminho da transformação é responsável pelo processo e a diferença dos estados de energia dos complexos. Com um alto fluxo de complexos, pode não ocorrer ocupação preferencial das posições de energia mínima.	Skury et al (2001)

2.3.4 - Os processos de Síntese do Diamante

Segundo Onodera e colaboradores (1997) os processos de síntese podem ser divididos em termos de regime de pressão. A síntese de diamantes em baixa pressão, onde é realizada via deposição de hidrocarbonetos gasosos em condições onde o diamante é a fase metaestável (geralmente chamada de método CVD – deposição química a partir da fase vapor; a síntese de diamantes em altas pressões, a qual é conduzida dentro do campo de estabilidade termodinâmica do diamante. Os diamantes são formados por meio de precipitação do carbono a partir de fusões eutéticas no sistema Me-C ou a partir da transformação direta do grafite em diamante. A área cuja pressão de trabalho varia entre 3,0 a 4,5GPa e temperatura entre 1500°C a 2000°C é caracterizada como intermediária entre baixa e a alta pressão. (Neidblaska, 1987, 1990a, 1990b)

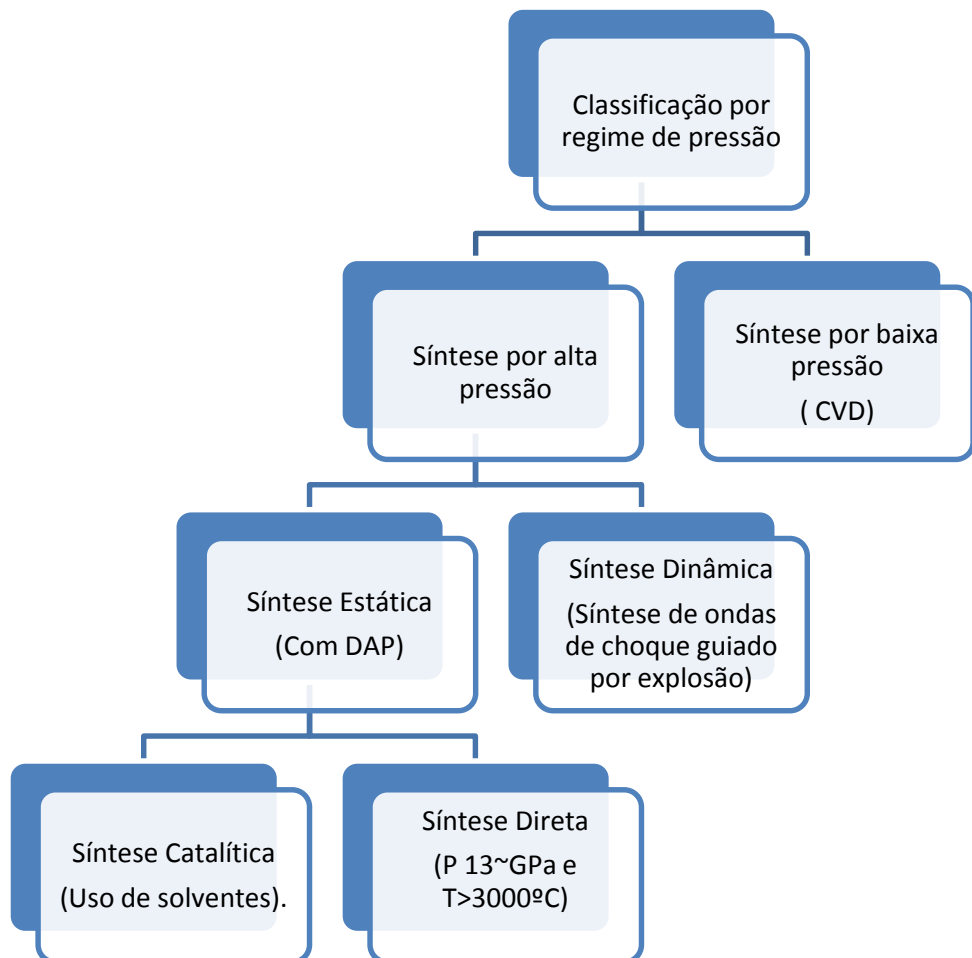


Figura 2.14 – Classificação dos métodos de síntese de Diamante por regime de pressão

A síntese de alta pressão ainda pode ser classificada em Síntese estática e síntese dinâmica. A primeira é realizada com auxílio de dispositivos de alta pressão (Dap) e subdivide-se em síntese direta e síntese catalítica. Na síntese direta ocorre a transformação direta do grafite em diamante sob pressão em torno de 13 GPa e temperaturas maiores que 3000°C. Já a síntese catalítica, ocupa a região intermediária entre a baixa e a alta pressão (Choudhay e Bellare, 2000). O método catalítico exige a presença de metais solventes – catalisadores que permitem a realização de síntese sob condições menos severas do que as necessárias para a síntese direta (Bundy, 1989; Field, 1992). Neste trabalho, a síntese de diamantes ocorreu pelo método de síntese catalítica, em que a liga Ni-Mn foi utilizada como catalisador/solvente.

2.3.5 - Produção de diamantes via alta pressão e alta temperatura (APAT)

Para a síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas (APAT) é necessário um gerador de força. Na tecnologia industrial, para este fim são utilizadas prensas hidráulicas especiais. A força da prensa é aplicada no dispositivo de alta pressão (DAP) e em cada tecnologia de síntese existem DAP específicos. De modo geral, o DAP é capaz de gerar as pressões internas entre 4 e 8 GPa e garantir a manutenção dos parâmetros gerados no meio comprimível. A produtividade da síntese, ou seja, qualidade dos diamantes e custo depende do DAP, do volume de câmara de compressão, das particularidades de geração de alta pressão e alta temperatura, além da possibilidade de mecanização da sequência de operações necessárias para a sua execução (Spain e Paauwe, 1977) No presente trabalho foi utilizado o DAP tipo bigorna com concavidade com diâmetro 55 mm.

2.3.6 – Liga Ni-Mn como Catalisador/Solvente na Síntese Catalítica de Diamantes

A presença de catalisadores/solventes na síntese catalítica de diamantes diminui a energia de ativação da reação do grafite em diamante. Desta maneira, são necessários parâmetros mais amenos de pressão e temperatura para produção de diamantes. (Field, 1979; Bundy, 1989; Field, 1992; Turkevich e colaboradores, 2002)

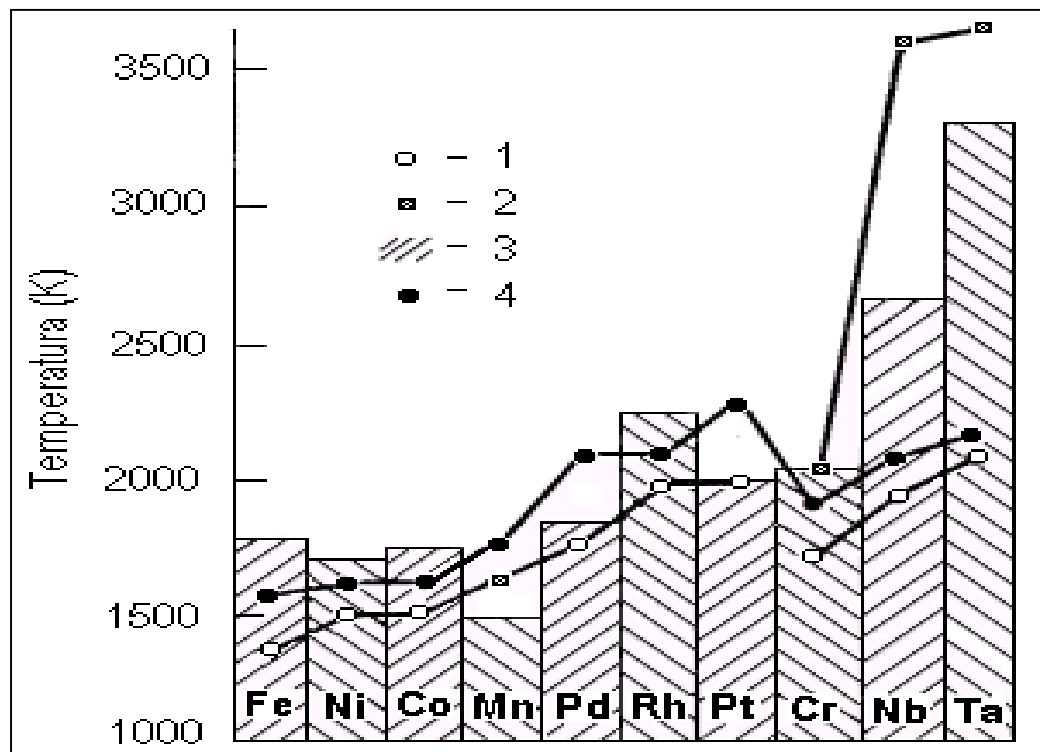


Figura 2.15: Temperaturas características da solução de alguns metais com a grafite: 1 - Eutética estável; 2 - Peritética; 3 - Eutética metaestável; 4 - Temperatura mínima requerida para a síntese catalítica nos sistemas correspondentes (adaptado de Skury, 2001).

Diversos materiais já foram estudados como catalisadores. A figura 2.15 mostra o comportamento catalisador-C para determinados valores de temperatura. A síntese catalítica sob temperaturas mais baixas ocorre com os metais catalisadores Fe, Ni, Co e Mn. Porém, os sistemas binários Me-C são menos utilizados que os sistemas ternários Me1-Me2-C já que além de tornar os parâmetros de pressão e temperatura mais amenos proporciona um aumento da vida útil do DAP (Caveney, 1992)

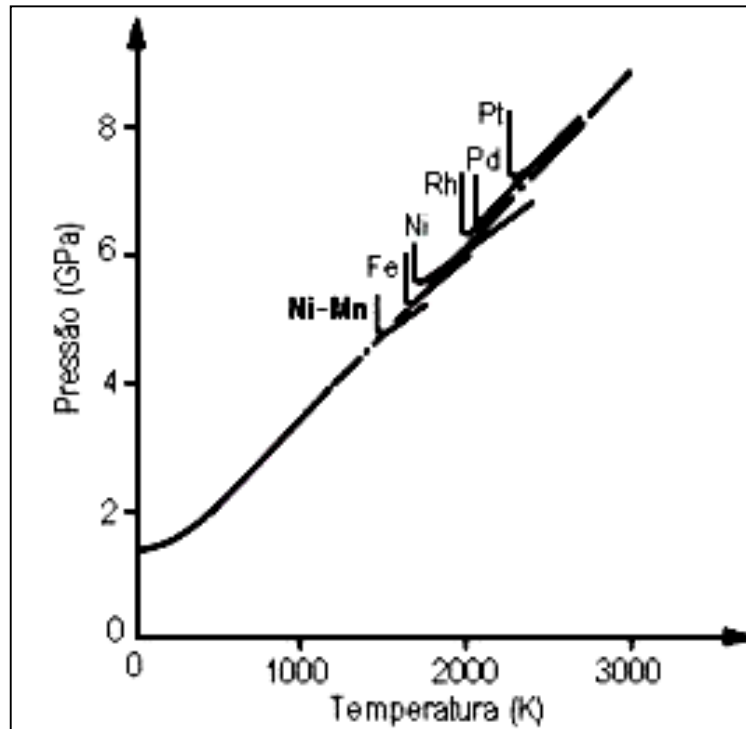


Figura 2.16: - Regiões do diagrama de fase do carbono em que alguns catalisadores metálicos favorecem a síntese (adaptado de Bovenkerk *et al.*, 1959).

A figura 2.16 demonstra que o sistema Ni-Mn-C permite a execução da síntese catalítica com os menores parâmetros de pressão e temperatura. Diversos trabalhos analisaram a síntese catalítica de diamantes onde a liga Ni-Mn é utilizada como catalisador/solvente Shipkov (1979), Skury (2001), Nunes (2003), Mendonça (2004), Viana (2001), Chagas Filho (2005), Medeiros (2005), Sideris Junior (2007), Maciel (2008), Rocha (2009), Oliveira (2010), Nascimento (2010), Sá (2010), Rodrigues (2011) e Ferreira (2013).

O catalisador/solvente utilizado na síntese de diamantes além de diminuir os parâmetros de síntese exerce influência sobre as propriedades dos diamantes. (Liu, 2009). Segundo Sung (1996) a energia de ativação do processo de transformação do grafite em diamante determina o limite inferior da temperatura necessária para a formação de diamantes. Na tabela 2.4 estão representados os valores mínimos de pressão e temperatura para diversos catalisadores.

Tabela 2.4: Catalisadores utilizados na síntese de diamantes (Sung, 1996)

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

Existe uma aparente dependência entre o “grau de reatividade” do catalisador com o carbono. Se a reatividade é muito elevada observa-se a formação de carbetos em detrimento da formação dos diamantes. Por outro lado, se a reatividade é muito baixa, o grafite permanece intacto e, portanto, não há formação de diamantes. Isto demonstra que a efetividade do catalisador tenha uma atividade moderada em relação ao carbono (Sung, 1996; Kanda, 1994).

2.3.7 - Influência do Dopante Carbonato de Cálcio na Síntese de Diamantes

A utilização de dopantes no processo de síntese de diamantes tem sido estudado como maneira de alterar as propriedades dos diamantes obtidos e melhorar os parâmetros de síntese. Alguns materiais foram analisados como dopantes para esta finalidade como por exemplo o zinco Rocha (2009) e Oliveira (2010) e o ferro Rodrigues (2011). Tavares (2004) analisou o comportamento do grafite em diversas temperaturas e em diversas pressões e com isso pôde observar que surgiram diamantes em pressões e temperaturas mais baixas que as necessárias para a

transformação de grafite em diamante. A pesquisa concluiu que o carbonato de cálcio presente na cápsula deformável influenciou a síntese de diamantes de maneira que esta fosse possível com parâmetros mais amenos indicando a possibilidade de utilização do carbonato de cálcio na síntese de diamantes.

Oliveira (2007) estudou o efeito do carbonato de cálcio no processo de síntese de diamantes em altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C onde observou que a síntese de diamantes com o carbonato de cálcio só é possível quando este encontra-se no máximo a 2% de peso da mistura reativa devido a transformação de calcita em aragonita.

O carbonato de cálcio possui fórmula molecular CaCO_3 com 100,0924g/mol. Trata-se de uma substância comum encontrada principalmente nas cascas de muitos animais marinhos (caracóis e conchas). Ele é o ingrediente principal em cascas de ovos³ e pérolas obtidas a partir de ostras. O carbonato de cálcio ocorre em duas formas cristalinas principais: A hexagonal conhecida como calcita e a forma ortorrômbica conhecida como aragonita conforme pode ser observado na figura 2.17. (Ropp,2013)

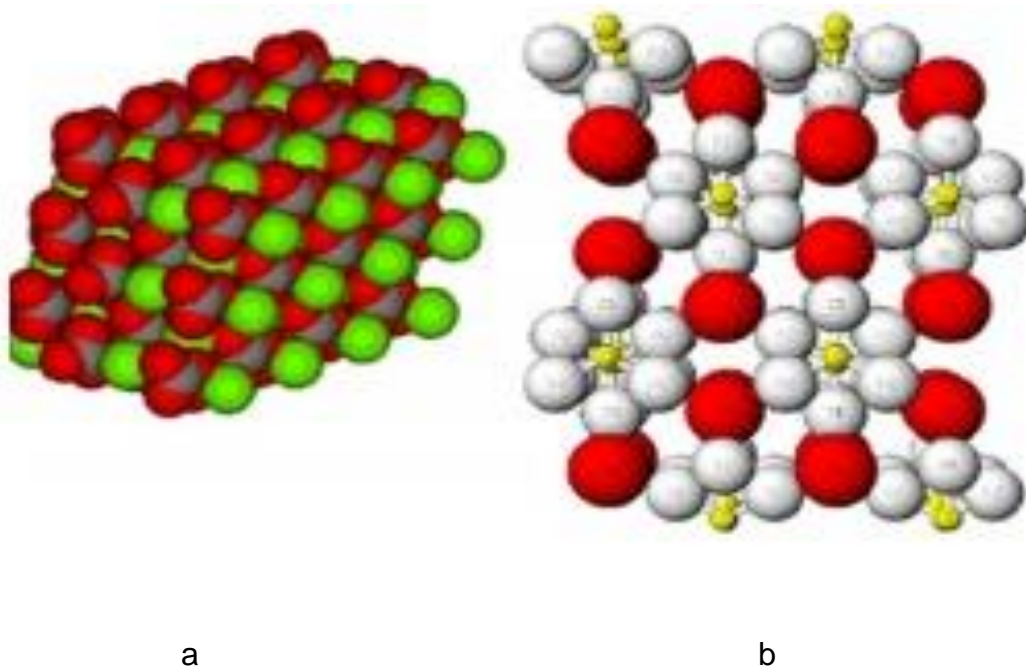


Figura 2.17: Comparação entre a Estrutura da Calcita (a) e da Aragonita (b) (Ropp,2013)

³ No presente trabalho foi utilizado carbonato de cálcio obtido a partir de casca de ovo de galinha.

Na figura 2.18 podem ser observados os espectros de infravermelho analisados com pastilhas de KBr do carbonato de cálcio na forma de calcita, como aragonita mineral e como aragonita sintética.

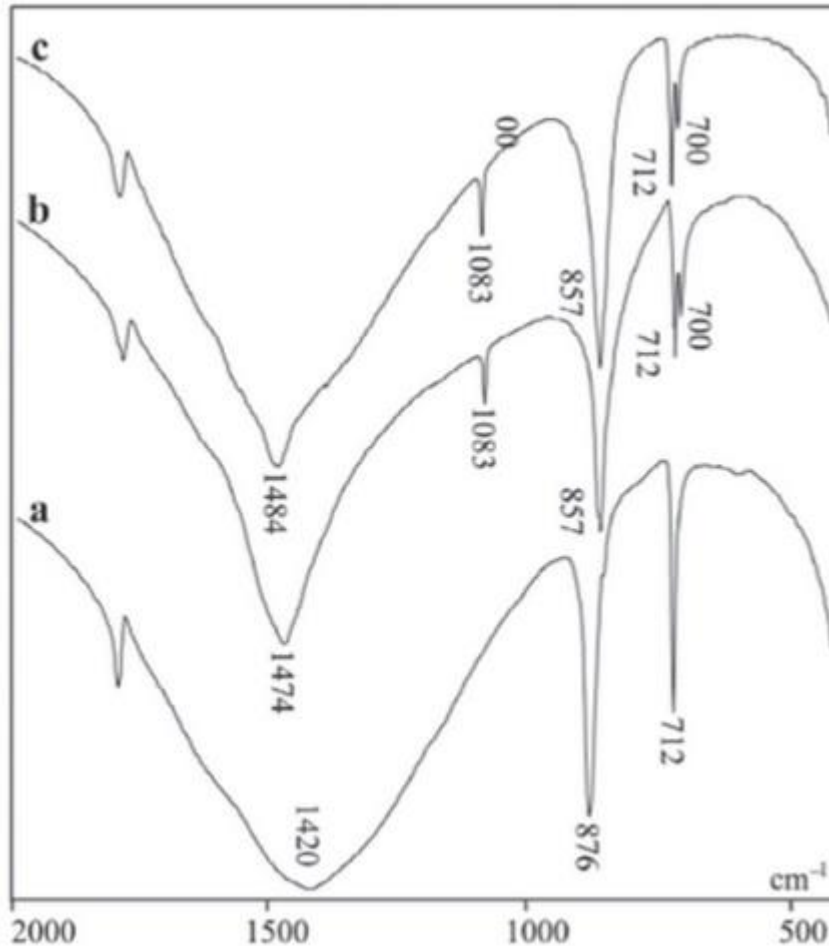


Figura 2.18: Espectros no infravermelho de diversas amostras de CaCO_3 – a) Calcita precipitada; b) Aragonita mineral; c) Aragonita sintética. (Bessler & Rodrigues, 2008)

Shinobu Yamoka e colaboradores (2002) observa que com o aumento da pressão e temperatura na câmara a calcita se transforma em aragonita que possui menor volume. Devido a este comportamento Nascimento (2010) confirmou os resultados observados por Oliveira (2007) em que a dopagem com carbonato de cálcio no processo de síntese de diamantes via altas pressões e altas temperaturas no sistema Ni-Mn-C só é possível até no máximo 2% de peso da mistura reativa.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Metodologia

No presente trabalho, os experimentos foram executados nas seguintes etapas que podem ser observadas na figura 3.1 e estão descritas abaixo.



Figura 3.1: Esquema da Metodologia

- Preparação da matéria prima, ou seja, dos tipos de mistura reativa variando a percentagem de carbonato de cálcio (CaCO_3), de origem animal (casca de ovo), de 0,5; 1,0; 1,5 e 2% de peso;
- Calibração do dispositivo de Alta pressão (pressão e temperatura) para a realização do processo de síntese;
- Execução do Processo de Síntese;
- Determinação e avaliação da influência do carbonato de cálcio na produtividade (α), caracterizando a eficiência do processo;
- Cálculo dos parâmetros estruturais do diamante;
- Avaliar a morfologia dos cristais;
- Detecção de impurezas do diamante através da Espectroscopia de Infravermelho;
- Influência do teor do carbonato de cálcio (CaCO_3) sobre a friabilidade dos cristais de diamante.

