

Efeito da adição de zinco sobre o rendimento do processo de síntese de diamantes em condições de altas pressões e altas temperaturas

Ana Lucia Diegues Skury, Giselle Damasceno Simão Medeiros,
Guerold S. Bobrovnitchii, Sergio Neves Monteiro

Setor de Materiais Superduros – LAMAV/CCT/UENF
Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 21941-972
e-mail: lucia@uenf.br, giselledsm@uenf.br, guerold@uenf.br, Sergio.neves@ig.com.br

RESUMO

No presente estudo foi introduzido zinco na mistura reativa composta por Ni-Mn e grafite. O objetivo da impregnação da mistura com zinco foi tentar controlar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante. Os resultados obtidos mostraram que a adição de zinco promove um significativo aumento na produtividade dos cristais, em torno de 40%, permitindo ainda a obtenção de cristais com alta friabilidade.

Palavras chaves: Diamante, nucleação, crescimento de cristais.

Zinc addition effect in diamond yield process in high pressure high temperature conditions

ABSTRACT

In the present work zinc was introduced in the reactive mixture composed by Ni-Mn and graphite. The main objective of the zinc impregnation was to control the diamond nucleation process and crystal growth of particles. The results indicated that the zinc addition promotes a significant diamond yield by synthesis cycle, around 40%. Additionally, the diamond powder obtained has a high friability.

Keywords: Diamond, nucleation, diamond growth

1 INTRODUÇÃO

Geralmente, o pó de diamante sintético é produzido a partir de grafite em presença de metais solventes/catalisadores em altas pressões e altas temperaturas (APAT). Um grande número de pesquisas sobre nucleação e crescimento dos diamantes tem sido reportada na literatura [1-4]. No campo da síntese industrial dos diamantes o estudo dos catalisadores/solventes tem relevante papel. Cada tipo de catalisador/solvente apresenta propriedades distintas.

Diferentes catalisadores/solventes, os quais influenciam diretamente sobre o processo de formação dos diamantes, sobre a morfologia e sobre as propriedades mecânicas e físicas dos cristais, têm sido amplamente empregados na síntese industrial dos diamantes [4]. Por outro lado, sabe-se que a adição de pequenas quantidades de dopantes nos catalisadores pode resultar na variação das características do catalisador [1]. Desta forma pode-se dizer que a categoria dos catalisadores aplicados na produção industrial de diamantes pode ser ampliada.

O zinco é um metal com estrutura hexagonal compacta. Possui baixo ponto de fusão e boa fusibilidade. Segundo dados reportados na literatura [5], o zinco pode atuar como controlador do processo de nucleação e crescimento dos diamantes. Embora tenha sido confirmada a formação dos diamantes em presença de zinco, o mecanismo de formação usando este catalisador/solvente permanece ainda em discussão.

No presente trabalho, pequenas quantidades de zinco foram adicionadas à mistura reativa constituída por grafite e liga Ni₄₀Mn₆₀ (% em massa) com objetivo de avaliar sua influência sobre o processo de nucleação e crescimento dos cristais de diamante.

2 METODOLOGIA

O pó de diamante utilizado no presente estudo foi sintetizado em uma prensa de 2500 toneladas de força equipada com dispositivo de alta pressão do tipo bigorna com concavidade central. Os parâmetros do processo foram 4,7GPa e 1300°C. Grafite marca Unimetal 100, foi utilizado como fonte de carbono, a liga Ni₄₀Mn₆₀ (% em massa) foi utilizada como catalisador/solvente e Zinco metálico, marca Vetec, foi utilizado como elemento impregnador da mistura. A quantidade de zinco introduzida na mistura variou de 0 a 10% em massa. Os teores de zinco foram escolhidos a partir de dados publicados na literatura [5], relativos à interação do zinco com o carbono em condições de altas pressões, onde é mencionado que o limite de solubilidade do zinco no carbono é de 10%.

A proporção da mistura entre grafite e da liga foi de 1:1. Após o processo de mistura dos pós por cerca de 1h foi feita a compactação e transferência da mistura para o interior da cápsula deformável. Na Figura 1 está apresentado o esquema de montagem da célula de reação.

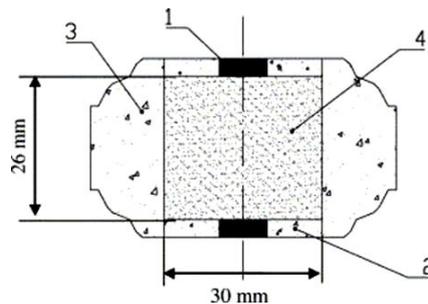


Figura 1: Seção longitudinal da célula de reação. (1) Aquecedor de grafite; (2) tampa de calcita; (3) cápsula deformável; (4) mistura reativa.