3.1. Material Utilizado

O sucesso do processo de síntese está diretamente relacionado com o tipo de material utilizado como fonte de carbono. No presente trabalho a mistura reativa foi composta por grafite de origem ucraniana, liga metálica níquel-manganês (Ni-Mn) e carbonato de cálcio de origem animal (casca de ovo) conforme pode ser observado na figura 3.2.

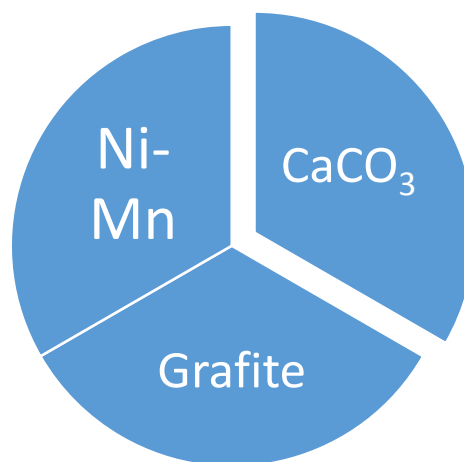


Figura 3.2: Esquema da Mistura Reativa

A liga Ni-Mn é composta de 40% de níquel e 60% de manganês. Conforme já citado, esta é a liga que permite a execução da síntese utilizando-se parâmetros menos severos quando comparados a outros catalisadores, sendo também aplicada a produção industrial dos diamantes sintéticos. A mistura reativa foi preparada na razão de 1:1 de grafite e liga, sendo dopada com diferentes teores de carbonato de cálcio.

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

A mistura reativa foi preparada homogeneamente e dopada com os seguintes teores de adição em peso (%): 0,5%; 1,0%; 1,5% e 2,0% de CaCO_3 . Visto que pela literatura o maior percentual encontrado é 2%. Ressaltando aqui que foram feitas três repetições para cada tipo de mistura com os mesmos parâmetros de pressão e temperatura. A codificação utilizada esta apresentada na Tabela 3.1.

O grafite, liga Ni-Mn e o CaCO_3 foram misturados em um misturador elétrico cônico da marca PYRAMID, por 30 minutos conforme as pesquisas Skury (2001), Hespanhol (2004), Medeiros (2005), Sá (2009) Oliveira (2010) e Ferreira (2013). Logo após a mistura foi diretamente inserida no interior da cápsula deformável com auxílio de uma matriz especial, de 30 mm de diâmetro, submetida à compactação por força de 12 toneladas.

Tabela 3.1 - Codificação utilizada para adição de carbonato de cálcio (CaCO_3).

Nomenclatura	A	A1	A2	A3	A4
% Catalizador CaCO_3	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0

Após a inserção da mistura, a cápsula de calcita (mesmo material utilizado como catalizador) foi então fechada com os discos de proteção e condutor de grafite conforme mostrado abaixo de forma esquemática na Figura 3.1.

- 1 – Cápsula Deformável
- 2 – Mistura Reativa
- 3 – Disco de Grafite
- 4 – Disco Isolante de Calcita

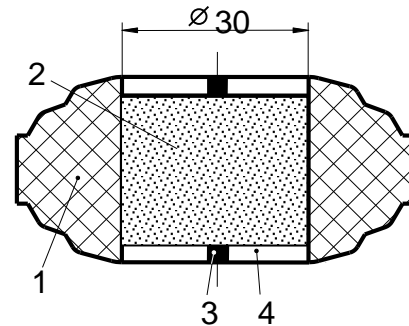


Figura 3.3 – Esquema de Cápsula Deformável

3.3 - Calibração do Dispositivo de Alta pressão

3.3.1 - Calibração da Pressão

O controle da pressão durante a síntese é muito importante, já que esta exerce grande influência no rendimento da síntese e na forma e tamanho dos cristais de diamante. A mensuração da pressão dentro da câmara de compressão é uma tarefa bem complicada, não sendo possível realizá-la de forma direta. Assim, foram utilizados métodos indiretos fundamentados em sensores que apresentam transições de fase detectadas pela variação na resistência elétrica dos mesmos para determinados valores de pressão, tornando possível então a avaliação da pressão dentro da câmara de compressão. (Kindlen, 1999).

Na prática, durante a síntese, devido a aplicação do meio comprimível em forma de corpo sólido é muito difícil medir diretamente a pressão dentro da câmara de compressão. Para este fim são utilizados metais que funcionam com sensores. Estes metais quando submetidos a certos valores de pressão sofrem transformações polimórficas, as quais promovem variações nas suas resistências elétricas. (Vianna, 2001). A tabela 3.2 mostra alguns valores de transição de fase característicos para alguns metais e compostos que podem ser utilizados como sensores na calibração.

Tabela 3.2 – Valores de Pressão para Transição de Fase em Temperatura Ambiente (Kindlen, 1995)

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

Para a calibração foram então utilizados o Bismuto (Bi I - II) que apresenta transição de fase em 2,55 ($\pm 0,01$) e o Seleneto de Chumbo (PbSe) o qual apresenta transição de fase em 4,3 GPa ($\pm 0,2$).

O princípio desta calibração consiste na circulação de uma corrente elétrica constante através do calibrante. É monitorada a queda de resistência elétrica, no momento da transição de fase do calibrante, em função da pressão no cilindro principal da prensa. Obtém-se, dessa forma, a curva de calibração (Kindlein, 1999).

3.3.2 - Calibração da Temperatura

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

3.4 - Parâmetros e execução de síntese

Para a execução do processo de síntese foi utilizada a prensa de força 2500 toneladas, com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade com diâmetro de 55 mm. A cápsula deformável foi produzida a partir da compactação em matrizes adequadas, sob pressão de 500 MPa, da mistura reativa.

A pressão hidráulica e a corrente utilizada neste processo de síntese foram respectivamente: 103 MPa e 920 A. Assim, os parâmetros de pressão e de temperatura utilizados, independente do teor de CaCO_3 , foram: 4,7 GPa e 1300 °C, sendo estas condições mantidas por cerca de 10 minutos, contados a partir do alcance da temperatura de trabalho. Estes parâmetros foram escolhidos com base em Skury (2001), Hespanhol (2004), Medeiros (2005), Sá (2009), Oliveira (2010), Rodrigues (2011) e Ferreira (2013).

Os parâmetros foram inseridos no comando computadorizado da prensa, usando o diagrama A (Vianna, 2001), mostrado na Figura 3.2 Todos os parâmetros diretos e indiretos foram registrados automaticamente para análise.

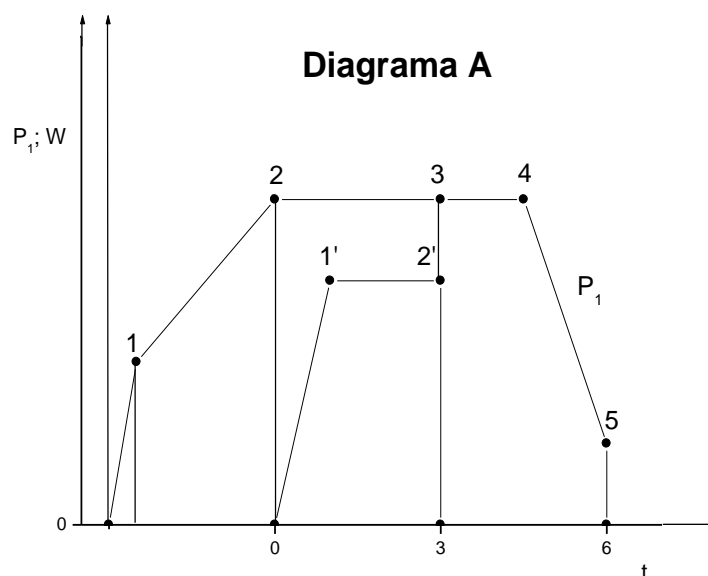


Figura 3.4 - Diagrama A de Manutenção P e T.

Este diagrama, do comando da prensa, segue as seguintes etapas: Aumento rápido da pressão até o ponto 1, diminuição da velocidade da geração da pressão até

alcançar o ponto 2 onde se estabelece a formação adequada da gaxeta deformável, no ponto 2, a transmissão hidráulica é desligada, do ponto 2 ao ponto 4 o nível de pressão “P1” é mantido constante com alguma precisão. No ponto 4 inicia-se a redução da pressão com velocidade que possa garantir a não ejeção rápida em forma de explosão da câmara de compressão. No ponto 5 inicia-se o curso acelerado de retorno dos elementos da prensa.

3.5 - Extração e Purificação dos Diamantes a Partir dos Aglomerados

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

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

A etapa de extração e purificação dos diamantes foi realizada através da utilização de métodos baseados em ataques ácidos. A Figura 3.5 apresenta o esquema com as etapas básicas do processo de purificação dos diamantes.

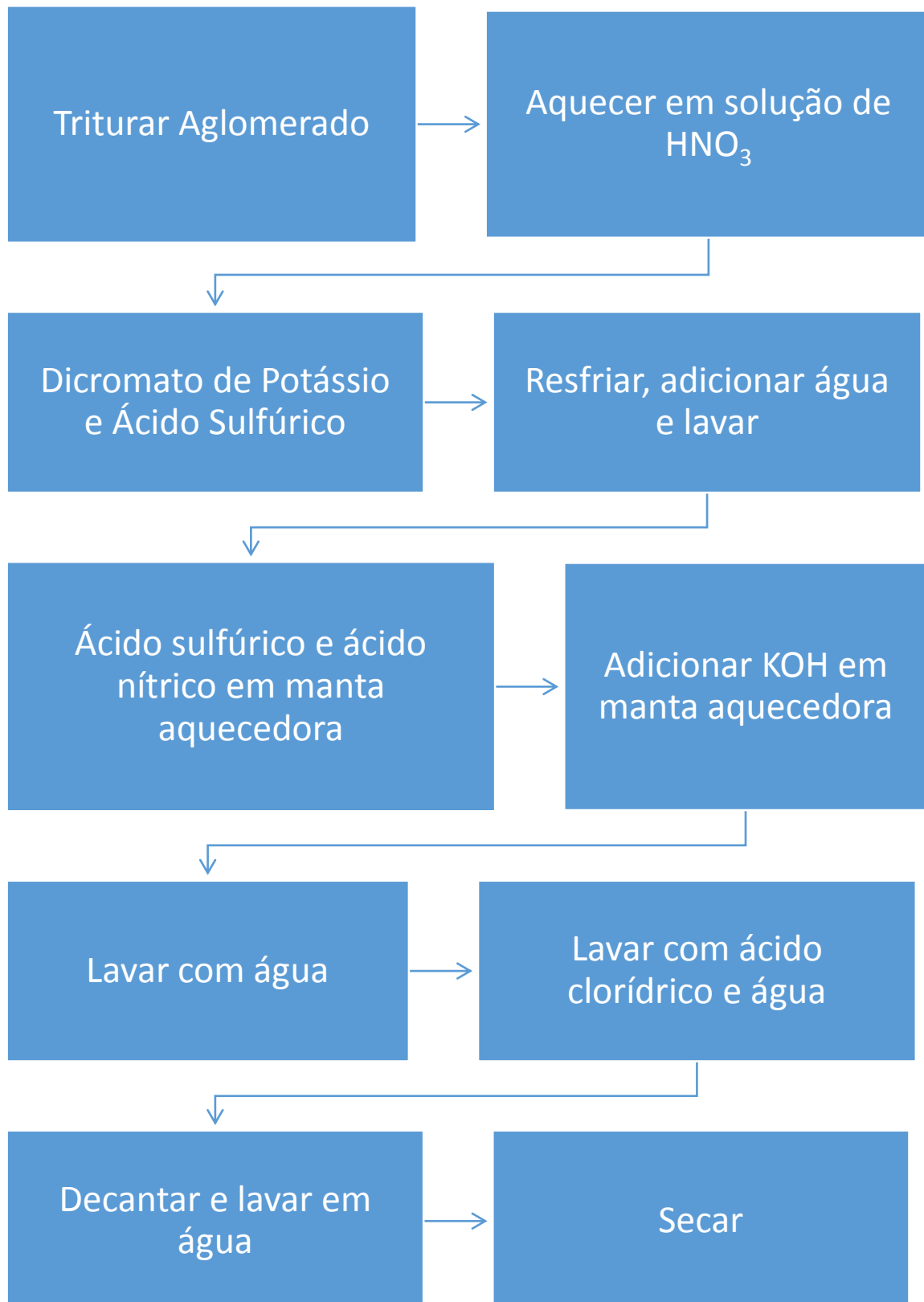


Figura 3.5 - Esquema do processo de purificação

A metodologia básica do processo de purificação (Patente PI 0601888-2) utilizando ataque ácido segue a seguinte rota:

- 1 - Triturar mecanicamente o aglomerado até obter granulometria abaixo de 2,0 mm.
- 2 - Preparar solução de HNO₃ em água. Adicionar o aglomerado triturado e tratar em manta aquecedora por 30 – 60 min.
- 3 – Após tratamento, adicionar em Becker de 2L, $\frac{3}{4}$ de seu volume de água. Repetir a operação de lavagem por 3 vezes.
- 4 – Ao resíduo adicionar dicromato de potássio, 100 – 200 cm³ de água e ácido sulfúrico. Adicionar o ácido cautelosamente a fim de evitar efervescência forte na parede do Becker. Adicionar água fria com auxílio de pissete para evitar transbordamento.
- 5 - Ao fim do tratamento, resfriar, adicionar água e lavar o resíduo. Se necessário repetir o procedimento descrito no item 4.
- 6 – Preparar solução de aproximadamente 500 mL de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Tratar a solução em manta aquecedora. Ao fim do tratamento, resfriar a amostra.
- 7 – Adicionar a amostra uma solução de KOH aquecendo até a fervura em manta aquecedora por cerca de 20 min. Resfriar.
- 8 – Lavar com água morna em abundância o resíduo obtido no item 7.
- 9 – Lavar os diamantes com solução fraca de ácido clorídrico e água.
- 10 – Decantar e lavar os diamantes em água.
- 11 – Secar em temperatura de 100 – 150°C.

3.6 - Caracterização

3.6.1 - Análises da Difração de Raio-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras foram obtidos em um equipamento DIFFRACTOMETER XRD-7000, fabricado pela SHIMADZU, pertencente ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV-UENF), nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo; tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e dados coletados 10 a 95° (2 θ).

O objetivo da análise foi identificar as fases e compostos químicos presentes em cada aglomerado (grafite – diamante – liga metálica – outros compostos). A partir do difratograma foi calculado o grau de transformação do grafite em diamante, a velocidade de crescimento dos cristais e os parâmetros estruturais presente nos aglomerados.

3.6.2 - Cálculo do Grau de Transformação do Grafite em Diamante (G_T)

Para a determinação do grau de transformação do grafite em diamante foi utilizada a seguinte equação (Fedoseev e colaboradores, 1984):

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

Onde:

G_T - grau de transformação da grafite em diamante.

$I_{D_{111}}$ - intensidade do pico do diamante na direção [111].

$I_{G_{002}}$ - intensidade do pico da grafite na direção [002].

Os valores de $I_{D_{111}}$ e $I_{G_{002}}$ são obtidos a partir dos difratogramas de raios-X.

3.6.3 - Determinação dos Parâmetros Estruturais

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

$$PHP = \frac{\frac{I_{112}}{I_{110}} \cdot 100}{1,5} \quad \text{Eq. [3.2]}$$

Onde:

PHP - percentual da estrutura hexagonal perfeita.

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

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

O tamanho dos cristalitos ao longo dos eixos c (L_c) e a (L_a – plano basal) é calculado a partir dos picos (002) e (110), respectivamente, usando a equação de Scherrer (González e colaboradores, 2002):

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

Onde:

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

β : é a largura do pico a meia altura.

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

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

A distância interplanar (d_{002}), será calculada a partir da posição do pico (002) nos difratogramas de cada uma das amostras, através da equação de Bragg (Callister, 2012):

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

sendo θ o ângulo no qual um feixe de raios X incide sobre os planos.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\rho - \rho_i}{\rho} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.9]}$$

Onde:

ρ : Densidade relativa do grafite sem tratamento;

ρ_i : Densidade relativa do grafite com tratamento.

3.6.4 - Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais

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

$$v = \frac{G_T}{t} \quad \text{Eq. [3.10]}$$

Onde v é a velocidade de crescimento, G_T é o grau de transformação do grafite em diamante e t , o tempo de síntese.

3.6.5 - Avaliação da Produtividade

Para esta etapa os diamantes obtidos em cada aglomerado foram colocados em balança analítica, marca GEHAKA BG440, com precisão de 0,001g para a determinação de sua massa.

A produtividade do processo (α), proposta por Bezrukov (1979), é calculada segundo equação abaixo, conferindo uma relação direta com a eficiência do processo de síntese:

$$\alpha = \frac{n \cdot \rho_D}{m \cdot \rho_G} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.11]}$$

Onde:

n : Quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

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

ρ_D : Densidade teórica do diamante;

ρ_G : Densidade teórica do grafite.

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

$$\alpha = 0,641 \cdot \frac{n}{m} \cdot 100$$

Segundo Kidalov et al. (2007) também é possível avaliar a produtividade pelo percentual do grafite transformado (GT) na síntese de diamante:

$$GT = \frac{m_D}{m_G} \cdot 100 \quad \text{Eq. [3.13]}$$

Onde:

m_D : Quantidade, em gramas, dos diamantes obtidos;

m_G : Quantidade, em gramas, de grafite na mistura inicial.

3.6.6 – Cálculo da Velocidade de Crescimento dos Cristais

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

$$v = \frac{\alpha}{t} \quad \text{Eq. [3.14]}$$

Onde:

v : Velocidade de crescimento;

α : Produtividade do Processo;

t : Tempo de síntese.

3.6.7 - Distribuição da Granulometria

Os cristais obtidos em cada aglomerado foram separados por granulometria utilizando peneiras padronizadas da marca BRONZINOX, com auxílio de um vibrador

da marca PRODUTEST. Cada ciclo de separação teve duração de 30 minutos. A tabela 3.3 mostra a sequência de peneiras que foi utilizada.

Tabela 3.3 - Sequência de peneiras utilizadas, caracterizando os 10 grupos granulométricos.

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

O principal objetivo da distribuição granulométrica consiste na obtenção do pó de diamante com cristais com as mesmas propriedades Niktein (1984). O tamanho dos grãos interfere nas finalidades das ferramentas.

3.6.8 - Morfologia

A avaliação da morfologia foi realizada por meio de microscopia ótica onde os cristais foram colocados numa placa de petri e observados sob diversos aumentos. A microscopia ótica foi empregada para observação das alterações morfológicas e da superfície dos cristais, separados por grupos granulométricos, que foram colocados em uma placa de petri e observados sob diversos aumentos no microscópio Olympus LG PS2.

Para cada teor de carbonato de cálcio foram feitas micrografias em três grupos granulométricos diferentes anteriormente e posteriormente ao teste de friabilidade.

3.6.9 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para determinar os tipos de diamante é preciso detectar a medida das impurezas envolvidas. O método mais comum é a espectroscopia de infravermelho (Fourier – Transform Infrared Spectroscopy). Outras técnicas como EPR/ESR

(eléctron paramagnetic resonance/ électron spin resonance spectroscopy) e SIMS (Secondary ion mass spectrometry) são capazes de medir as impurezas no diamante mas estas técnicas são complicadas, destrutivas e limitadas em muitas informações a respeito do nitrogênio e boro. Já a análise FTIR é não destrutiva, relativamente barata e fornece muitas informações sobre as impurezas do diamante. (Breeding e Shigley, 2009)

Desta forma, com o objetivo de identificar as impurezas dos diamantes foram realizados ensaios para variados teores de carbonato de cálcio no aparelho IRAFFINITY – 1 (FOURIER TRANSFORM), SHIMADZU spectrophoneter conforme pode ser observado na figura 3.6.



Figura 3.6 – Equipamento utilizado nas análises de infravermelho

O procedimento de análise consistiu em limpar a espátula com acetona para colocar o diamante analisado no suporte. Colocou-se o suporte contendo o diamante no acessório de refletância no Fourier Transform Infrared Spectrophotometer modelo IRAffinity-1 da marca Shimadzu conforme pode ser observado na figura 3.7.



Figura 3.7 – Acessório de Refletância contendo o suporte com o diamante.

A análise foi realizada através do software IRsolution conforme pode ser observado na figura 3.8.

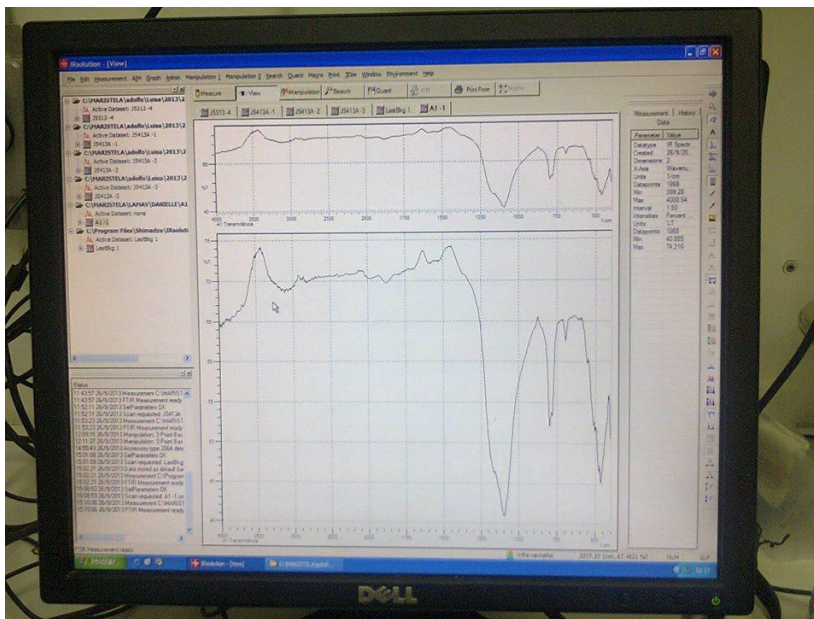


Figura 3.8 – Análise pelo software IR solution

3.6.10 – Friabilidade

Com o objetivo de se estimar a qualidade dos diamantes e avaliar a resistência mecânica ao impacto, foram realizados os testes de friabilidade. Para a determinação da friabilidade dos cristais utilizou-se o equipamento FRIETESTER 1, fornecido pela

empresa Composite Complex sediada em Kiev, o qual está apresentado na Figura 3.9.

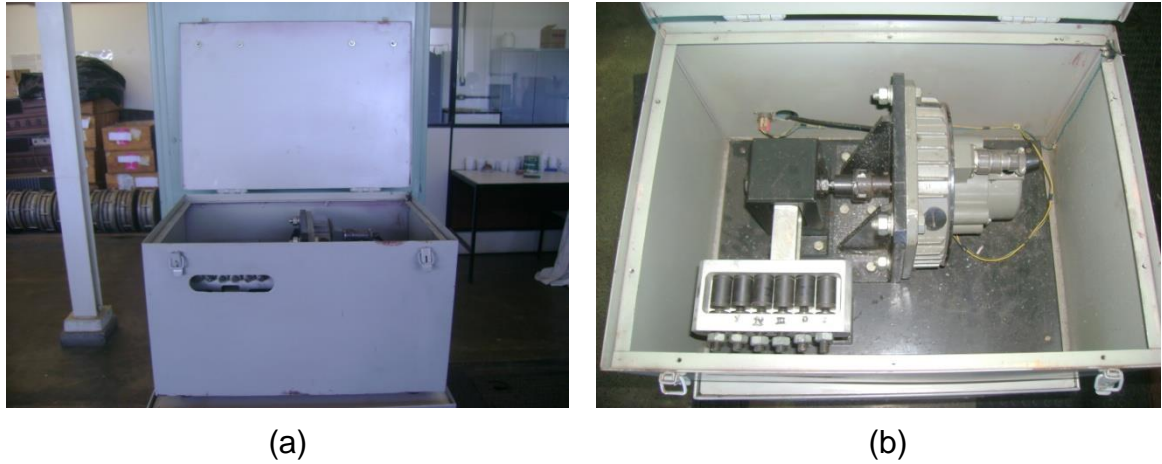


Figura 3.9 - Equipamento utilizado no teste de friabilidade: (a) vista geral; (b) vista interior.

Um fator a ser levado em consideração diz respeito aos parâmetros do ensaio e ao movimento das esferas no interior da jarra. Para um melhor entendimento da influência destas variáveis Spinnewyn e colaboradores (2002) desenvolveram um modelo matemático que simula o movimento das esferas em relação à energia transferida das esferas para as partículas de diamante. Eles concluíram que do ponto de vista prático, o modelo desenvolvido mostrou que as esferas apresentam movimento caótico e que depende significativamente do ângulo de colisão. Foi determinado também que o tamanho da jarra, conforme recomendado pela FEPA (Federação Européia dos Produtores de Abrasivos) é adequado. A Figura 3.10 mostra a jarra e esfera de moagem.



Figura 3.10 - Jarra e esfera de Moagem

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

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

$$IF = \frac{t}{\ln\left(\frac{100}{R}\right)} \quad \text{Eq. [3.15]}$$

Onde:

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

t: tempo do teste.

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

$$\text{Percentual de Quebra (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{Eq. [3.16]}$$

Onde:

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

m_2 : Massa original da amostra do teste.

Todos os testes foram realizados sob as mesmas condições, ou seja, 2400 rotações por minuto e 25 ciclos. Após o final do teste, as partículas foram novamente separadas por granulometria. Foram realizados ensaios para todos os tipos de mistura utilizados, ou seja, para todos os teores de carbonato de cálcio adicionados à mistura.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Calibração da Pressão e da Temperatura do Dispositivo de Alta Pressão (DAP)

Na Figura 4.1 está apresentado o gráfico que relaciona a pressão do cilindro principal da prensa (P_1) com a pressão no interior da câmara de compressão (P_2). Para a calibração da pressão foram utilizados os sensores de seleneto de chumbo e o bismuto. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

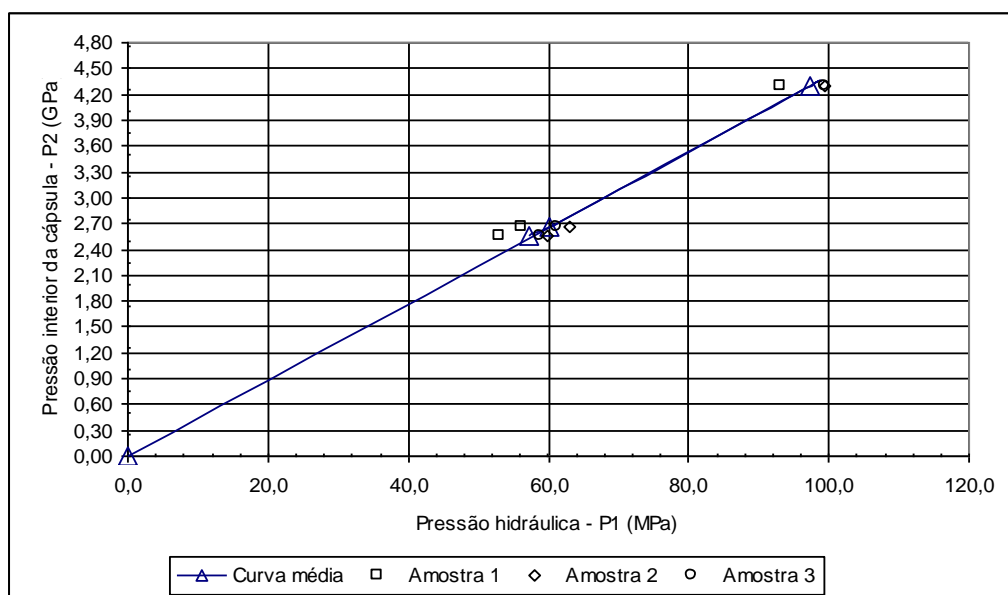


Figura 4.1 - Curva de calibração da pressão para o DAP do tipo bigorna com concavidade.

Os ensaios para a calibração da temperatura foram realizados para somente um nível de pressão hidráulica de 20 MPa para evitar o rompimento do termopar. A partir destes experimentos foi então construído o gráfico da calibração da temperatura, o qual está apresentado na Figura 4.2.

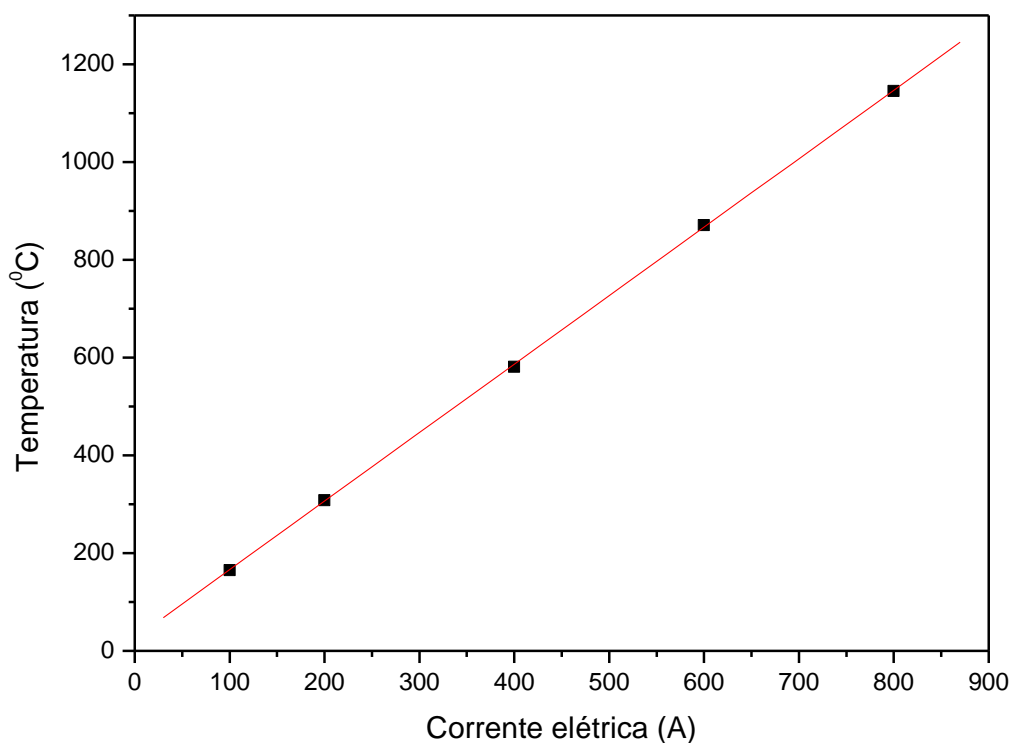


Figura 4.2 - Curva de calibração da temperatura.

Os parâmetros de pressão e temperatura utilizados no presente trabalho foram os mesmos utilizados por Medeiros (2005), Sá (2009), Oliveira (2010), Nascimento (2010), Rodrigues (2011) e Ferreira (2013): 103 MPa e 920 A que, independente do teor de CaCO_3 , correspondem, respectivamente, 4,7 GPa e 1300 °C.

4.2 – Avaliação das Alterações dos Parâmetros Estruturais

Foram realizadas análises de difração de raio-X das amostras de 0,5; 0,1; 1,5 e 2,0% de carbonato de cálcio com respectiva codificação descrita na tabela 3.1. Nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 estão apresentados os principais picos dos difratogramas para os quatro teores de carbonato de cálcio. De maneira que, na figura 4.4 encontram-se os picos com variação de 2θ de 40 a 60° e na figura 4.5 encontra-se o pico principal do grafite ambos para todos os teores de carbonato de cálcio. Os picos dos difratogramas foram identificados através do banco de dados do programa JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards, 1995). Na tabela 4.1 estão apresentados os resultados obtidos a partir das

análises de DRX para as amostras. A partir dos dados da tabela 4.1 foram construídos gráficos apresentados nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

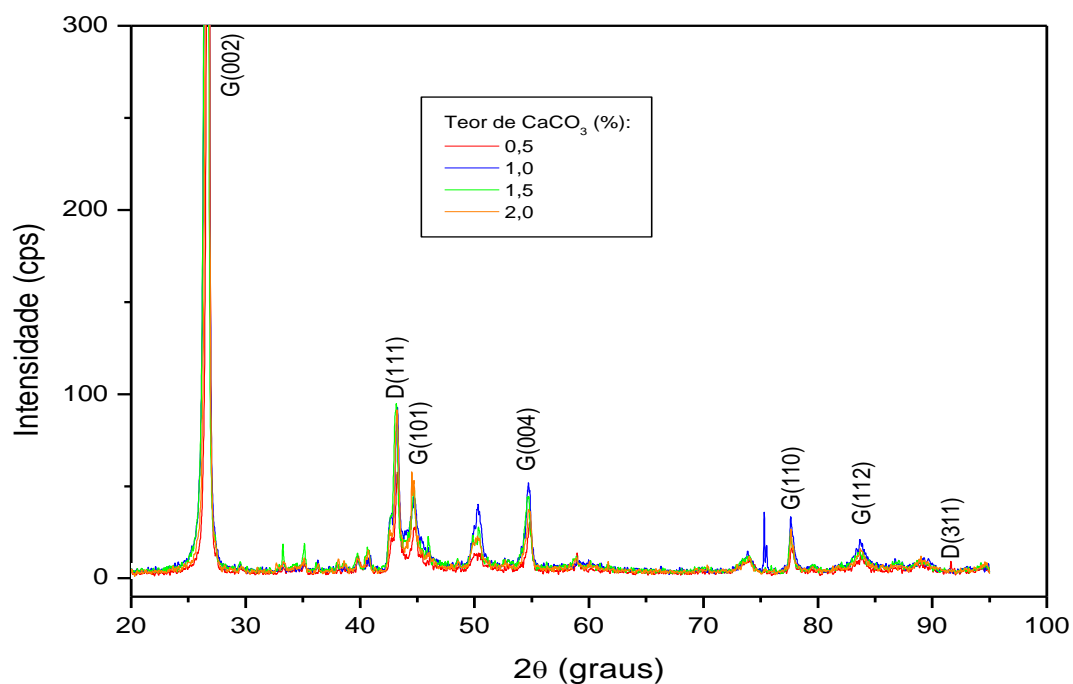


Figura 4.3 - Difratogramas dos teores de 0,5; 1,0; 1,5 e 2% de carbonato de cálcio.

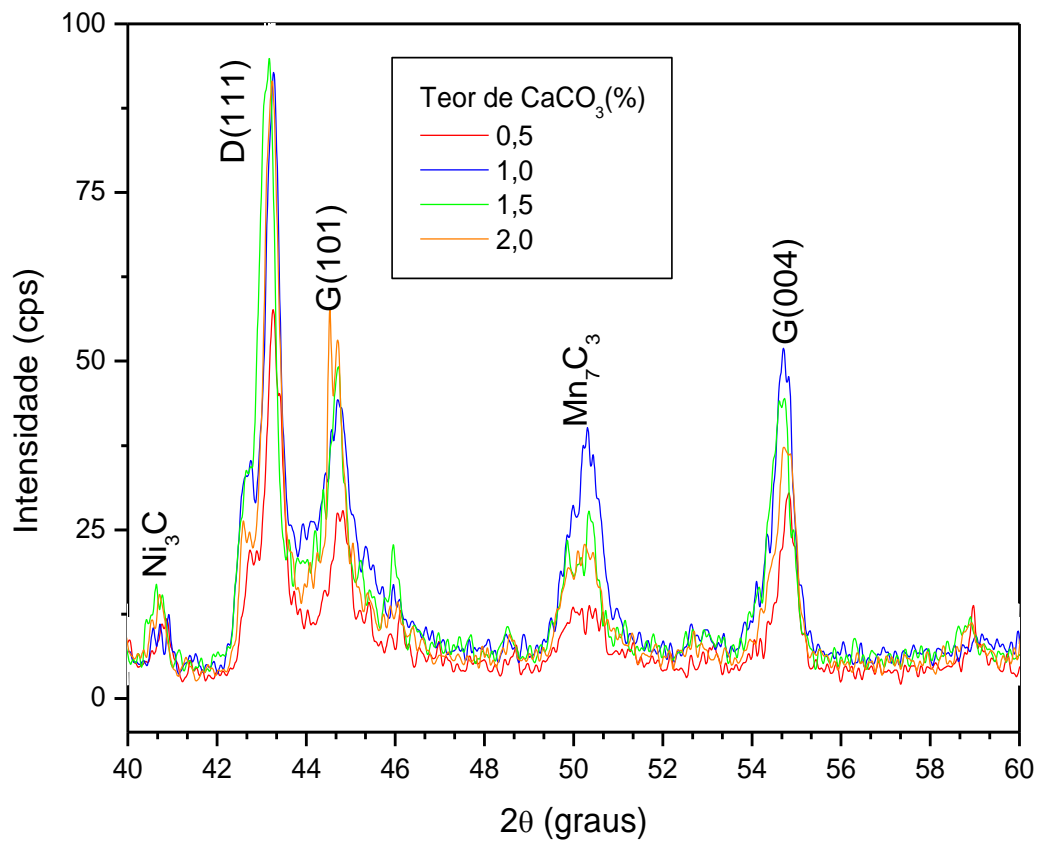


Figura 4.4 - Difratoogramas dos picos com variação de 2θ de 40 a 60° para os teores de 0,5;1,0;1,5; 2,0% de carbonato de cálcio.

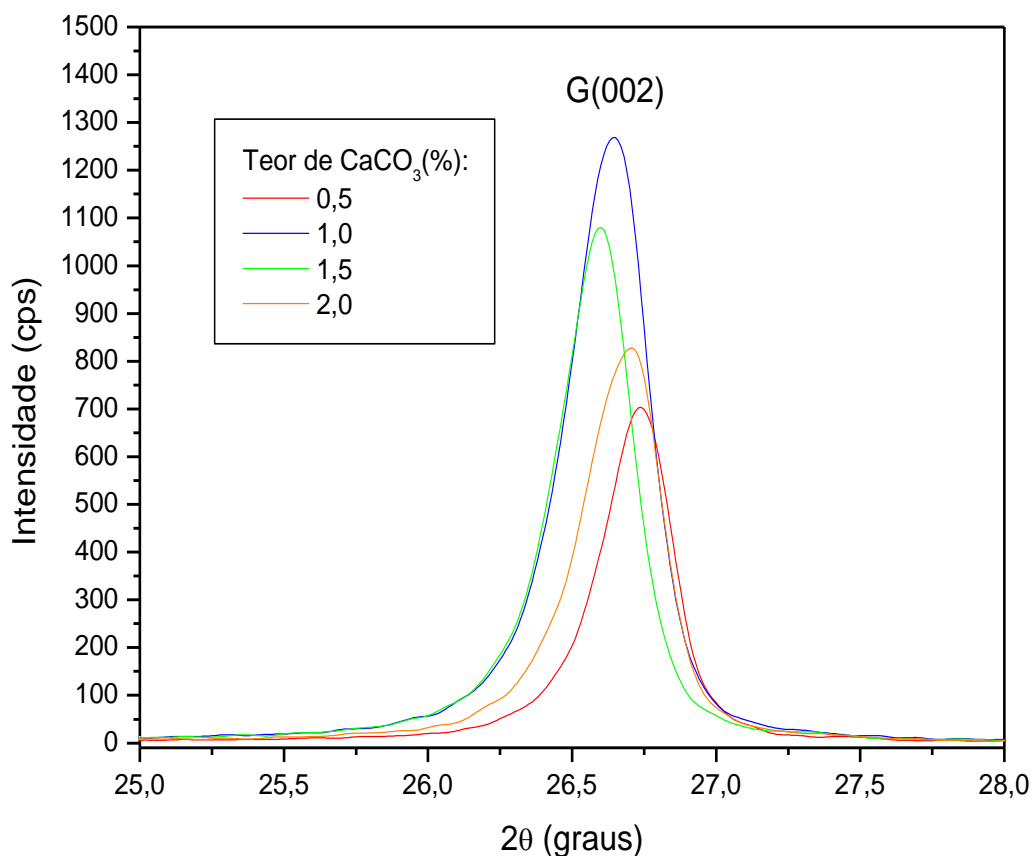


Figura 4.5 – Difratograma do pico principal do grafite para os teores de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% de carbonato de cálcio.

Tabela 4.1 - Parâmetros estruturais obtidos através das análises de DRX.

Codificação	PHP (%)	Lc (nm)	La (nm)	L (nm)	ϵ_c (10^{-4})	G _T (%)
A1	52,8932	28,4091	40,4065	33,1500	7,0755	8,1959
A2	42,3332	25,4752	47,1016	35,4073	7,4148	7,3299
A3	36,9357	26,4781	43,4705	33,9982	7,4414	8,7699
A4	40,2695	24,5540	53,2970	37,9786	7,1552	11,1041

Para a construção da tabela 4.1 utilizou-se as equações 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e 3.6 com dados obtidos a partir do DRX. A partir da análise da Tabela 4.1, pode verificar - se que o Percentual da Estrutura Hexagonal Perfeita (PHP) tendeu a diminuir a medida que foi acrescentando o teor do dopante carbonato de cálcio,

a codificação A3 (1,5% de CaCO_3) foi a que apresentou menor valor de PHP. A variação do comportamento do PHP pode ser melhor analisado na figura 4.6.

Os valores do tamanho dos cristalitos (L_c) apresentaram pequenas variações, o tamanho dos cristalitos ao longo do eixo a (L_a) e o tamanho efetivo dos cristalitos (L) tenderam a aumentar com o aumento do teor de carbonato de cálcio, exceto para A3. A variação dos parâmetros estruturais pode ser melhor observado na figura 4.5.

A tensão estrutural (ϵ_c) aumentou de 0,5 a 1,5% de carbonato de cálcio e em A4 apresentou uma queda em relação a A3. A variação da tensão estrutural pode ser melhor observada na figura 4.7.

Todas as amostras apresentaram grau de transformação satisfatório, sendo a codificação correspondente a 1,0 % de carbonato de cálcio a que apresentou o menor valor.

4.3 - Comportamento dos Parâmetros Estruturais em Função da Variação do Teor de Carbonato de Cálcio.

Está sendo apresentado, na Figura 4.5, o comportamento dos parâmetros estruturais L_c , L_a e L em função da variação do teor de carbonato de cálcio.

Pode – se observar uma correlação entre os parâmetros L_a e L já que estes possuem comportamentos próximos em todos teores de carbonato de cálcio adicionados. Essa correlação concorda com a literatura (Emmerich, 1995), que mostra que o tamanho do cristalito está intimamente ligado ao valor de L_a .