A calibração da pressão foi realizada em temperatura ambiente, utilizando sensores de bismuto (transição I-II em 2,55 GPa) e de PbSe (em 4,3GPa). Como a pressão no interior da câmara de alta pressão pode variar devido à diversos fatores, o valor real da pressão pode diferir do valor observado em cerca de 5%.

A temperatura foi calibrada utilizando-se um termopar de cromel-alumel do tipo k diametralmente inserido no centro da célula de reação. Fez-se então uma correlação entre o valor da corrente elétrica e o valor temperatura medido pelo termopar. O efeito da pressão sobre a f.e.m do termopar não foi levado em consideração para a construção das curvas de calibração. Cada ciclo de síntese teve a duração de 10 minutos. Após o processo de síntese um aglomerado composto por diamantes, grafite não transformado e outros compostos foi formado no interior da célula de reação. Os cristais de diamante foram extraídos do aglomerado através de processo de purificação.

Após o processo de purificação de cada aglomerado, os cristais foram pesados e posteriormente analisados. O hábito dos cristais foi avaliado em um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JSM 6460, operando a 20kV. Após as análises da morfologia os cristais foram separados por granulometria com auxílio de peneiras padronizadas.

O efeito da adição do coque foi avaliado em termos da produtividade do processo, ou seja, a quantidade de diamantes produzidos por ciclo de síntese em função da concentração de zinco na mistura reativa.

Também foi determinada a friabilidade dos cristais. Para este fim foi utilizado um frietester da FRIETESTER 1, fornecido pela empresa Composite Complex sediada em Kiev. Para a realização dos ensaios são pesados 2 quilates de diamantes e colocados no recipiente apropriado que por sua vez é instalado no frietester. Após a realização de cada ensaio deve ser determinado o índice “C” (crush index). De acordo com dados reportados na literatura [6], o índice “C” é definido como a razão entre o número de partículas existentes antes do teste e o número de partículas em uma determinada granulometria após o ensaio.

No presente trabalho, por questões de ordem prática, o índice “C” será determinado de forma comparativa. Isto foi motivado pelo fato de que o equipamento utilizado está sendo modernizado e, portanto, não está em plenas condições de funcionamento. Desta forma, “C” foi determinado como a razão entre a massa inicial dos cristais em uma dada granulometria, a qual será tomada como padrão, e a massa dos cristais quebrados após o ensaio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência da Adição de Zinco Sobre o Processo de Nucleação

Na Figura 2 estão apresentados os cortes transversais dos aglomerados obtidos a partir do processo de síntese, com e sem a adição de zinco.

Observando-se as micrografias apresentadas na Figura 2, exceto para a Figura 2(e) onde não houve a formação de diamantes, pode-se facilmente identificar os cristais de diamantes. Nota-se que, comparando-se as Figuras 2(a) a 2(e), a quantidade de cristais diminui na medida em que aumenta o teor de zinco adicionado na mistura. Isto significa que a taxa de nucleação diminui com o aumento do teor de zinco. Este fato parece indicar que a presença de zinco acima de um determinado limite está inibindo o processo de nucleação.