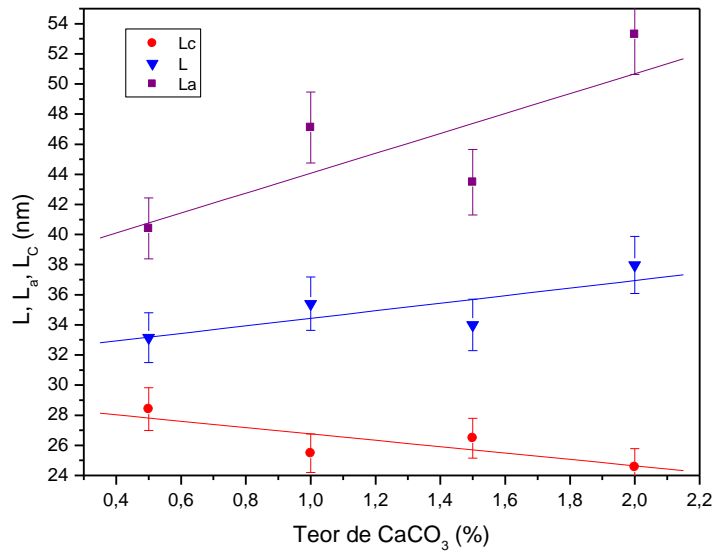


Figura 4.6 - Variação dos parâmetros L , L_a , L_c em função do teor de carbonato de cálcio.

Os resultados do PHP e da tensão estrutural em função da variação do teor de carbonato de cálcio estão expressos em forma gráfica nas Figuras 4.7 e 4.8.

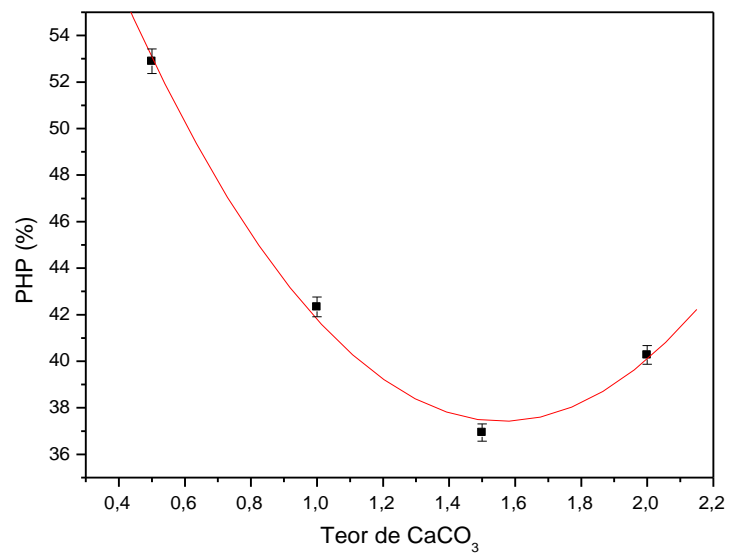


Figura 4.7 - Variação do PHP em função do teor de carbonato de cálcio.

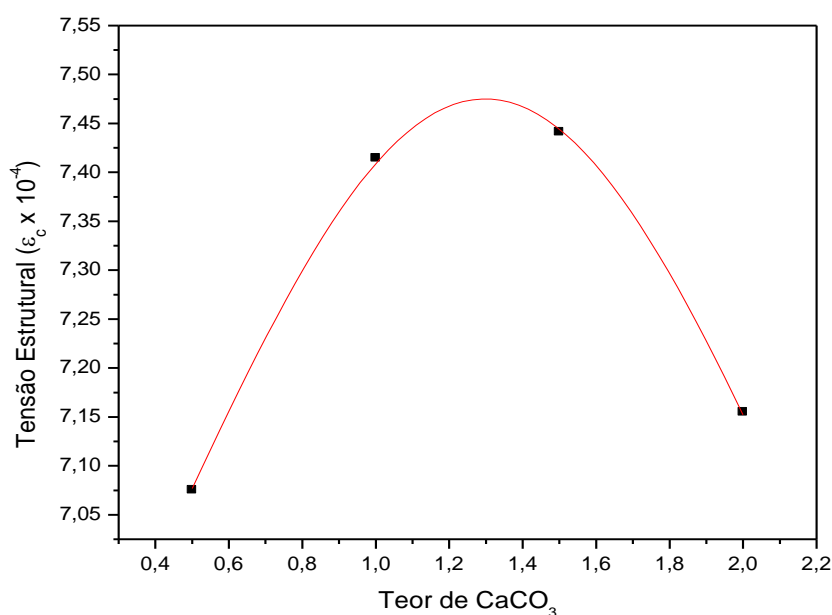


Figura 4.8 - Variação da tensão estrutural em função do teor de carbonato de cálcio.

Como pôde ser observado nas Figuras 4.7 e 4.8 a tensão estrutural e o PHP para os teores adicionados de carbonato de cálcio possuem comportamentos contrários, fenômeno que está de acordo com a literatura (Ergun, 1976), pois a tensão estrutural está relacionada à falhas e defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos. Quanto menor a tensão estrutural menor é a incidência de defeitos na estrutura. Pode-se supor, conseqüentemente, que o aumento da tensão estrutural implica na obtenção de um menor valor de PHP. Entretanto, é necessário ressaltar que, para o intervalo estudado, adições entre 0,5 e 2,0% provocam o aparecimento de defeitos na estrutura do grafite. Provavelmente este comportamento pode também estar associado à variação observada com o comportamento das dimensões dos cristalitos (L_a , L_c e L). Porém isto é somente uma especulação, necessitando-se aqui uma análise mais profunda, a qual foge ao escopo do presente trabalho.

4.4 - Velocidade de crescimento dos cristais

A velocidade de crescimento dos cristais foi calculada através da equação 3.10. Os resultados para os cristais para as amostras A1, A2, A3 e A4 estão expressos na Figura 4.9.

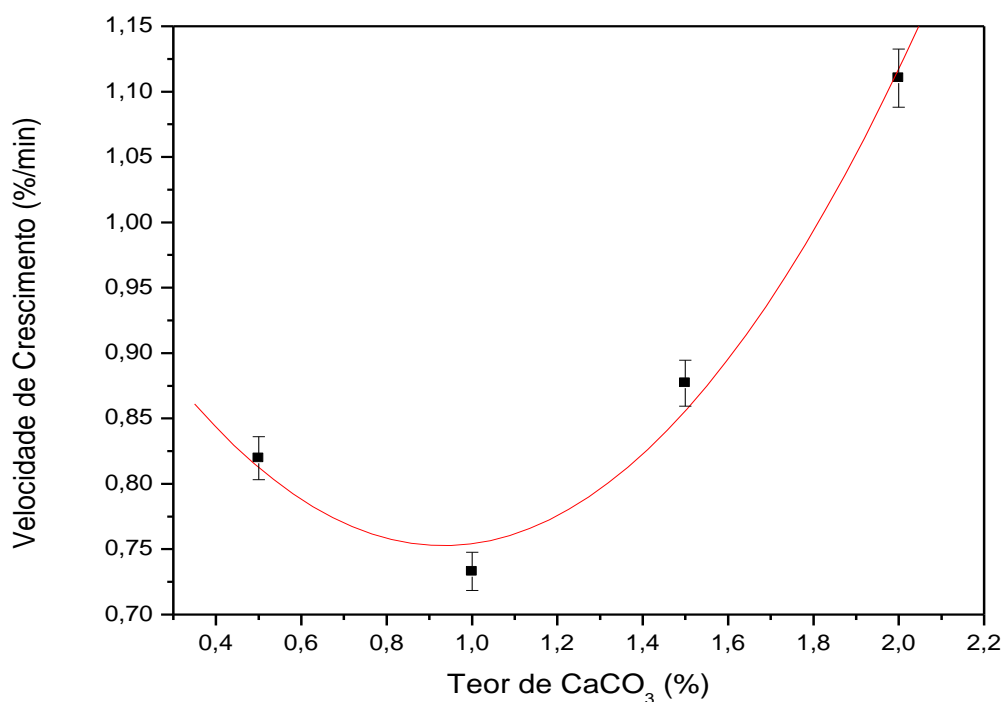


Figura 4.9 - Variação da velocidade de crescimento dos cristais em função do teor de carbonato de cálcio.

A análise da velocidade de crescimento dos cristais mostrado na Figura 4.9 é justificada pelo comportamento de PHP mostrado anteriormente na Figura 4.7, de maneira que a qualidade de um cristal de diamante depende da taxa de seu crescimento, assim o surgimento de cristais com faces irregulares pode ser atribuído à altas taxas de crescimento que resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físico-mecânicas, tornando os cristais frágeis, ou seja, com baixa resistência mecânica. Por isso os comportamentos de PHP e da velocidade de crescimento dos cristais são inversos enquanto que os da velocidade de crescimento dos cristais e da tensão estrutural, figura 4.8, são similares.

4.5 – Avaliação da Produtividade

A partir da equação de Bezrukov (1979), apresentada no capítulo 3, foi calculada a produtividade (α) do processo de síntese na qual são levadas em consideração a densidade do grafite e do diamante, a massa de grafite inicial e a massa de diamantes obtidos após o processo de extração e purificação dos cristais. Como os valores das densidades do grafite e do diamante são $2,25\text{g/cm}^3$ e $3,51\text{g/cm}^3$ foi utilizada a equação 3.12.

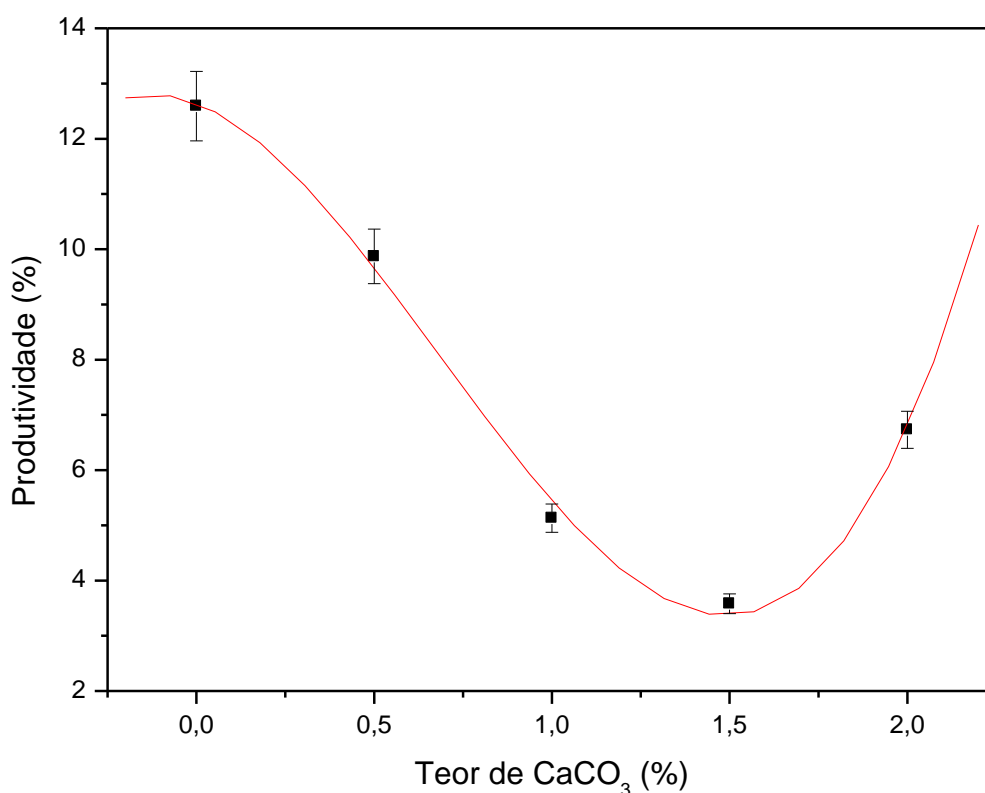


Figura 4.10 - Variação da Produtividade do processo de síntese em função do teor de carbonato de cálcio.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) possui duas formas alotrópicas calcita e aragonita, com o aumento da pressão e temperatura na câmara a calcita se transforma em aragonita que possui menor volume de acordo com a literatura (Shinobu Yamoka et al., 2002). Logo, essa diminuição do volume pode resultar na queda da pressão no interior da câmara de compressão. Assim, esta se

aproxima da linha de equilíbrio grafite-diamante acelerando a nucleação dos diamantes.

A maior produtividade foi aproximadamente de 12,59% para os cristais sem adição de carbonato de cálcio e a maior produtividade com adição de carbonato de cálcio ocorreu para a adição de 0,5% de carbonato de cálcio que foi de aproximadamente 9,87%.

Pode-se afirmar, com base nestes resultados, que o carbonato de cálcio influi na produtividade, de forma que à medida que aumenta o teor de carbonato de cálcio a produtividade decresce até 1,5% de carbonato de cálcio, a partir do teor de 2,0% a curva começa a subir, porém mesmo assim o valor significamente inferior quando comparado a produtividade sem adição de carbonato de cálcio.

Considerando-se que todas as amostras foram processadas sob os mesmos parâmetros de tempo, pressão e temperatura, pode-se supor que as variações observadas são originadas, também, devido às variações de pressão e temperatura no interior da câmara de compressão.

Conforme descrito na metodologia, as amostras foram processadas sob pressão constante no cilindro principal da prensa de 103 MPa (correspondendo a 4,7 GPa) e corrente elétrica de 920 A (correspondendo a 1300 °C). Ao se fixar a corrente elétrica deve ocorrer variação da voltagem uma vez que durante o aquecimento da amostra ocorre variação da resistência elétrica devido às sucessivas transformações que vão ocorrendo no interior da câmara de compressão, principalmente devido à fusão dos metais e posterior nucleação e crescimento dos cristais.

O alcance da potência máxima utilizada, Figura 4.11, no aquecimento aproxima-se do instante da total fusão dos metais, identificada pela queda da resistência elétrica e início do processo de nucleação espontânea dos diamantes (aumento da resistência).

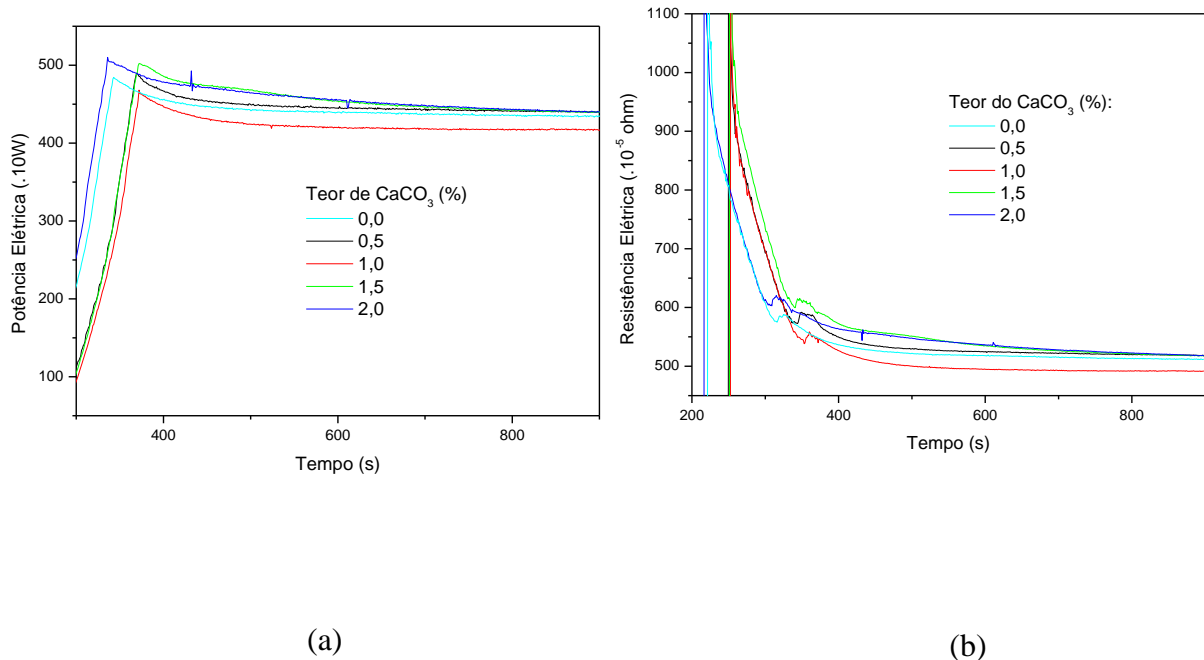


Figura 4.11 - Variação da (a) potência elétrica; (b) resistência elétrica para todos os teores de carbonato de cálcio.

4.6 - Distribuição Granulométrica dos Cristais

Após o processo de síntese e análises prévias de cada aglomerado segue-se a etapa de execução dos procedimentos de purificação dos diamantes. Os diamantes contidos em cada aglomerado foram pesados e, em seguida, submetidos à separação granulométrica e análise da morfologia. A Figura 4.12 mostra o comportamento da distribuição, em média, da granulometria para cada teor de carbonato de cálcio adicionado. Onde a maior produtividade foi apresentada pelo grupo granulométrico 6 (300/250 μm).

A adição de carbonato de cálcio provoca uma alteração na distribuição da granulometria, deslocando o pico de maior quantidade de cristais em direção às frações maiores.

Este comportamento mostra a influência do carbonato de cálcio na velocidade de crescimento dos cristais justificada pelos resultados obtidos expressados anteriormente na Figura 4.9.

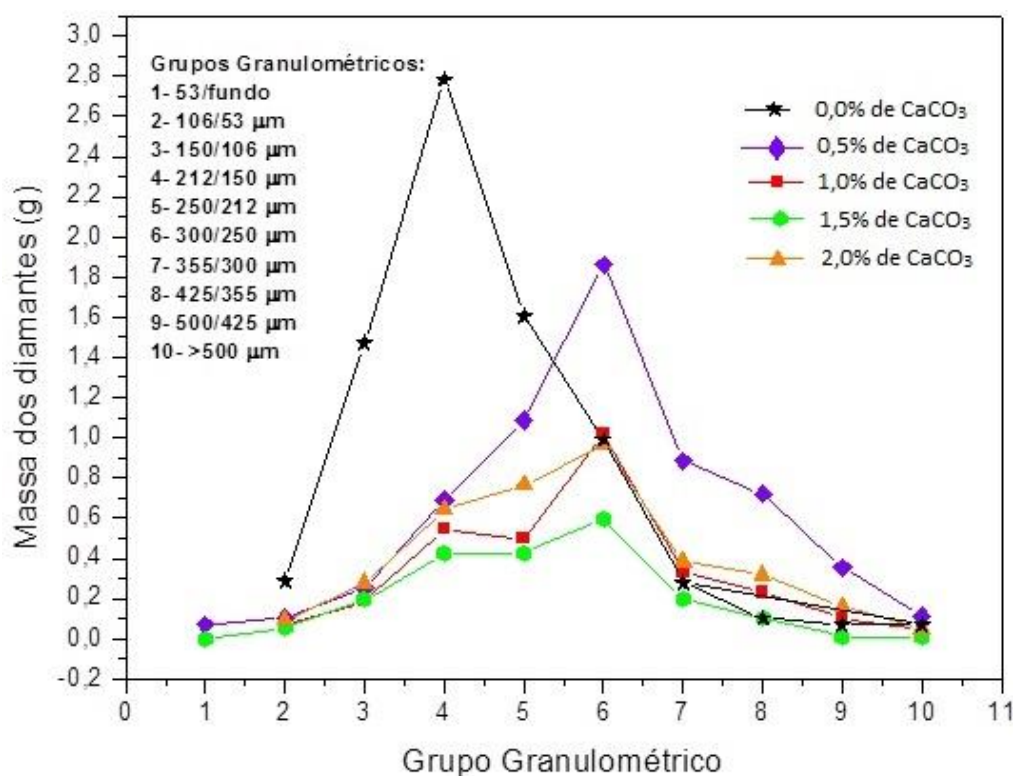


Figura 4.12 - Distribuição granulométrica dos cristais de diamante.

4.7 - Morfologia dos Cristais

A morfologia dos cristais foi realizada no microscópio ótico Olympus LGPS2. Nas Figuras 4.13 e 4.14 estão apresentadas as morfologias representativas dos cristais dos grupos granulométricos em sequência de 150 a 125 µm, e de 212 a 180 µm.

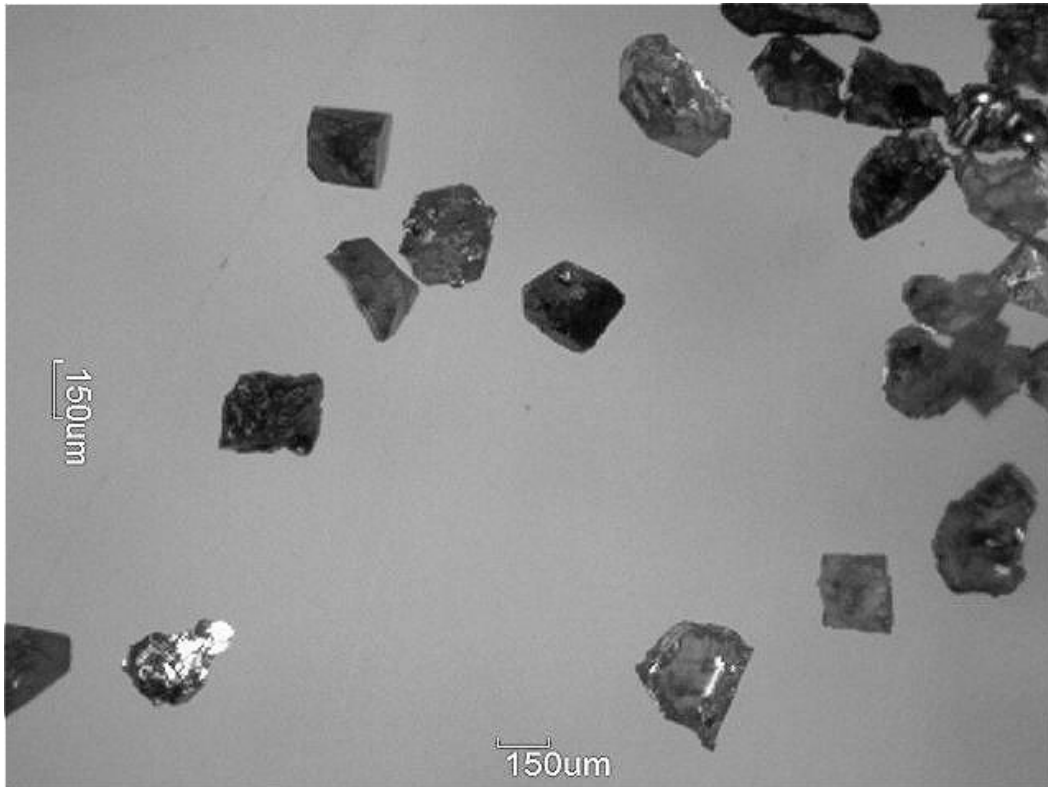


Figura 4.13 - Morfologia para os cristais do grupo granulométrico de 125 a 150 µm (grupo 3) com 0% de carbonato de cálcio.

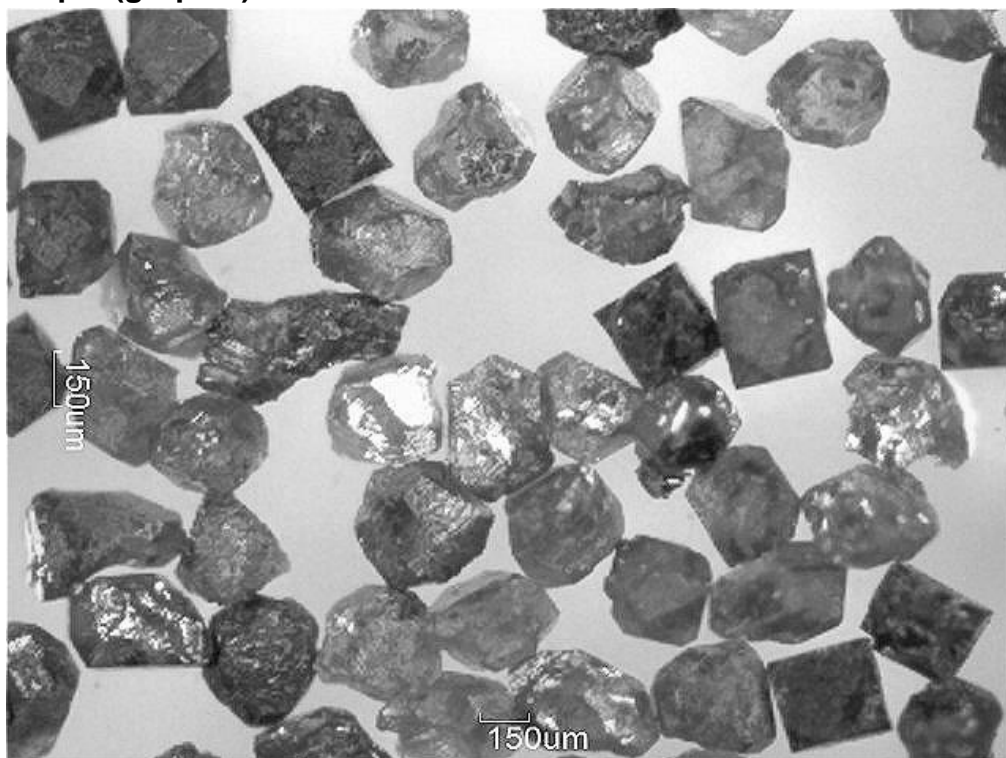
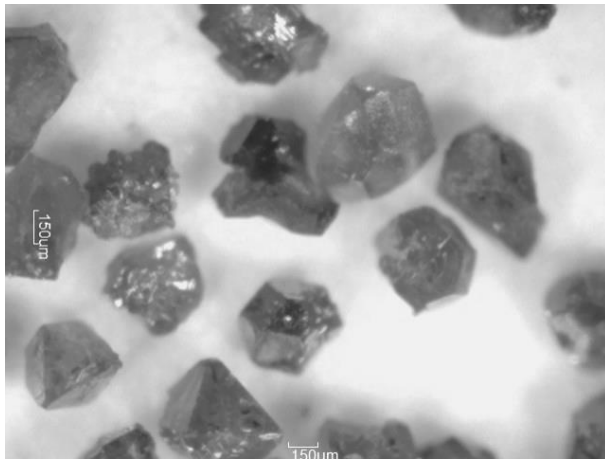
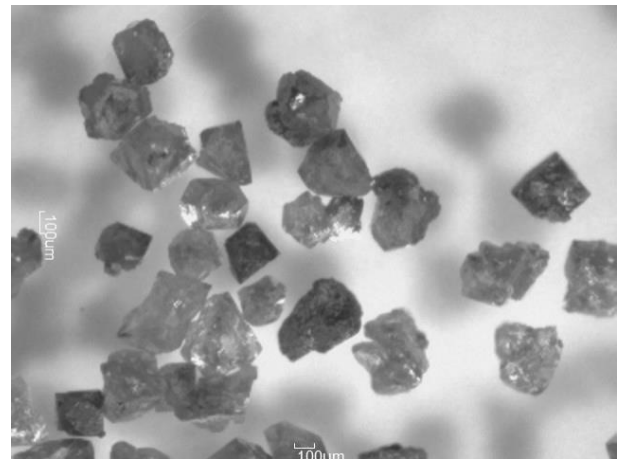


Figura 4.14 - Morfologia para os cristais do grupo granulométrico de 212 a 180 µm (grupos 3 e 4) com 0% de carbonato de cálcio.

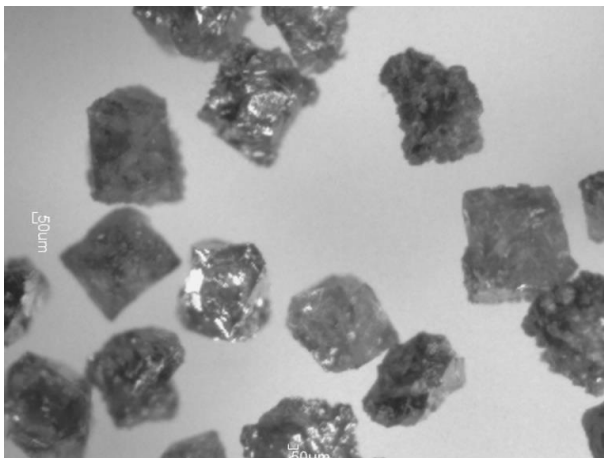
Nas Figuras 4.15 a 4.17 estão apresentadas as morfologias representativas dos cristais dos grupos granulométricos de 425 a 500 μm (Granulometrias maiores), de 250 a 300 μm (Granulometrias médias) e de 106 a 150 μm (Granulometrias menores) para todas adições de carbonato de cálcio.



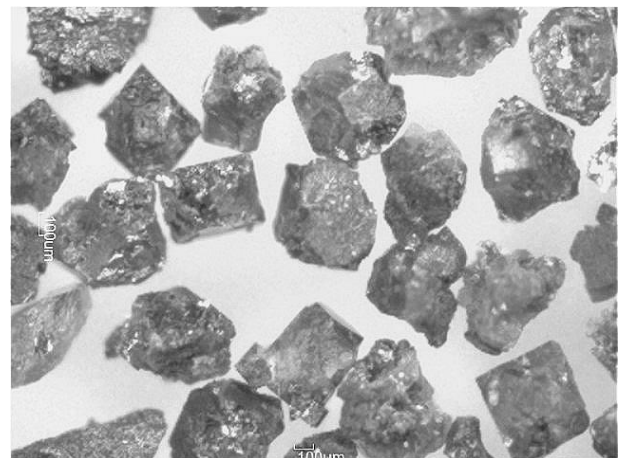
(a)



(b)



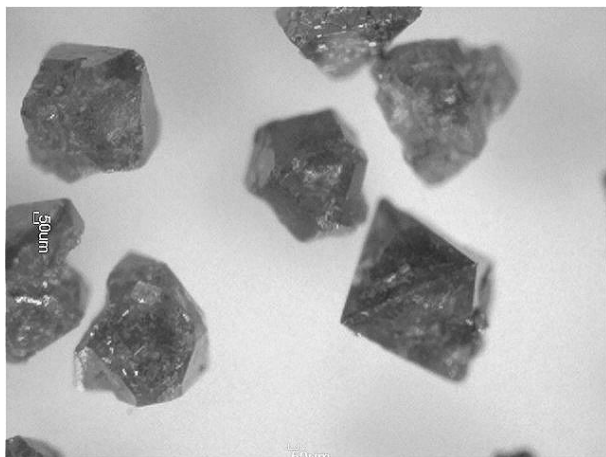
(c)



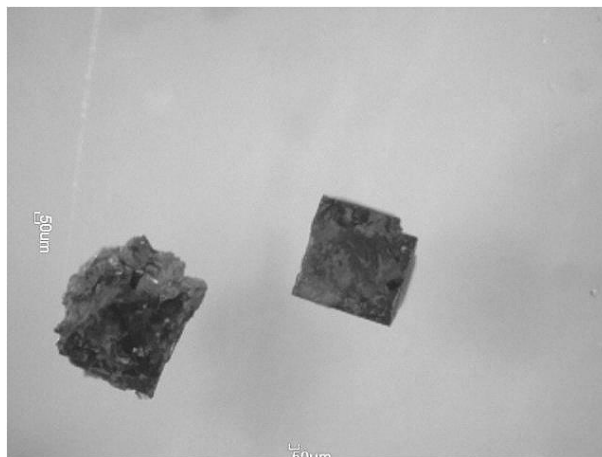
(d)

Figura 4. 15 - Morfologia para os cristais do grupo granulométrico de 250 a 300 μm com adição (a) 0,5 %; (b) 1,0%; (c) 1,5%; e (d) 2,0% de carbonato de cálcio.

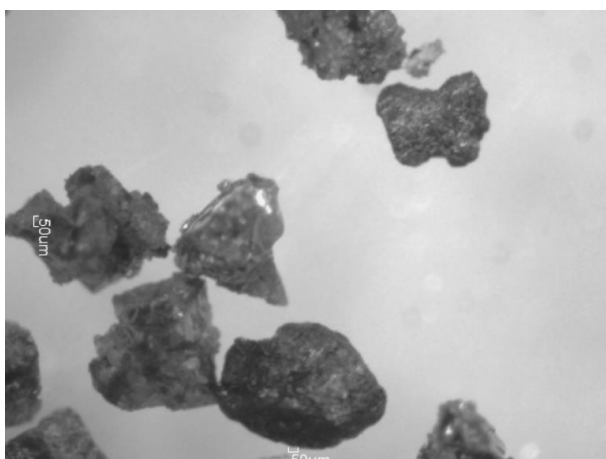
Conforme pode ser observado na Figura 4.16, a medida que aumenta o teor de carbonato de cálcio, aumenta significativamente a quantidade de defeitos superficiais.



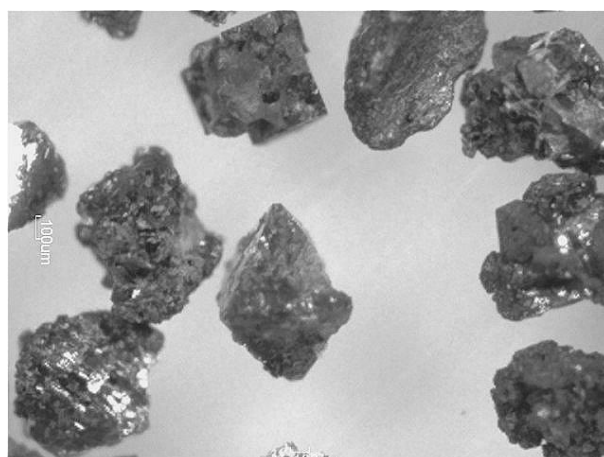
(a)



(b)



(c)

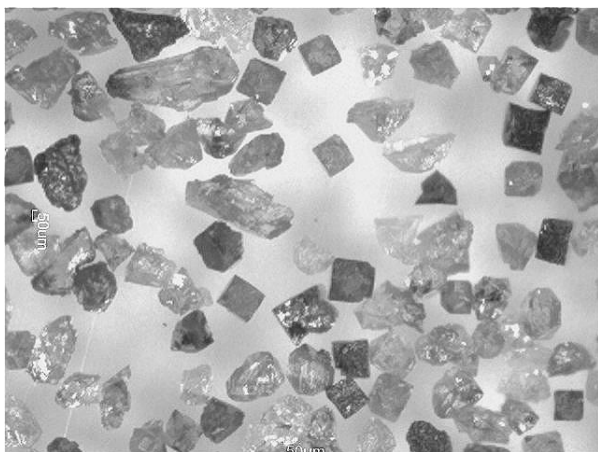


(d)

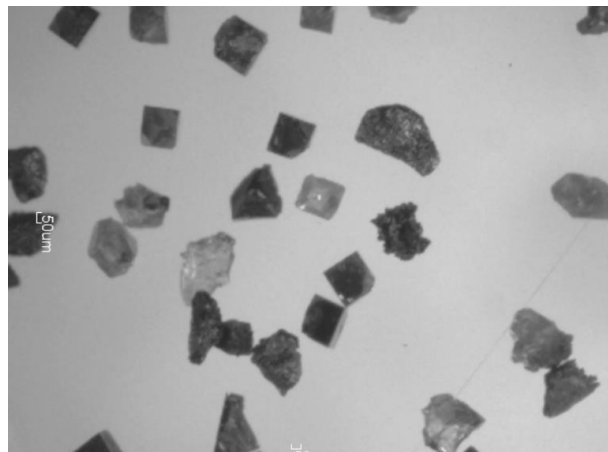
Figura 4.16 - Morfologia para o cristais do grupo granulométrico de 425 a 500 μm com adição (a) 0,5 %; (b) 1,0%; (c) 1,5%; e (d) 2,0% de carbonato de cálcio.

Os cristais obtidos sem adição de carbonato de cálcio apresentam morfologia cúbica e cubo-octaédra em pequena escala. A maioria dos cristais não apresenta morfologia definida, mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14.

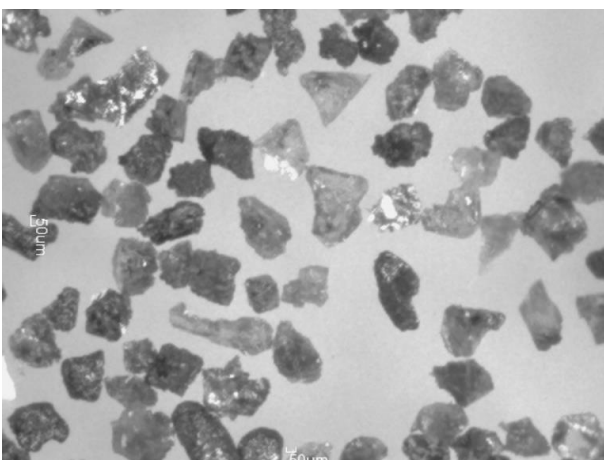
Conforme pode ser observado nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 os cristais obtidos em presença de carbonato de cálcio são, em sua maioria, cristais resinóides, ou seja, cristais sem morfologia definida.



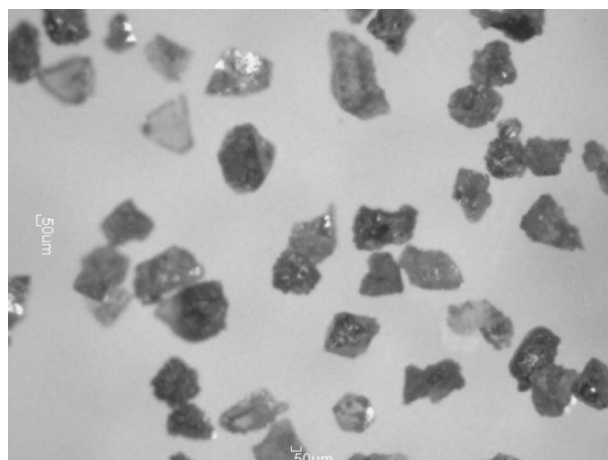
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.17 - Morfologia para os cristais do grupo granulométrico de 106 a 150 µm com adição (a) 0,5 %; (b) 1,0%; (c) 1,5%; e (d) 2,0% de carbonato de cálcio.

Analisando as micrografias fica evidente que à medida que aumenta a granulometria dos cristais obtidos e o teor de carbonato de cálcio até

percentagem máxima estudada neste trabalho (2,0%) eleva a quantidade de defeitos encontrados na superfície dos cristais que é atribuído a altas taxas de crescimento.

Apesar da presença de irregularidades superficiais, uma parte significativa dos cristais com adições de carbonato de cálcio de 0,5 e 1,0% são facetados, este comportamento tem apoio nos resultados obtidos para o PHP, principalmente para o teor de 0,5% que apresenta um valor de PHP de 52,89%. Por isso esta percentagem apresenta além dos cristais resinóides, a morfologia cúbica em maior escala do que as outras três adições de carbonato de cálcio. E alguns cristais possuem a morfologia cubo-octaédrica e octaédrica possivelmente devido a transformação de fase da calcita em aragonita diminuindo assim a pressão dentro da câmara sob temperatura constante.

Enquanto as percentagens de 1,0 a 2,0% de carbonato de cálcio apresentam somente a morfologia cúbica além dos cristais resinóides que é justificado pelo aumento da pressão em relação à adição de 0,5% de carbonato cálcio sob temperatura constante que eleva a taxa de crescimento das faces de modo que as faces octaédricas e cubo-octaédricas são extintas produzindo cristais cúbicos e resinóides.

Mostrando a influência do carbonato de cálcio sobre a velocidade de crescimento dos cristais.

Como o aumento da velocidade dos cristais é proporcional à quantidade de defeitos Novikov e Shulzhenk (1990). Uma maior quantidade de defeitos implica numa menor resistência mecânica ao impacto, tornando dos cristais mais frágeis. Este fato será melhor analisado mais adiante, no tópico relativo aos testes de friabilidade.

4.8 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Segundo Howell e colaboradores (2012) as análises de infravermelho são a principal ferramenta para investigar diamantes. Trata-se de uma técnica simples e rápida de identificar defeitos relacionados as impurezas mais comuns no diamante principalmente as provenientes do nitrogênio. Para detectar as

impurezas nos diamantes o método mais comum é a espectroscopia de infravermelho – FTIR (Fourier – Transform Infrared spectroscopy).

A espectroscopia de Infravermelho (FTIR) é uma técnica não destrutiva, rápida e de baixo custo utilizada para indicar a presença de impurezas causadores de defeitos nos diamantes. No entanto, esta técnica não quantifica as impurezas, mas as indica sendo comum comparar seus resultados com outras técnicas tanto em diamantes naturais quanto sintéticos. (Wilks e Wilks, 1987; Boyd e colaboradores, 1987; Sellschop e colaboradores, 1993; Taylor e colaboradores, 1996; Kiflawi e colaboradores, 1997; Collins, 2003; Babich e colaboradores, 2004; Kaminsky e kachatryan, 2004; Applyard e colaboradores, 2004; Donnelly e colaboradores, 2007; Delyanin e colaboradores, 2008; Kaminsky e colaboradores, 2008; Hunt e colaboradores, 2008; Banas e colaboradores, 2008; Kupriyanov e colaboradores, 2008; Sitnikova e Shatsky, 2009; De Stefano, 2009; Borges, 2009; Liu e colaboradores, 2011; Howell e colaboradores, 2012; Fedorova e colaboradores, 2013; Gaubas e colaboradores, 2014; Smith e colaboradores, 2014.) Desta forma, através desta análise foi investigado a presença de impurezas, já descritos pela literatura, nos diamantes analisados.

Para a análise de absorção de infravermelho utilizou-se o Fourier Transform Infrared Spectrometer modelo IRaffinity-1 da marca Shimadzu, o software IRsolution e a base de dados. Foram utilizados cristais de cada teor de carbonato de cálcio de forma aleatória. Os espectros obtidos para cada teor de carbonato de cálcio estão apresentados nas figuras 4.18 a 4.22.

O espectro de infravermelho pode ser dividido em três fônons. O intervalo de absorção espectral do infravermelho compreendido entre (~1332 até ~400 cm^{-1}) corresponde ao primeiro fônnon. Já o intervalo de absorção do infravermelho espectral compreendido entre (~2665 até ~1332 cm^{-1}) representa o segundo fônnon. Finalmente, o terceiro fônnon está em (~4000 até ~2665 cm^{-1}). Sutherland (1954), Mendelssohn e Milledge (1995) e Zaitsev (2001).

Conforme os fônons e os picos pela base de dados percebe-se que foram formados diamantes em todas as amostras analisadas.