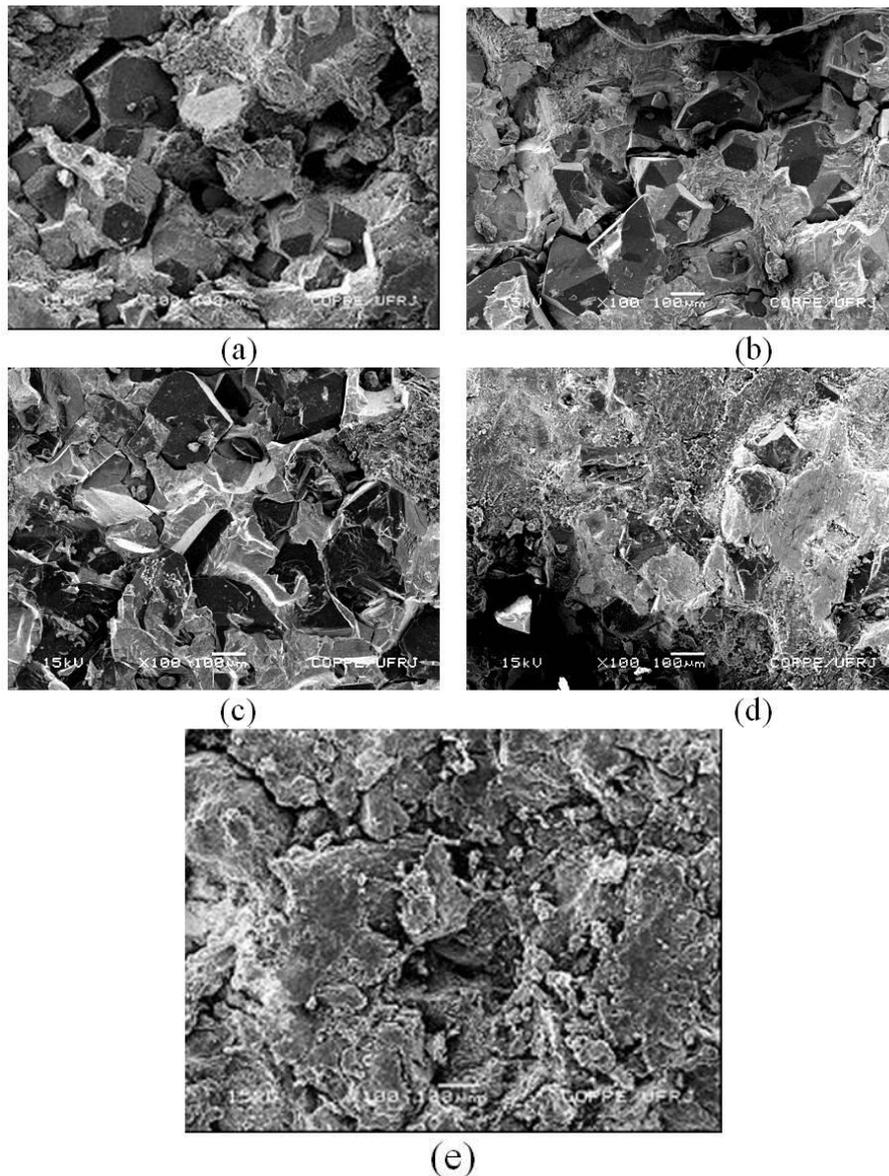


Figura 2: Micrografias dos aglomerados obtidos em presença de diferentes teores de zinco.
(a) 0%; (b) 2%; (c) 5%; (d) 8%; (e) 10%

3.2 Influência da Adição de Zinco Sobre o Rendimento do Processo de Síntese

Para uma melhor visualização dos resultados, na Figura 3 está apresentado o gráfico mostrando a dependência entre o rendimento do processo e o percentual de zinco adicionado. Conforme pode ser visto na Figura 3 a adição de zinco aumenta o rendimento do processo de síntese de forma significativa, exceto para

teores acima de 8%. O rendimento máximo foi encontrado para adições de 2% onde foi observado um aumento de mais de 40%. A análise da Figura 3 mostra que a adição de zinco, em relação à mistura sem zinco, é vantajosa. Para adição de 2% de zinco obteve-se um aumento de cerca de 43% em relação ao processo executado sem a presença de zinco. Para teores acima de 2% a produtividade decresce em função do aumento da concentração de zinco, chegando a ser nula para adições de 10%. Pode-se sugerir que este efeito está associado ao aumento da viscosidade da fusão metálica. Supõe-se que a viscosidade dificulta a difusão dos átomos ou dos complexos atômicos, inibindo o processo de nucleação e crescimento dos cristais.

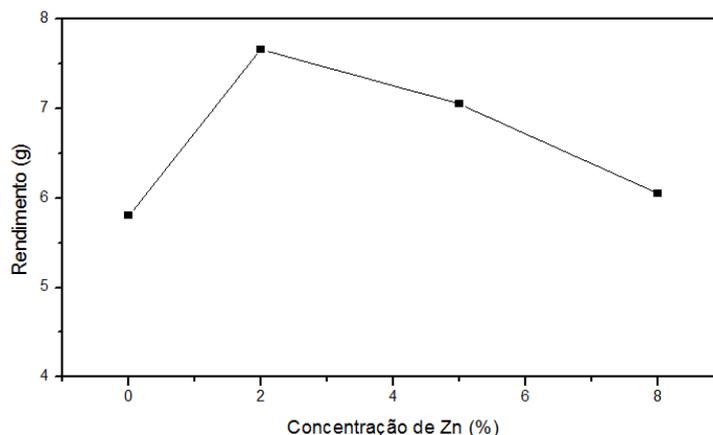


Figura 3: Dependência entre a produtividade e a concentração de zinco.

3.3 Influência da Adição de Zinco Sobre a Distribuição da Granulometria

Na Figura 4 estão apresentados os histogramas relativos à distribuição granulométrica dos cristais, característica para as diferentes misturas com adição de zinco e para as misturas sem zinco.