SHIMADZU

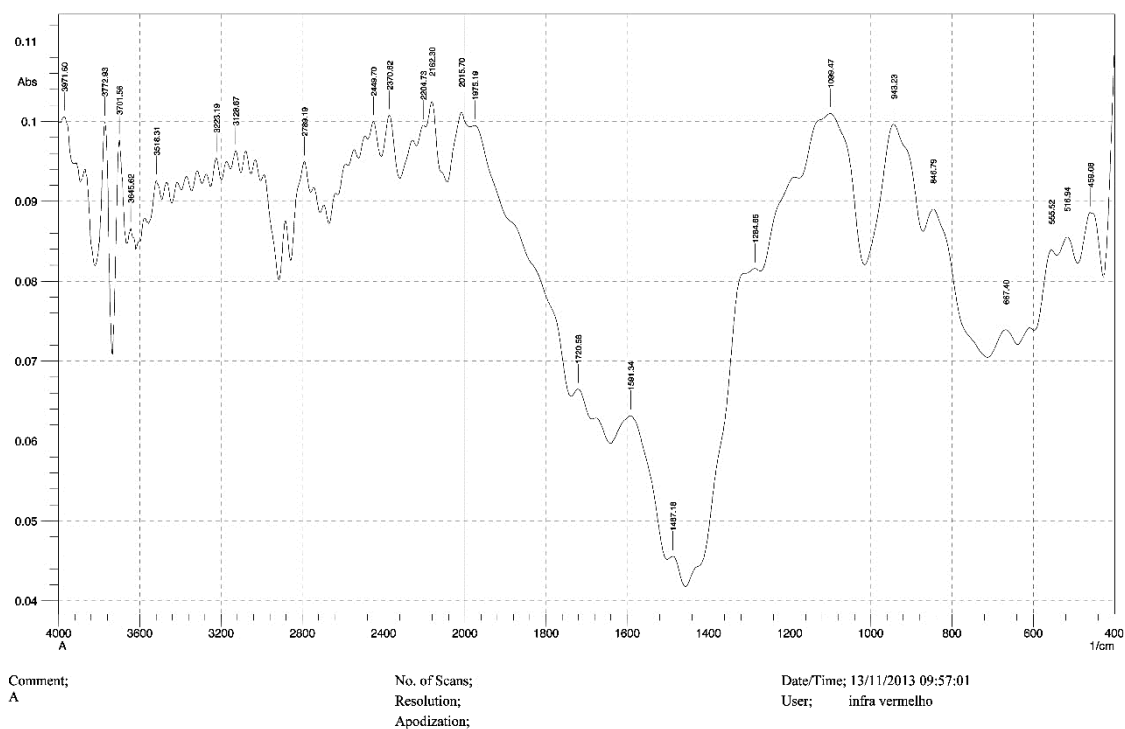


Figura 4.18 – Espectroscopia de Infravermelho para diamantes obtidos sem carbonato de cálcio

SHIMADZU

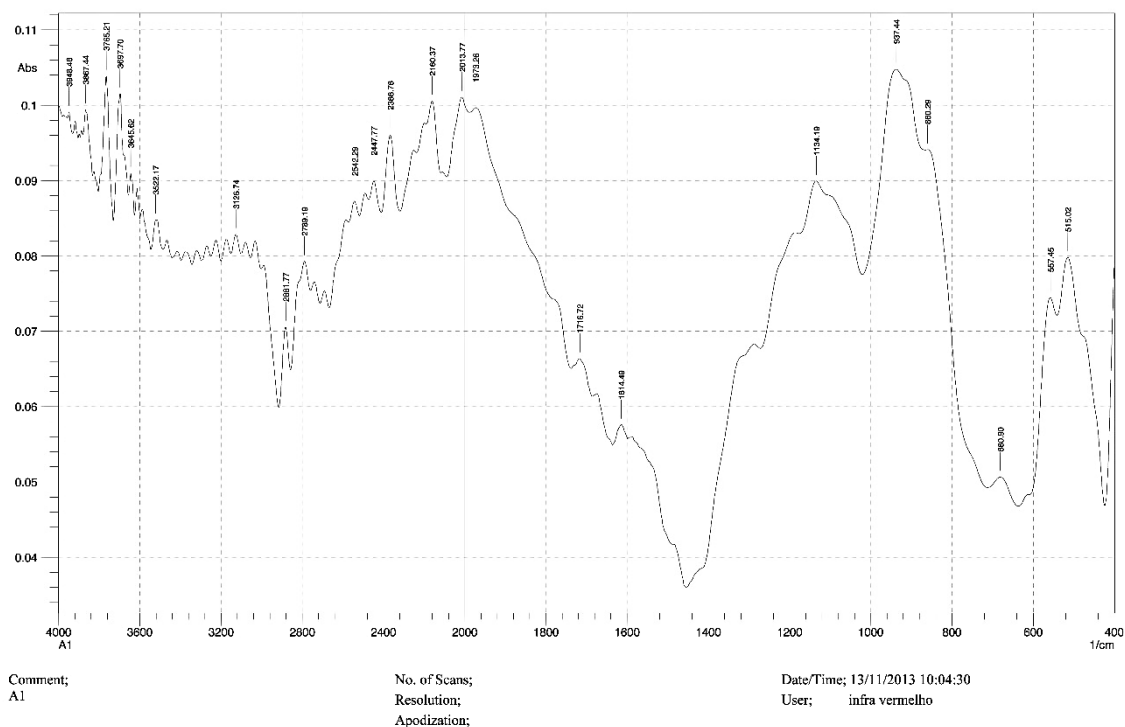


Figura 4.19 – Espectroscopia de Infravermelho para diamantes obtidos com 0,5% de carbonato de cálcio

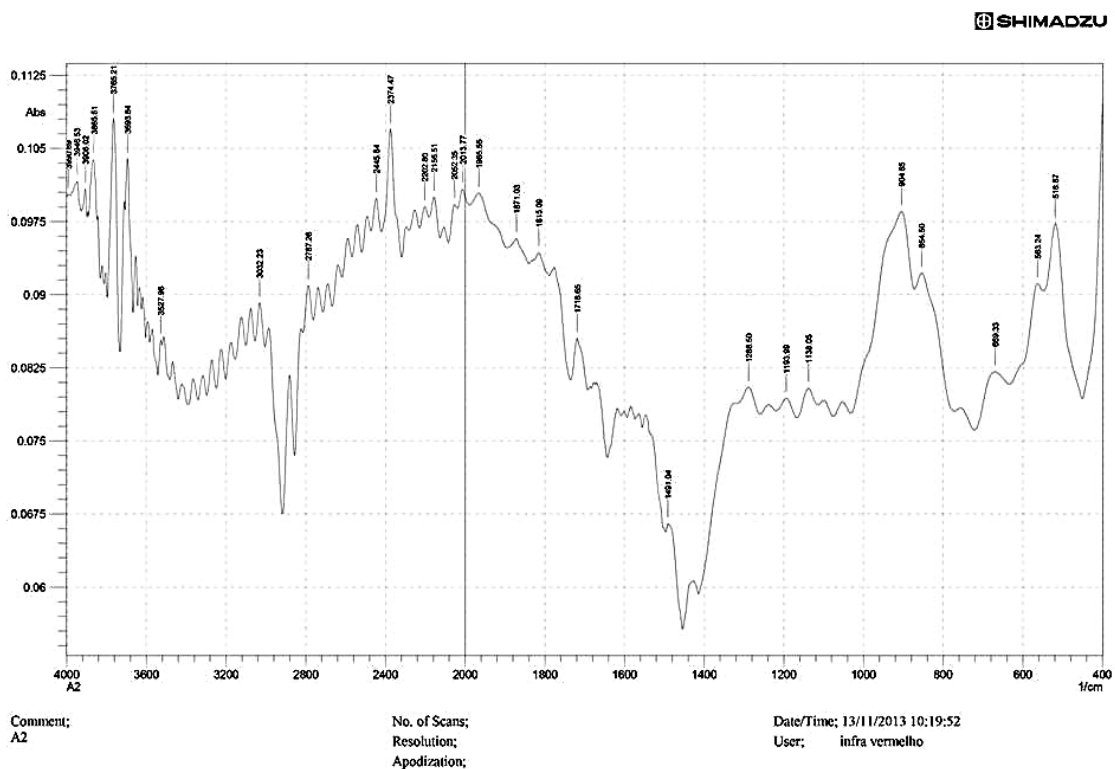


Figura 4.20 - Espectroscopia de Infravermelho para diamantes obtidos com 1,0% de carbonato de cálcio

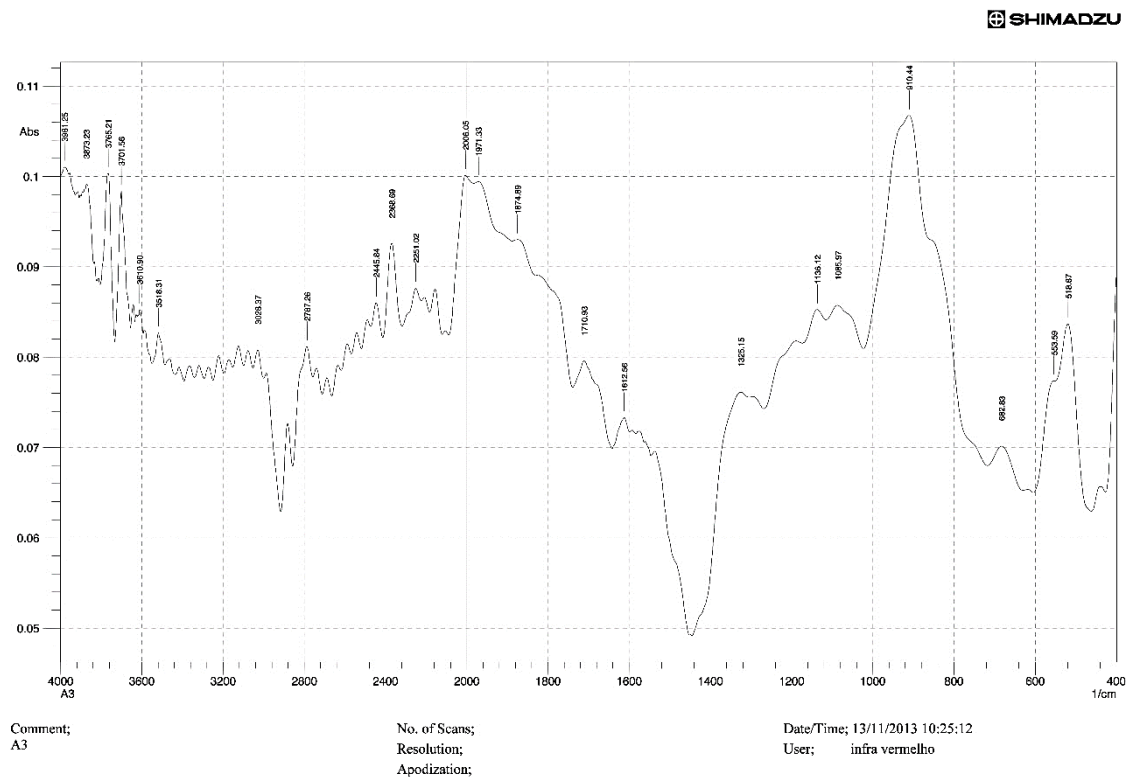


Figura 4.21 – Espectroscopia de Infravermelho para diamantes obtidos com 1,5% de carbonato de cálcio

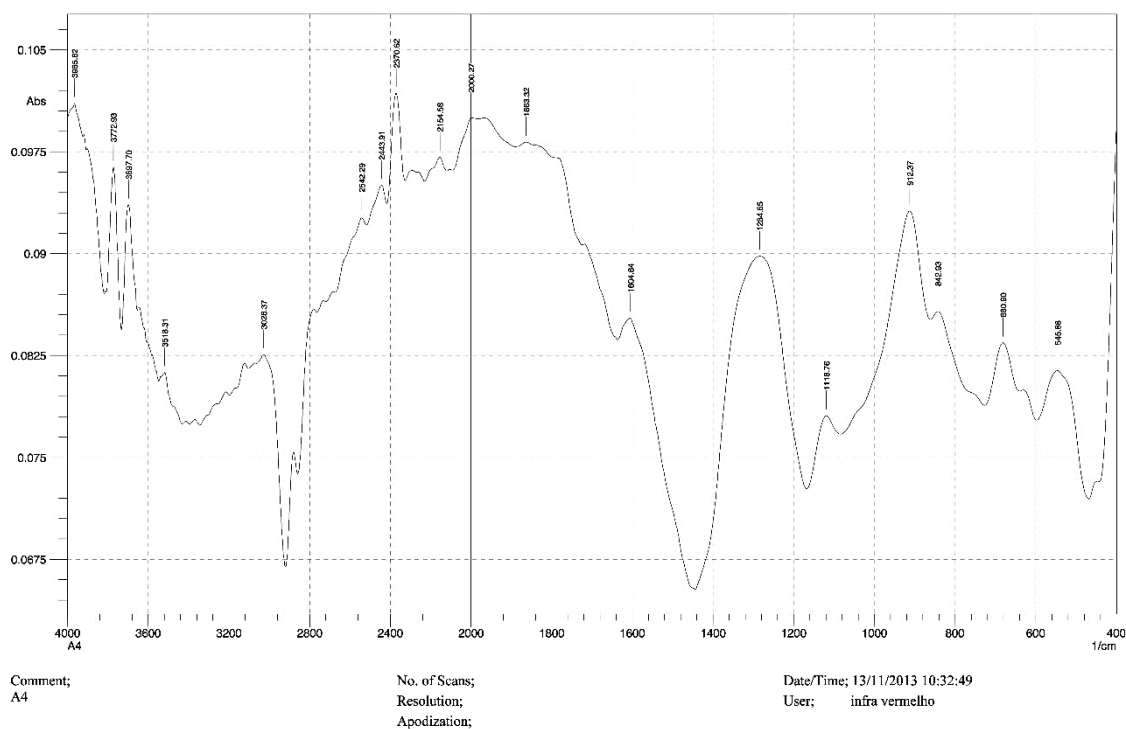


Figura 4.22 - Espectroscopia de Infravermelho para diamantes obtidos com 2,0% de carbonato de cálcio

Também foi encontrado nitrogênio nas amostras analisadas. Isto concorda com a literatura acadêmica já que o nitrogênio é a principal impureza química encontrada nos diamantes sintéticos ou naturais. (Robertson e colaboradores, 1934; Kaiser e Bond, 1959; Chrenko e colaboradores, 1977; Kaminsky e colaboradores, 2001; Breeding, 2009; Fedorova e colaboradores, 2013). Foram encontrados nitrogênio para todas as porcentagens de carbonato de cálcio. Conforme pode ser observado na revisão bibliográfica, existe uma classificação para os diamantes baseado na presença ou não da impureza nitrogênio. Considerando esta classificação, os diamantes analisados no presente trabalho são do tipo IaA, IaB e Ib, sendo considerado um tipo misto de diamante, que possuem altos índices de diferentes defeitos relacionados ao nitrogênio. (Collins, 1982; Kaminsky e colaboradores, 2001; Collins e colaboradores, 2003; Breeding, 2009; Howell e colaboradores, 2012)

As amostras analisadas também apresentam a impureza níquel. A presença desta impureza está relacionada a defeitos. (Larico e colaboradores ,

2004; Tsuruta e colaboradores, 2007 e Lawson & Kanda; 1993). As amostras analisadas neste trabalho demonstram muitos picos nesta região devido a um alto índice de defeitos (Woods e Collins 1983, Sellschop 1992; Mendelssohn e Milledge, 1995; Zaitsev, 2001; Breeding, 2009; Borges, 2009; Smith e colaboradores, 2014).

Desta maneira, os diamantes analisados no presente trabalho possuem altos índices de defeitos associados aos diferentes tipos de impurezas, o que concorda com o resultado de PHP e com a morfologia em análise nas micrografias que demonstraram uma grande quantidade de defeitos.

4.9 - Análise da Friabilidade

O comportamento dos cristais nos mais diversos tipos de aplicações é determinado por sua estrutura. A estrutura é causada pelo processo de crescimento do cristal e determina todas as características dos diamantes. Uma das maneiras de caracterizar os cristais de diamante é a determinação da friabilidade dos grãos. Pois ela é, conforme pode ser observado na revisão bibliográfica, a medida da resistência ao impacto dos grãos em determinadas condições. A determinação do índice de friabilidade está associado com a proporção de quebra das partículas.

Para a determinação da friabilidade foi escolhida a granulometria que apresentou maior produtividade, para os cristais sem adição e com adição de carbonato de cálcio foram escolhidos respectivamente o grupo 4 (150 a 212 μm) e o grupo 6 (250 a 300 μm). Conforme descrito no Capítulo 3, todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições de operação do equipamento. Cada teste teve a duração de 0,625 segundos correspondentes a 25 ciclos numa rotação de 2400 rpm ou 40 Hertz. Após cada teste os cristais foram recolhidos e novamente submetidos à separação granulométrica. Os resultados obtidos para a distribuição granulométrica dos cristais, para todos os tipos de mistura empregados, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Distribuição granulométrica após o teste de friabilidade para granulometria de 250 a 300 μm .

Grupo Granulométrico	Granulometria (μm)	Massa dos cristais (g)				
		A	A1	A2	A3	A4
1	300/250	-----	0,210	0,155	0,134	0,131
2	250/212	-----	0,079	0,097	0,092	0,093
3	212/180	-----	0,013	0,013	0,016	0,019
4	180/150	0,298	0,028	0,021	0,038	0,046
5	150/125	0,05	0,007	0,004	0,007	0,01
6	125/106	0,014	0,017	0,015	0,028	0,034
7	106/90	0,005	0,004	0,003	0,007	0,009
8	90/75	0,004	0,007	0,007	0,012	0,013
9	75/fundo	0,002	0,014	0,007	0,024	0,025

A análise da tabela evidencia a influência do carbonato de cálcio sobre o percentual de quebra dos cristais e conseqüentemente sobre sua friabilidade de maneira que o aumento do teor do carbonato de cálcio tende a aumentar a massa das granulometrias menores (125 μm /fundo). A Figura 4.23 expressa graficamente os resultados da tabela 4.2 para os cristais sem adição de carbonato de cálcio.

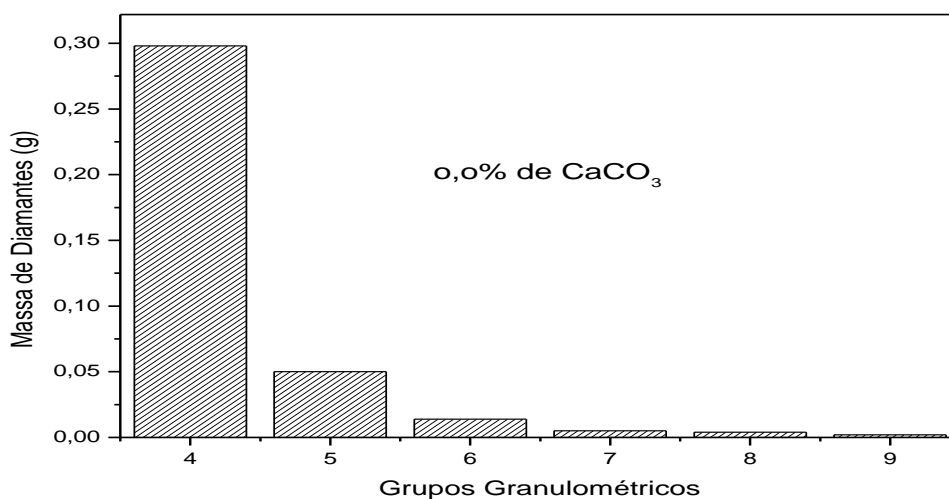


Figura 4.23 - Distribuição granulométrica para os cristais sem adição de carbonato de cálcio.

Nas Figuras 4.24 e 4.25 estão apresentados os resultados referentes à distribuição da granulometria 250 a 300 μm dos cristais para cada amostra obtida após o teste de friabilidade na forma gráfica para as adições de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 % carbonato de cálcio.

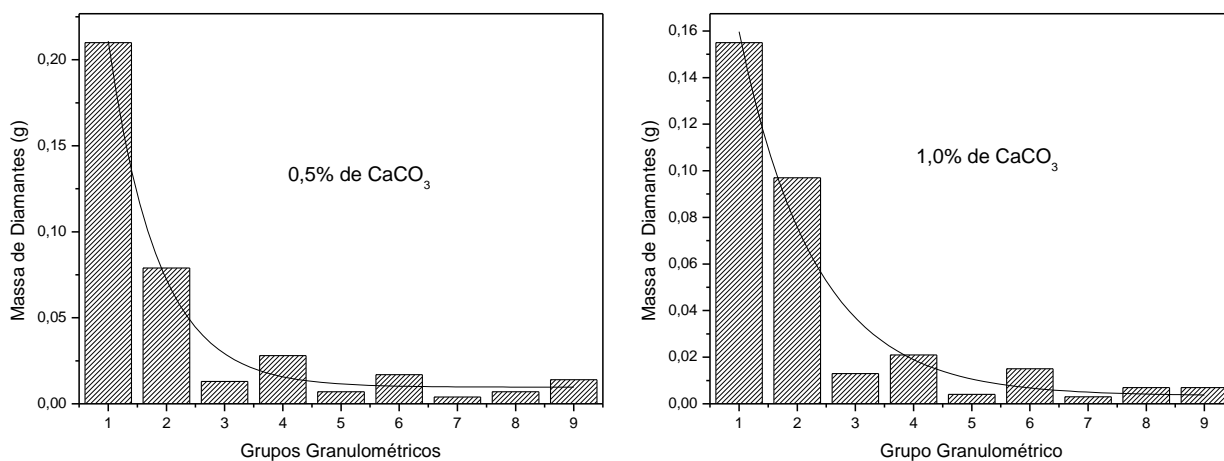


Figura 4.24 - Distribuição granulométrica para os cristais com as adições de 0,5 e 1,0% de carbonato de cálcio.

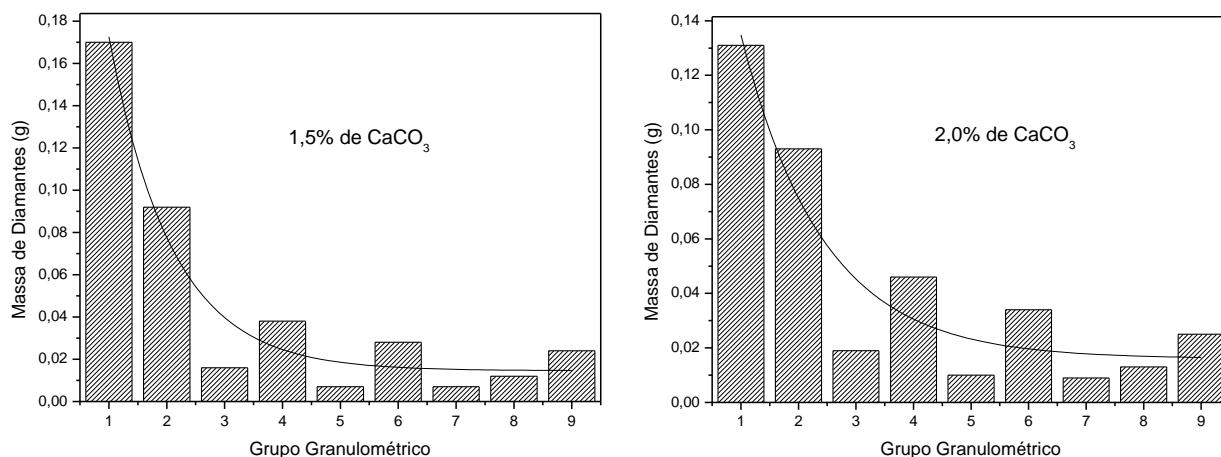


Figura 4.25 - Distribuição granulométrica para os cristais com as adições de 1,5 e 2,0% de carbonato de cálcio.

Conforme pode ser visto nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25, a presença de carbonato de cálcio altera a friabilidade dos cristais. Para uma melhor análise foi plotado o gráfico, mostrado na Figura 4.26, mostrando o percentual de quebra e na figura 4.27 está apresentado o gráfico mostrando o comportamento do índice de friabilidade.

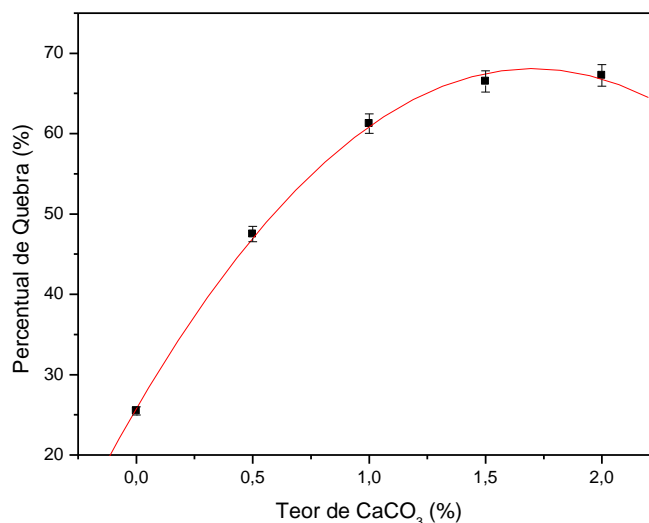


Figura 4.26 - Variação do percentual de quebra em função do teor de carbonato de cálcio.

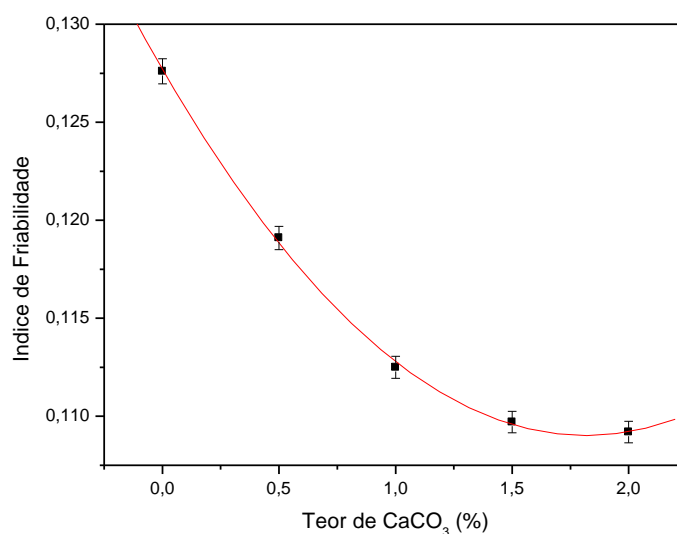


Figura 4.27 - Variação do índice de friabilidade em função do teor de carbonato de cálcio.

Os resultados mostraram coerência com a Tabela 4.2 e os gráficos plotados apresentados nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26. A medida que aumentou o teor carbonato de cálcio o percentual de quebra também aumentou, ou seja menos cristais de diamantes ficaram retidos na peneira de 250 μm .

Fazendo uma comparação entre as Figuras 4.26 e 4.27, nota-se que seus gráficos possuem comportamento contrário, enquanto o percentual de quebra sobe o índice de friabilidade decresce com o aumento do teor de carbonato de cálcio. Revelando o caráter friável dos seus cristais de diamantes.

Os cristais de diamantes com adição de 2,0% de carbonato de cálcio apresentaram o menor índice de friabilidade. Quanto menor o índice de friabilidade maior será a friabilidade do respectivo cristal, então pode-se afirmar que a maior friabilidade foi conseguida para a adição de 2,0% de carbonato de cálcio. O que é plausível devido este apresentar uma morfologia com maior irregularidade comparada com os outros teores adicionados e também são encontradas uma maior quantidade de defeitos em sua superfície. Mostrando que o carbonato de cálcio promove o aumento da velocidade de crescimento dos cristais, que está intimamente ligado ao aumento dos defeitos superficiais diminuindo assim sua resistência mecânica ao impacto.

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram as micrografias dos cristais de diamantes após o teste de friabilidade em dois grupos granulométricos: o grupo 1 compreendido entre a granulometria de 250 a 300 μm e o grupo 2 compreendido entre a granulometria 212 a 250 μm .

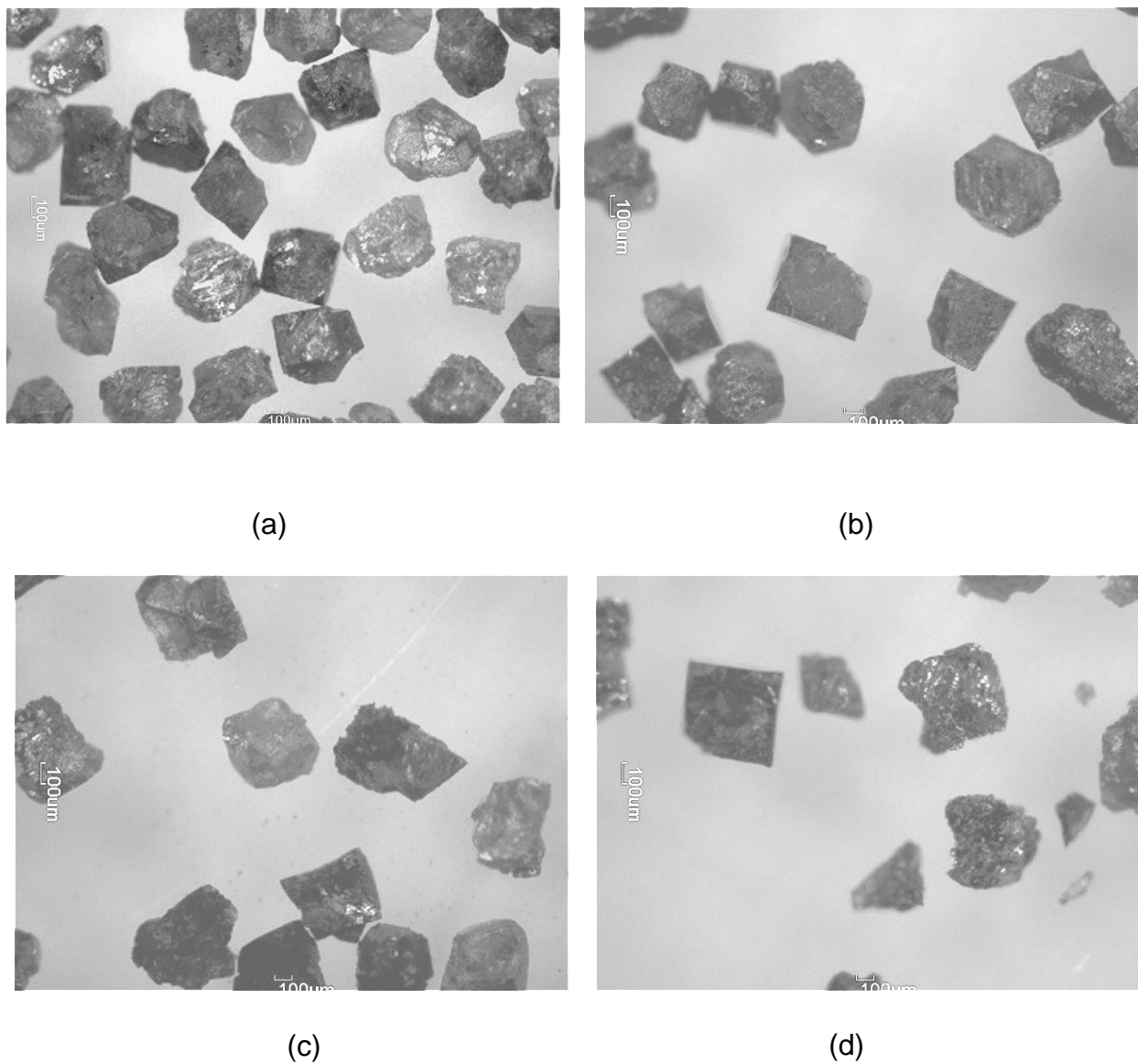


Figura 4.28 - Micrografia dos cristais após o teste de friabilidade do grupo granulométrico 1 (250 a 300 μm): para as adições (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 1,5%; e (d) 2,0% de carbonato de cálcio.

As micrografias mostradas na Figura 4.28, apresentam os cristais que não reduziram seu tamanho a ponto de passar pela peneira de 250 μm durante o

processo de separação granulométrica após o teste de friabilidade. Mas pode-se notar que alguns cristais sofreram com o impacto da esfera de moagem, estes se encontram circulados nas micrografias.

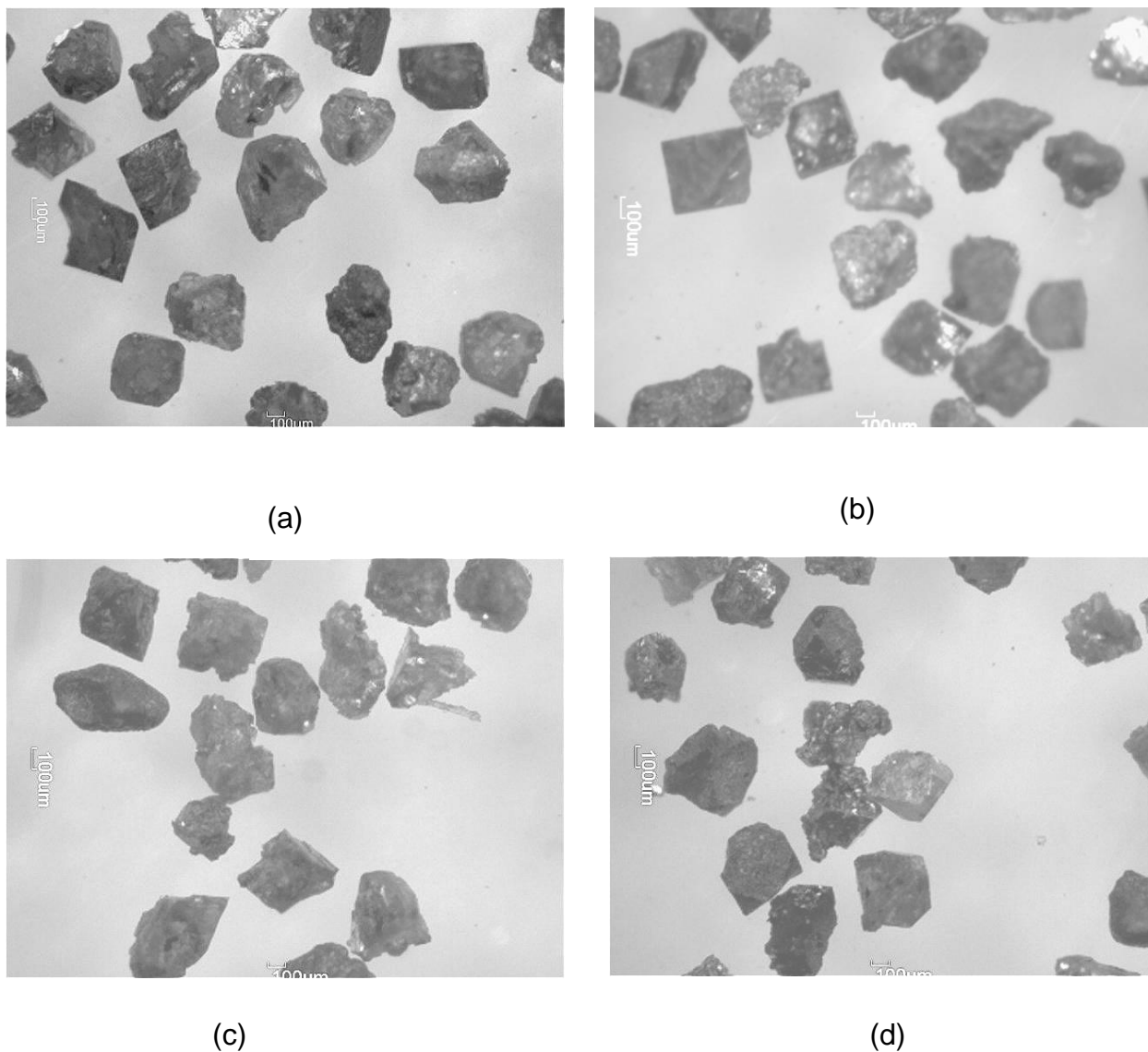


Figura 4.29 - Micrografia dos cristais após o teste de friabilidade do grupo granulométrico 2 (212 a 250 μm): para as adições (a) 0,5%; (b) 1,0%; (c) 1,5%; e (d) 2,0% de carbonato de cálcio.

As micrografias mostradas na Figura 4.2, apresentam os cristais que reduziram seu tamanho durante o teste de friabilidade pela cominuição sofrida através da esfera de moagem .

A adição de carbonato de cálcio, especialmente para o teor de 2,0%, proporcionou o caráter friável aos diamantes. Pois conforme aumentou o teor de carbonato de cálcio diminuiu o índice de friabilidade e aumentou a friabilidade. Este resultado concorda com as demais análises que mostraram diamantes com muitos defeitos e propensos a possuir uma característica friável.

Capítulo 5: Conclusão

Os estudos realizados e resultados obtidos na presente dissertação, relativos ao estudo do processo de obtenção de diamantes no sistema Ni-Mn-C com adição de carbonato de cálcio em condições de altas temperaturas e altas pressões permitiram que se concluísse que a presença do carbonato de cálcio na zona de reação tem grande influência na produtividade, granulometria, morfologia e friabilidade dos cristais.

A espectroscopia de infravermelho mostrou que os diamantes analisados possuem altos índices de defeitos e inclusões relacionados às suas impurezas concordando com as análises de PHP que indicam diamantes com muitos defeitos.

Através da análise da tensão estrutural e o PHP para os teores adicionados de carbonato de cálcio foi constatado que a medida que se adiciona carbonato de cálcio, os cristais apresentam mais irregularidades. O comportamento do PHP é contrário ao da tensão estrutural, pois a mesma está relacionada a falhas e defeitos na estrutura cristalina dos materiais carbonáceos.

Os resultados do PHP foram coerentes com a morfologia apresentada pelos cristais de diamantes através das micrografias, onde ficou evidente que o aumento do teor de carbonato de cálcio na mistura reativa eleva a quantidade de defeitos superficiais (a percentagem de 2,0% de carbonato de cálcio apresentou a maior quantidade de defeitos), assim como as maiores frações granulométricas dos cristais.

A maioria dos cristais apresenta morfologia variada do tipo resinóide com defeitos superficiais, entretanto uma parte significativa dos cristais com adições de carbonato de cálcio de 0,5 e 1,0% apresentam faces bem definidas, este comportamento é compatível com os resultados obtidos para o PHP, principalmente para a percentagem de 0,5% que apresenta um valor PHP um pouco acima de 50%.

Através das micrografias pode-se notar para o teor 0,5% de carbonato de cálcio que os cristais apresentam além da morfologia do tipo resinóide, a morfologia cúbica em maior quantidade que as demais adições e também apresenta em menor escala cristais cubo-octaédricos e octaédricos

possivelmente devido à transformação de fase da calcita em aragonita, que por sua vez, segundo a literatura (Shinobu Yamoka et al., 2002) provoca uma diminuição da pressão no interior da câmara de compressão.

Já para as percentagens de 1,0 a 2,0% de carbonato de cálcio os cristais apresentam, além dos cristais resinóides, somente a morfologia cúbica que é justificado pelo aumento da pressão em relação ao teor de 0,5% de carbonato cálcio sob temperatura constante, que elevou a taxa de crescimento das faces de modo que as faces octaédricas e cubo-octaédricas foram extintas produzindo cristais cúbicos e resinóides.

Com base nos resultados obtidos, em relação a produtividade apresentada pelos cristais obtidos sem adição de carbonato de cálcio, mostra que a presença do carbonato de cálcio eleva a energia de ativação da reação de transformação de grafite em diamante diminuindo a produtividade do processo de síntese. Fazendo que o rendimento caia aproximadamente 1 grama referente a percentagem carbonato de sódio que apresenta a maior produtividade (0,5% de carbonato de cálcio) e 5,6 gramas para a que apresenta a pior produtividade (1,5% de carbonato de cálcio).

A comparação entre a distribuição granulométrica para os cristais obtidos com e sem adição de carbonato de cálcio mostraram uma alteração na distribuição da granulometria, deslocando o pico de maior quantidade de cristais em direção às frações maiores provocado pela adição de carbonato de cálcio. Reforçando que a velocidade de crescimento dos cristais é influenciada pelo carbonato de cálcio.

A qualidade de um cristal de diamante depende da taxa de seu crescimento assim o surgimento de cristais com faces irregulares pode ser atribuído à altas taxas de crescimento que resultam em cristais com uma grande quantidade de inclusões, o que deteriora suas propriedades físico-mecânicas, diminuindo assim sua resistência mecânica ao impacto. Assim os cristais obtidos com adição de carbonato de cálcio se mostraram friáveis, principalmente para o teor de 2,0% de carbonato de cálcio. Já que à medida que aumentou o teor de carbonato de cálcio, diminuiu o índice de friabilidade, ou seja, aumentou a friabilidade e conseqüentemente elevou o percentual de quebra. Então a

presença do carbonato de cálcio na mistura faz produtividade cair, porém eleva a friabilidade dos cristais.

Com isto pode-se afirmar que estes cristais são apropriados para aplicações abrasivas, como polimento ou em retifica fina.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo-se em vista a abrangência do tema abordado no presente trabalho e também, considerando-se os resultados obtidos, para a continuidade do mesmo pode-se citar as seguintes sugestões:

- Avaliar a influência do carbonato de cálcio com outros parâmetros de pressão e temperatura;
- Analisar os diamantes pelas técnicas de fotoluminescência, fluorescência ao ultravioleta, catodoluminescência, espectroscopia micro-raman e ressonância paramagnética eletrônica, que permitem relacionar aos resultados de espectroscopia de infravermelho para analisar as impurezas e os tipos de impurezas presentes nos diamantes que causam cada tipo de defeito conduzindo a informações que podem entender o processo de síntese.
- Analisar a região de fratura dos aglomerados, e também os cristais anteriormente e posteriormente ao teste de friabilidade através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostram detalhes morfológicos impossíveis de serem vistos através da microscopia ótica;
- Estudar a influência do teor de carbonato de cálcio no mecanismo do processo de síntese;
- Analisar a influência do carbonato de cálcio em outros tempos de síntese;
- Avaliar a friabilidade dos cristais de diamantes em outras condições de trabalho;

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, Adriana Meireles Macedo (2001) Análise computacional e experimental do aquecimento da célula reativa para síntese de diamantes usando as camadas alternadas do grafite e metal solvente. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Abreu, S. F. (1973) Recursos Minerais do Brasil. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

Appleyard, C. M., Viljoen, K. S., Dobbe, R. (2004) A study of eclogitic diamonds and their inclusions from the finsch kimberlite pipe, South Africa. *Lethos* 77, 317-332.

Azevedo, M. G.; Potemkin, A. A.; Skury, A. L. D.; Faria Jr, R. N. de A. (2001) The high temperature-high pressure sintering of diamond – Cu-Si-B composite. *Diamond and Related Materials*. V.10. 1607-1611.

Babich, Y. V., Feigilson, B. N., Yelisseyev, A. P. (2004) Nitrogen aggregation and linear growth rate in HTHP synthetic diamonds. *Diamond and Related Materials*. 13, 1802-1806.