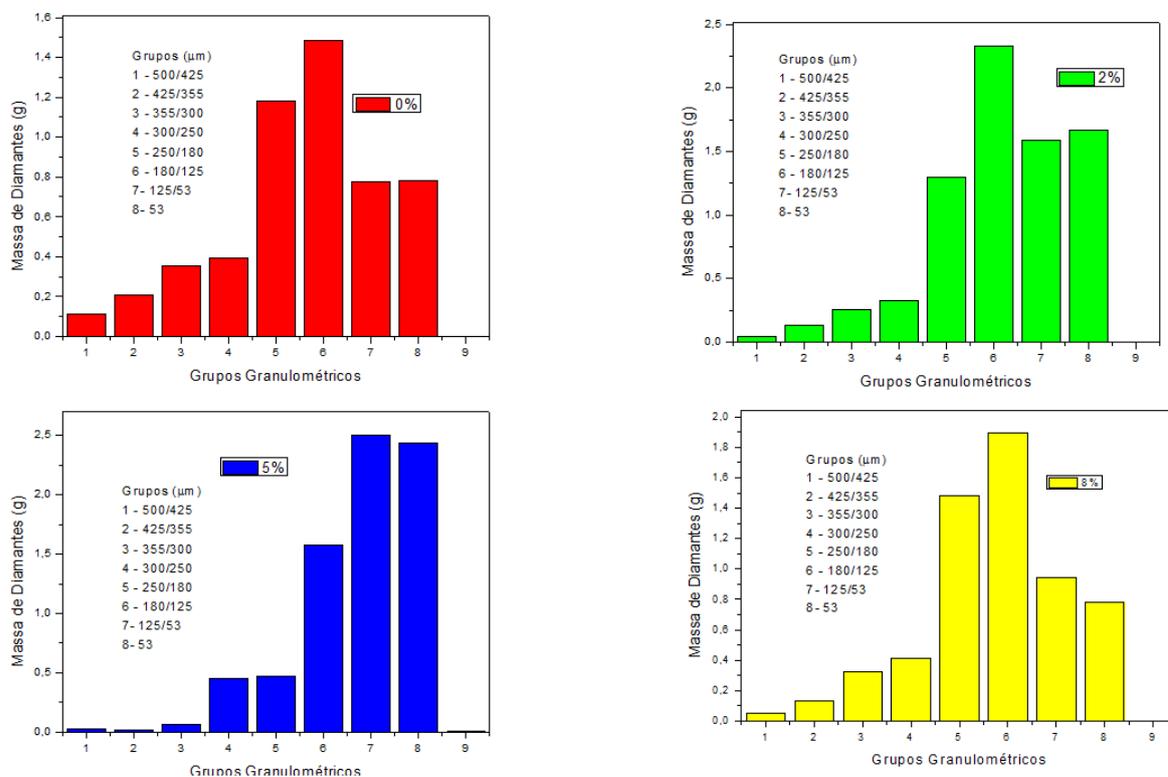


Figura 4: Distribuição granulométrica característica dos cristais em função da concentração de zinco.

Através da comparação entre os gráficos apresentados na Figura 4 observa-se que a adição de zinco exibiu um efeito significativo sobre a distribuição da granulometria. Um fato a ser notado diz respeito à diminuição da quantidade de cristais de frações maiores do que 355 μm , o que confirma o que já tinha sido discutido durante a análise da morfologia dos cristais. Na Figura 5 está apresentado um gráfico onde foi feito um ajuste gaussiano aos pontos relativos à distribuição granulométrica de cada mistura.

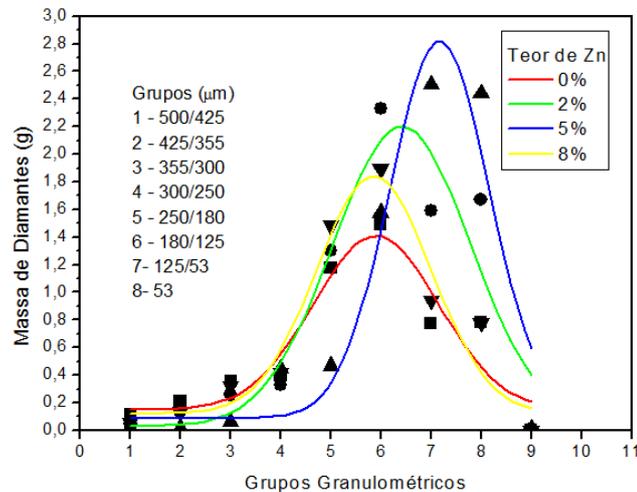


Figura 5: Distribuição granulométrica para as misturas com e sem zinco.

Uma análise das Figuras 4 e 5 mostra que, em comparação com a mistura sem zinco (0% de Zn), a adição de zinco provoca uma alteração na distribuição da granulometria, deslocando o pico de maior quantidade de cristais em direção às frações de menor granulometria. Em outras palavras, de 0 até 5% de adição, quanto maior é o teor de zinco maior é a quantidade de cristais nas granulometrias que compõem os grupos de menores granulometrias. Já para a mistura C3, ou seja, com 8% de teor de zinco, em comparação com a mistura sem zinco, não se observa este comportamento, somente é observada uma alteração no rendimento do processo. Ou seja, a adição de 8% somente influencia sobre a produtividade do processo, praticamente não exibindo efeito sobre a distribuição granulométrica.

3.4 Influência da Adição de Zinco Sobre a Qualidade dos Cristais

Um ponto importante na discussão da influência do zinco sobre o processo de síntese é a qualidade dos cristais obtidos. Existem pelo menos três fatores que indicam que a qualidade dos cristais é melhorada com a adição de zinco. Primeiro, em relação à morfologia dos cristais, foi notado que a adição de zinco diminuiu sensivelmente o número de drusas e cristais geminados. Segundo, o hábito cristalino dos cristais, ver Figura 2, não apresentou alterações significativas. Somente o número de cristais formados foi influenciado, principalmente dos cristais de granulometria menor. Finalmente, a determinação da friabilidade dos cristais mostrou que a adição de zinco apresenta efeito drástico nesta propriedade dos cristais. A título de exemplo, na Tabela 1 estão apresentados os resultados da determinação do “Índice de Quebra” (C) para as granulometrias 300/250 e 180/125 μm .

A análise da Tabela 1 permite que se façam os seguintes comentários. Para a mistura com 2%, na granulometria 300/250 observa-se um aumento de 29% na friabilidade dos cristais em relação à mistura com 0% de Zn, sendo este ainda mais expressivo para a mistura 5%, o qual chega a 57%. Já para a mistura com 8% este aumento é menor, ou seja, 39%. Desta forma, pode-se afirmar que a introdução de coque e zinco na mistura reativa, além de promoverem o aumento da produtividade por ciclo de síntese, permite a obtenção de cristais friáveis, atestando assim a qualidade dos cristais sintetizados em presença de Zn.

Tabela 1: Resultados para o índice de quebra

Teor de Zn (% em massa)	300/250 μm	180/125 μm
0	0,385	0,693
2	0,273	0,488
5	0,165	0,493
8	0,235	0,493

4 CONCLUSÃO

No presente estudo foi mostrado que o uso de zinco como agente impregnador da mistura reativa promove o aumento do rendimento do processo de síntese em condições industriais.

Os resultados e discussões apresentadas permitem supor que a presença de Zn na zona de formação dos diamantes, entre os limites de 2 e 5%, exibe um efeito “catalítico” sobre o processo de nucleação. Teores superiores a 5% aparentemente começam a dificultar o processo de nucleação. Provavelmente este fato está associado com o aumento da viscosidade da fusão metálica. Foi mostrado também que a adição de zinco aumenta a friabilidade dos cristais. Portanto, o efeito do zinco pode ser utilizado para melhorar o processo de síntese industrial de diamantes, principalmente, quando a friabilidade dos cristais é uma propriedade desejada.

5 BIBLIOGRAFIA

- [1] AKAISHI, M., KANDA, M., YAMAOKA, S., “Synthesis of Diamond Using Non-metallic Catalysts”, In: *New Diamond Science and Technology. MRS. Int. Conf. Proc.*, pp. 111-116, 1991.
- [2] SKURY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S., MONTEIRO, S.N., MENDONÇA, F.A.C.N., “Influence of the reactive mixture density on the diamond yield from a synthetic process”, *International Journal of Refractory Metals*, v. 21, pp. 155-158, 2003.
- [3] BUNDY, F.P., HALL, H.T., STRONG, H.M., WENTORF, R.H., “Man made diamonds”, *Nature*, n. 176, pp. 51-55, 1955.
- [4] DWERS, C., “Industrial diamond: application, economics and a view to the future”, *Industrial Diamond Review*, n. 3, pp. 176-182, 2000.
- [5] FEDOSAYEV, D.V., DERYAGIN, B.V., VARASAVSKAYA, I.G., “The Crystallization of Diamond”, *Nauka*, Moscow, Chapter 3, pp. 45, 1984.
- [6] BELLING, N.G., *Industrie Diamanten Rundschau*, n. 26, v. 3, 1992.