Bailey, M. W. Hedges, L. K. (1995) Crystal Morphology Identification of Diamond and CBN. *Industrial Diamond Review*, v.1, p. 11-14.

Banas, A., Strand P., Simens, K. e Stachel, T. (2008) Diamond Characteristics from two distinct kimberlite types of the Churchill Diamond Project, Nunavet, Canada. 9th Internacional Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, Extended Abstract N^o 9IKC-A-00137:1-3.

Barbosa, Luiz Cláudio de Almeida (2004) Introdução à química orgânica. Pearson Prentice Hall, São Paulo.

Bessler, Karl E.; Rodrigues, Laécio C..(2008) Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita. Quím. Nova, São Paulo , v. 31, n. 1, p. 178-180 .

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

Bíblia Sagrada.(2011) Português. Almeida Corrigida e Revisada Fiel.

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

Borges, Marcos Paulo Alencar de Carvalho (2009). Mineralogia dos Diamantes da Terra Indígena Roosevelt – RO. Universidade de Brasília. Instituto de Geociências. Dissertação de Mestrado.

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

Boyd, S. R., Matthey, D. P. Pillinger, C. T., Milledge, H. J., Mendelsohn, M., Seal, M. (1987) Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones. Earth and Planetary Science Letters, 86, 341-353.

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

Breeding, C. M., Shigley, E. (2009) The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. Gems & Gemology. V. 45. 96-111.

Bundy, F. P., Hall, H. J., Strong, H. M., Wentorf, R. H. (1955) Man – Made diamonds. *Nature*, 176, p. 338 – 391.

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

Bundy, F. P. (1996) The pressure – temperature phase and reaction diagram for carbon. *Mat. Res. Symp. Proc.*, v. 383, p. 3-5.

Burns, R.C. (1999) *Science and Technology of New Diamond*. KTK. Scientific Publishers, Tokyo.

Callister, W. C. (2012) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 7º ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora, LTC.

Cambridge Crystallographic Data Centre. (2014) Disponível em: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> Acessado em: junho de 2014.

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

Chagas Filho, Walter (2005) *Efeitos da Adição de Zinco na Mistura Reativa Utilizada na Síntese de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. UENF).

Chaves, Mário Luiz de Sá Carneiro. (2003) *Diamante: a pedra, a gema, a lenda*. Oficina dos Textos, São Paulo.

Chrenko, R. M. Tuft R. E., Strong, H. M. (1977) Transformation of the state of Nitrogen in Diamond. *Nature*, 270: 141-144.

Collins A.T. (1982) Colour centres in diamond. *Journal of Gemmology*, V. 18, No. 1, pp. 37–75.

Collins, A. T. (2003) The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 12, 1976-1983.

Collins, A. T.; Kanda, H.; Isoya, J.; Ammerlaan, C. A. J.; Van Wyk, J. A. (1998). "Correlation between optical absorption and EPR in high-pressure diamond grown from a nickel solvent catalyst". *Diamond and Related Materials* 7 (2–5): 333.

Cannon, P., Colin, E. T. (1965) In GM Schwab (Ed) *Reactivity of Solids*, 362p.

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

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

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

Del Rey, Mario (2009). *Tudo sobre diamantes*. Disal Editora. Barueri, São Paulo.

Delyanin, B., Simic, D., Zaitsev, A., Chapman, J., Dobrinets, I., Widemann, A., Del Re, N., Middleton, T., Delyamin, E., De Stefano, Andrea (2008) Characterization of pink diamonds of different origin: Natural (Argyle, non-Argyle), irradiated and annealed, treated with multi-process, coated and synthetic. *Diamond and Related Materials*. 17, 1169-1178.

De Stefano, A., Kopylova, M. G., Cartigny, P., Afanasiev, V. (2009) Diamonds and Eclogites of the Jerico kimberlite (Northern Canada). *Contrib. Mineral. Petrol.* (spengerLink)

Donnelly, C. L., Stachel, T., Creighton, S., Muchlenbachs, Karlis, Whiteford, Sean (2007) Diamonds and their mineral inclusions from the A 154 South pipe, Diavik Diamond Mine, Northwest territories, Canada. *Lithos* 98, 160-176.

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

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

Ergun, S. (1976) X-ray studies of carbon. *Chemistry and Physics of Carbon*, n. 3, p. 211.

Faculty of Natural Sciences. (2014) Disponível em: <https://www.ttk.bme.hu/> Acessado em: junho de 2014.

Fedorova, E. N., Lognova, A. M., Luk'Yanova, L. I., Sobolev, N. V. (2013) Typomorphic Characteristics of Ural Diamonds (From FTIR spectroscopy data). *Russian Geology and Geophysics*. V. 54, p. 1458 – 1470.

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

Ferreira, D. F. G. de C., Skury, A. L. D., Azevedo, M. G. (2013) *Estudo do Processo de Síntese de Diamantes via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C dopado com Carbonato de Cálcio*. XIII Mostra de Pós-Graduação da UENF. Campos dos Goytacazes.

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

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

Gaubas, E., Ceponis, T., Jasuinas, A., kalendra, V., Pavlov, J. Kazuchits, N., Naumchiky, E., Rusetsky, M. (2014) Lateral scan profiles of the recombination parameters correlated with distribution of grown-in impurities in HPHT diamond. *Diamond and Related Materials*. V. 47, 15-26.

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

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

Howell, D., O`Neill, C. J., Grant, K. J., Griffin, W. L., Pearson, N. J., O`Reilly, S. Y. (2012) μ – FTIR mapping: Distribution of Impurities in Diferent Types of Diamond Growth. *Diamond & Related Materials*. V. 29, p. 29-36.

Hunt, L. Stachel, T., McCandless, T. E. (2008) Diamonds from the Rinard Kimberlits Quebec. 9th International Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, Extended Abstract N°9IKC-A-00185:1-3.

Iakoubovskii, K. (2004). "Ni-vacancy defect in diamond detected by electron spin resonance". *Physical Review B* 70 (20)

Iakoubovskii, K.; Adriaenssens, G. J. (2002). "Optical characterization of natural Argyle diamonds". *Diamond and Related Materials* 11: 125.

Iakoubovskii, K.; Davies, G. (2004). "Vibronic effects in the 1.4-eV optical center in diamond". *Physical Review B* 70

Isoya, J.; Kanda, H.; Norris, J.; Tang, J.; Bowman, M. (1990). "Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamond: Site and spin multiplicity". *Physical Review B* 41 (7): 3905.

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

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

Jin, W., Li, S., Huang, P., N., Shi, J. (2003) Fabrication of La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.203} Mesoporous Membranes on Porous Supports from Polymeric Precursors. *Journal of Membrane Science*, v. 170, n.1, pp. 9 – 12.

Kaiser, W. e Bond, W. L. (1959) Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond *Physical Review*, 857 – 863.

Kaminsky, F. V., Khachatryan, G. K. (2001). Characteristics of Nitrogen and Other Impurity in Diamond as revealed by infrared absorption data. *Can Mineral.* 1735-1745.

Kaminsky, F. V., Khachatryan, G. K. (2004) The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in Diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth. *Lithos* 77, 255-271.

Kaminsky, F. V., Khachatryan, G. K., Andrezza, P., Araujo, D. P., Griffin, W. L. (2008) Super-deep Diamonds from Kimberlitos in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. 9th Internacional Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, Extended Abstract N°9IKC-A-00005:1-3.

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

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

Kindlein, W. J., Casanova, C. A. M., Thum, R. L. & Jornada, J. A. H., (1995). Calibração de temperatura sob alta pressão em câmara para síntese de materiais superduros, Anais do 12º CBCIMAT, Águas de Lindóia – SP.

Kiflawi, I., Kanda, H. Fisher, D., Lawson, S. C. (1997) The aggregation of nitrogen and the formation of A centers in Diamonds. *Diamonds and Related Materials*. 6, 1643-1649.

Kolomeyskaia, M. F., (1967). Os diamantes naturais e sintéticos na indústria. Moscou, 275.

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

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

Kupriyanov, I. N., Palyanov, Yu. N., Kalinin, A. A., Sokol, A. G., Khokhyakov, A. F., Geesev, V. A. (2008) The effect of HPHT treatments on the spectroscopic features of type IIb synthetic diamonds. *Diamond and Related Materials* 17, 1203-1206.

Lamerlson, J. H. (1995) Methods for forming artificial diamond. US Patent 5462772, 15p.

Larico, R.; Justo, J. F.; Machado, W. V. M.; Assali, L. V. C. (2009). "Electronic properties and hyperfine fields of nickel-related complexes in diamond". *Phys. Rev. B* 79: 115202.

Larico, R., Assali, L. V. C., Machado, W. V. M., Justo, J. F. (2004) Nickel impurities in Diamond: a FP-LAPW investigation. *Computational Material Science* 30, 62-66.

Lawson, S. C.; Kanda, H. (1993) Nickel in diamond: an annealing study. *Diamond and Related Materials*, 2, 130-135.

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

Leipunsky, D. I., (1939). Sobre os diamantes artificiais., *Uspekhi khimii*, vol.8, nº10, pp. 1595-1934.

Lima, Denille Brito de (2012). *Variações do Grafeno: Uma abordagem Ab – initio de Novas Estruturas Bidimensions* ed. rev. São Paulo.

Liu, X. B., Ma, M. A., Zhang, Z. F., Zhao, M., Guo, W., Hu, M. H., Huang, G. F., Jia, X. P. (2011) Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe-Ni-C and Fe-C systems. *Diamond and Related Materials* 20, 468-474.

Maciel, Valeska Secchin (2008) *Estudo da Cinética do Processo de Nucleação e Crescimento de diamante no Sistema Ni-Mn-C*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

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

Marcelino, Carlos Henrique Mendes (2011) *Aplicação de processo oxidativo catalítico na purificação de diamantes*. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Medeiros, G. D. S. (2005) *Influência da Impregnação da Mistura com Diluentes sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes Via Altas Pressões e Altas Temperaturas no Sistema Ni-Mn-C*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense- UENF.

Meihua, H., Ning, B., Shangsheng, L., Taichao, S., Qiang, H., Xiaopeng, J., Hongan, M. (2014) *Studies on synthesis and growth mechanism of high quality sheet cubic*

Diamond crystals under high pressure and high temperature conditions. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. V. 48. 61-64.

Mendelssohn, M. J., Milledge, H. J. (1995) Geologically significant Information from routine analysis of the mid – infrared spectra of Diamonds. *Int. Geol. Ver.* 37: 95-100.

Mendonça, Frederico Augusto Crespo Nogueira (2004) Influência do arranjo da mistura reativa sobre a qualidade do pó de diamante obtidos no sistema Ni-Mn-C. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Nadolinny, V. A.; Yelisseyev, A. P.; Baker, J. M.; Newton, M. E.; Twitchen, D. J.; Lawson, S. C.; Yuryeva, O. P.; Feigelson, B. N. (1999). "A study of ^{13}C hyperfine structure in the EPR of nickel-nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties". *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (38): 7357.

Nascimento, E. M. do; Skury, A. L. D. (2010) Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C dopado com Carbonato de Cálcio. In: Simpósio da Matéria, *Revista Matéria*, v.1. 98-99.

Nascimento, E. M. do; Skury, A. L. D. (2010) Influência da Adição do Carbonato de Cálcio sobre as Alterações dos Parâmetros Estruturais do Grafite no Processo de Síntese de Diamante no Sistema Ni-Mn-C. In: Simpósio da Matéria, *Revista Matéria*, v.1. 90-90.

Nascimento, E. M. do; Rodrigues, Q. F. S. F.; Skury, A. L. D. (2010) Obtenção de Diamantes no Sistema Ni-Mn-C dopado com Carbonato de Cálcio. In: 19 CEBECiMat, Campos dos Jordão, v.1. 2358-2365.

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

Niedblaska, A. (1990 a) Investigation of the Process of Diamond Formation. High Pressure Research. International Journal, n. 5, p. 708.

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

Niktein, Ya. I. (1984) Tecnologia Da Obtenção E Controle Da Qualidade Dos Pós De Diamante. Ed. Navkova Dumka, Kiev, P 262.

Novikov N. V., Prikhna A. M., Sulthenko A. A. e Borimskij A. I. (1979) The Development of the technology of the synthesis of extrahard materials at high static pressure, Sverkh Mater.

Novikov, N.V. and Shulzhenko A.A. (1990) In Science and Technology of New Diamond. Edited by S. Saito, O. Fukunaga, and M. Yoshikawa (KYK Sci/Terra Sci., Tokyo). p. 239-243.

Novikov, N. V., Ivakhnenko, S. A. and Katsay, M. Ya. (1991) Kinetics on diamond crystals growth at high static pressure. New Diamond Science and Technology. p. 71-81.

Nunes, Elisa do Nascimento (2003) Estudo do Processo de Recristalização do Grafite e sua Relação com a Síntese de Diamantes no Sistema Ni-Mn- C. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) UENF.

Oliveira Junior, Myriano Henriques de. (2009) Propriedades Ópticas, Mecânicas e Estruturais de Filmes de Carbono Amorfo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Oliveira, Simone Souto da Silva. (2010) Obtenção de Diamantes no sistema Ni-Mn-C Dopados com Zinco via Aplicação de Altas Pressões e Altas Temperaturas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Oliveira, E.V. (2007) Efeito do Carbonato de Cálcio sobre a produtividade do processo de síntese de diamante em altas pressões e altas temperaturas do sistema no sistema Ni-Mn-C. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF. Campos dos Goytacazes.

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

Padrões JCPDS (1995). CD-ROM

Palatnik, L. S., Gladkikh, L. I. (1972) Mechanism of Structural Transformation in Carbon-Metal System. *Sov Physic-Doklady*. V.16, n.9, 763p.

Pavel, E., Baluta, G., Giurgiu, C. Ilie, G., Barb, D. Et Al. (1993) *Diamond And Related Materials* 2. P 500.

Petrosian (1962) Ferramentas diamantadas. Moscou, pp 260.

Pires, Rafael Fernando (2009) Magneto- transporte e magnetização em sistemas de carbon; filmes de diamante CVD dopados com boro e grafite HOPE implantado com Na. Dissertação de Mestrado. UFRGS.

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

Queenbee Diamond Industrial CO LTD. <http://queenbeediamond.com.cn>. Acessado em: 31/05/2013.

Ramallho, Débora da Silva (2007) Influência do tempo de síntese sobre a friabilidade dos cristais produzidos no Sistema Ni-Mn-C. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Rocha, Wellington Cunha (2009) Estudo da Friabilidade dos Cristais de Diamante Obtidos no Sistema Ni-Mn-C dopados com Zn. Trabalho de Conclusão de Curso.

(Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro.

Robertson, R., Fox, J. I., Martins, A. E. (1934). Two Types of diamond. *Phyl. Trans. Royal St. London. A* 232, p. 463-538.

Rocha, W. C. (2009) Estudo da friabilidade dos cristais de diamante obtidos no Sistema Ni-Mn-C dopados com Zn. Monografia. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Rodrigues, Quésia de Freitas Silva Fonseca. (2011) Estudo do Processo de Síntese de Diamantes Utilizando o Sistema Ni-Mn-C com Adição de Ferro. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Ropp, Richard C. (2013) *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier B. V.

Ruff, O. (1917) “Über de Bildung Von Diamantes”. *Z. Anorg. Chem.*, 6, BD9, n.2, pp73-104.

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

Shipkov, N.N et al. *Grafite Recristalizado Ed Metalurgia*. Moscou, 1979. 184p.

Sonin, V. M., et al. (1988) Temperatura mínima de síntese do diamante nos sistemas metal carbono. *Izvestia na URSS. Ser Neoganitcheskie Materialy*. V. 24, n. 5, p. 743-746.

Spain, I. L., Paauwe, J.(1977) *High Pressure Technology: Application and Process*. Ed. Marcel Dekker Inc. New York and Basel, v. 2, p. 125 – 433.

Strong, H.M. (1963) Catalytic Effects in the Transformation of Graphite to Diamond. *Journal Chem. Phys.* V. 39, 2057p.

Strong, H. M., Hanneman, R. E. (1967) Crystallization of Diamond and Graphite. *Journal Chem. Phys.*, V. 46, n. 9, p. 3668 – 3676.

Sellschop, J. P. F., Connell, S. H., Przybylowicz, Miyer, H. O. A., Hart, R. J., Milledge, J. (1993) Comparison of proton and electron microbeam studies of mineral inclusions in diamond. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 144-150.

Sellschop, J. P. F. (1992) Nuclear Probes in the Study of Diamonds. In: *The Properties of Natural and Synthetic Diamonds*. (ed. J. E. Field) 710 p.

Sharma, N.; Shaju, K. M.; Subba Rao, G. V. e Chowdari, B. V. R. (2000) Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, n.4, p.947.

Sidéris Junior, Apóstolos Jean (2007) Obtenção de diamantes em condições de altas pressões e temperaturas utilizando ligas de Mg-Ni como catalisador-solvente. *Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais*. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Silotti, J. M. (2010) Avaliação do desempenho dos cristais de diamante em testes de friabilidade. *Monografia*. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Smith, E. M., Kopylova, M. G., Frezzotti, M. L., Afanasiev, V. P. (2014) N-rich fluid inclusions in octahedrally-grown Diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 393, 39-48.

Smith, R. N. (1990) *User's Guide to Industrial Diamonds*.

Sninobu Yamoka, M.D. Shaji Kumar, Hisão Kanda, Minoru Akaishi. (2002) Formation de diamond from CaCO_3 in a reduced C-O-H fluid at HP-HT. *Diamond and Related Materials*. V.11, p. 1496-1505.

Skury, A. L. D.; Bobrovnitchii, G. S.; Monteiro, S. N.(2006) A parametric relationship for synthesized diamond powder. *Diamond and Related Materials*. V.15, n.1. 61-66.

Skury, A. L. D., Bobrovnitchii, G. S., Monteiro, S. N, Mendonça, F. A. C. N. (2003) Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a synthetic process. *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*. V.21, p. 155-158.

Skury, A. L. D. et al. (2002) The role of the 'graphitization degree' on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, n. 12, p. 1999-2002.

Skury, A. L. D. (2001) Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para sua produção a partir de grafites nacionais no sistema Ni-Mn-C. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Campos dos Goytacazes.

Sitnikova, E. S., Shatsky, V. S. (2009) New FTIR spectroscopy data on the médium of Diamond crystallization in metamorphic rocks of the kokchetav Massif. *Russian Geology and Geophysics*. 50, 842-849.

Spinnewyn, J., Lebout, R., Lorent, R. (2002) Numerical Simulation of the diamond grit friability tester. *Diamond Tooling Proceedings of the Euro PM 2002 Conference*, Lausanne.

Sumiya, H. (2014) HPHT synthesis of large, High-quality, single Crystal Diamonds. *Comprehensive Hard Materials*. V. 3. 195-215.

Sung, CHien-Min, Tai, Ming-Fong (1996) Reactivities of Transitin Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis Under High Pressure. *Int I. of Refractory Metals e Hard Materials*. V.15. 237-256.

Sutherland G.B.B.M., Blackwell D.E., Simeral W.G. (1954) The problem of two types of diamond. *Nature*, Vol. 174, No. 4437, pp. 901–904.

Tavares, Michelli Mendes (2004) Avaliação da Influência da Alta Pressão e Alta Temperatura sobre os Parâmetros Estruturais de um Grafite Natural. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro

Taylor, W. R., Canil, D., Milledge, J. (1996) Kinetics of Ib to Ia a nitrogen aggregation in diamond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V.60, 4725-4733.

Tsuruta, Kenji; Emoto, Satoshi; Totsuji, Chieko, Totsuji, Hiroo. (2007) Nickel-related defect. I Diamond: A tight-binding molecular-dynamics study. *Computational Materials Science*, 38, 873-882.

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

Ulrich, R. O. (1930) Study on Growth Grains of Diamond with High Quality under HPHT. *Science Bulletin*, n.7, p. 21 – 35.

Vereschagin, L. F., Yakovlev, E. N., Buchnev, L. M. (1977) Conditions for the thermodynamic-equilibrium of diamond with carbon materials. *High Temperature and High Pressure*, n. 15, p. 268 – 272.

Vianna, S. V. (2001) Estudo da Influência da variação dos Parametros Eletricos sobre a Produtividade do Processo de Síntese de Diamantes em Pó. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes, 102 p.

Vilela, Humberto César Chagas (2007) Estudo do Processo de Obtenção de Nanocompósitos Via Sinterização em Altas Pressões e Altas Temperaturas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). UENF.

Wang, X., Bao, X., Zhang, Y. L., Li, F. Y., Yu, R. C., Jin, C. Q. (2003) High pressure effect on structural and electrical properties of glassy carbon. *Journal of Applied Physics*, v. 93, n.4, p. 1991-1994.

Wentorf, R.H. (1965) *Advances In Chemical Physics Iv*. Interscience. Diamond Synthesis. New York, p. 365,.

Wilks, E. M., Wilks, J. (1987) Some Mechanical properties of brown and type II diamonds. *Wear*, 161-184.

Woods, G. S., Collins, A. T. (1983) Infrared Absorption Spectra of Hydrogens Complex in type I diamonds. *J. Phys. Chem. Solids*. V. 44 – p.471-475.

Zaitsev A.M. (2001) *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. Springer-Verlag, Berlin.

Zhang, Bin (2014) Structural and mechanical properties of H6-carbon. *Computational Materials Science*. V. 82. P. 540 – 543.