

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DE DEFEITOS CRISTALINOS SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS DIAMANTES SINTÉTICOS ¹

Sergio Neves Monteiro²
Ana Lúcia Diegues Skury³
Gueroold Sergeivitchi Bobrovnitchii³
João José de Assis Rangel⁴

Resumo

Cristais de diamantes normalmente apresentam defeitos que podem ser classificados em grupos distintos de acordo com sua severidade. Este trabalho teve como objetivo fazer um modelamento computacional dos defeitos cristalinos e determinar sua influência sobre a resistência de diamantes sintetizados em sistemas de altas pressões e altas temperaturas. O modelamento permitiu obter uma equação matemática geral correlacionando parâmetros morfológicos dos defeitos cristalinos com a resistência do diamante. Esta equação foi verificada experimentalmente através de ensaios padronizados de quebra individual de partículas.

Palavras-chave: Diamantes sintéticos; Defeitos cristalinos; Resistência mecânica; Modelamento computacional.

INFLUENCE OF DEFECT MORPHOLOGY ON THE MECHANICAL STRENGTH OF SYNTHETIC DIAMONDS

Abstract

Diamond crystals usually present defects that could be classified into distinct groups according to the degree of severity. This work had as its objective to derive a computational model of crystalline defects and to determine its influence on the strength of high pressure and high temperature synthesized diamonds. The model permitted to obtain a general mathematical equation correlating the crystalline defect morphological parameters with the diamond strength. This equation was experimentally verified with practical results from standard single grit tests.

Key words: Synthesized diamonds; Crystalline defects; Mechanical strength; Computational model.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² PhD, Professor Titular, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. sergio.neves@ig.com.br.

³ D.Sc. Professor, LAMAV/UENF

⁴ D.Sc. Professor, Universidade Candido Mendes, UCAM-Campos-NPDI

INTRODUÇÃO

A morfologia dos cristais de diamante desperta interesses tanto científicos, relacionado com a ciência dos materiais, quanto comercial para o setor de confecção de jóias. De um modo geral, os diamantes estão associados a pedras preciosas que após lapidação exibem facetas brilhantes. Em um diamante bruto, Figura 1(a), condições heterogêneas de transformação geológica mascaram a transparência e o brilho naturais.^[1] Faz-se então necessária a habilidade do lapidador para clivar a pedra em planos cristalinos adequados como os $\{111\}$ e $\{100\}$, para revelar o brilho, Figura 1(b), através da morfologia apropriada.^[2]

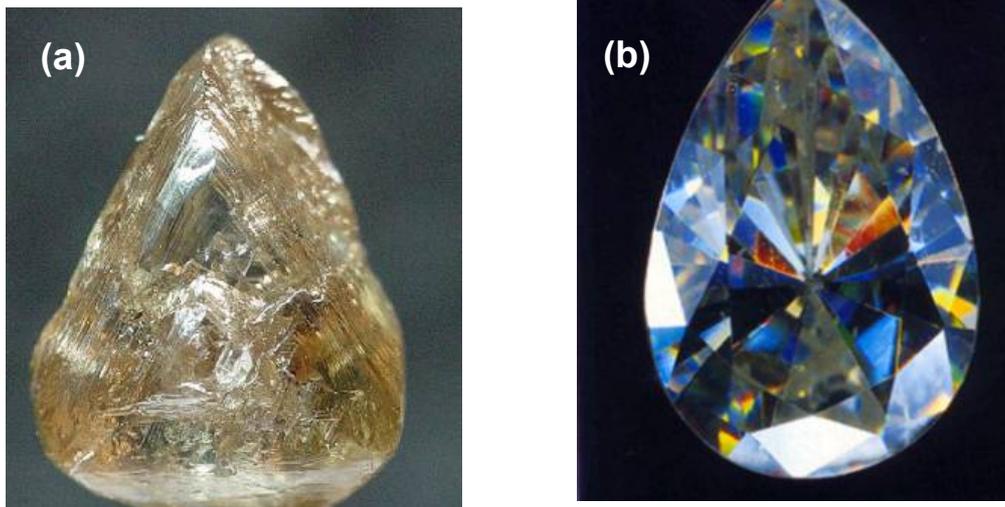


Figura 1 – Cristal de diamante: (a) bruto; (b) brilhante lapidado.

Por outro lado, pequenos diamantes sintéticos normalmente exibem seus planos cristalinos já diretamente em sua morfologia após a produção.^[3] Esta morfologia pode ser identificada como tetraédrica, cúbica, octaédrica ou cubo-octaédrica; cada uma com distintas propriedades.^[4]

Além da morfologia própria dos diamantes sintéticos, os defeitos presentes em cada cristal também podem ser relacionados com diferentes morfologias. Em recente trabalho,^[5] partículas cristalinas de diamantes sintetizados a altas pressões e altas temperaturas, APAT, em uma prensa com concavidade central do tipo bigorna, apresentaram defeitos que puderam ser associados a distintos conjuntos morfológicos. Verificou-se também que esses conjuntos morfológicos eram afetados pelo tamanho das partículas e influíam na resistência mecânica do diamante. Foi então proposto^[5] que diamantes obtidos naquelas condições de síntese pudessem ser classificados em diferentes grupos morfológicos de defeitos. Uma equação paramétrica foi desenvolvida relacionando o grau de severidade dos defeitos em cada grupo morfológico com o tamanho e a resistência mecânica do diamante.^[5]

É reconhecido que o diamante por ser um material cristalino frágil possui propriedades mecânicas sensíveis aos defeitos microestruturais. Sob solicitação mecânica, os defeitos atuam como concentradores de tensões e assim poderiam condicionar a resistência do diamante. Uma vez que existem diversos grupos morfológicos de defeitos, em cada um o efeito de concentração de tensões poderia ser distinto e assim acarretaria diferentes níveis de resistência mecânica para o diamante. Baseado nesta premissa, o objetivo do presente trabalho foi fazer um

modelamento computacional dos defeitos cristalinos e caracterizar sua relação com a resistência mecânica experimentalmente determinada em diamantes sintéticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os diamantes investigados neste trabalho foram produzidos no Setor de Materiais Superduros da Universidade Estadual do Norte Fluminense a partir de grafite brasileira, como ilustra a Figura 2 nas mesmas condições de APAT descritas anteriormente.^[6]

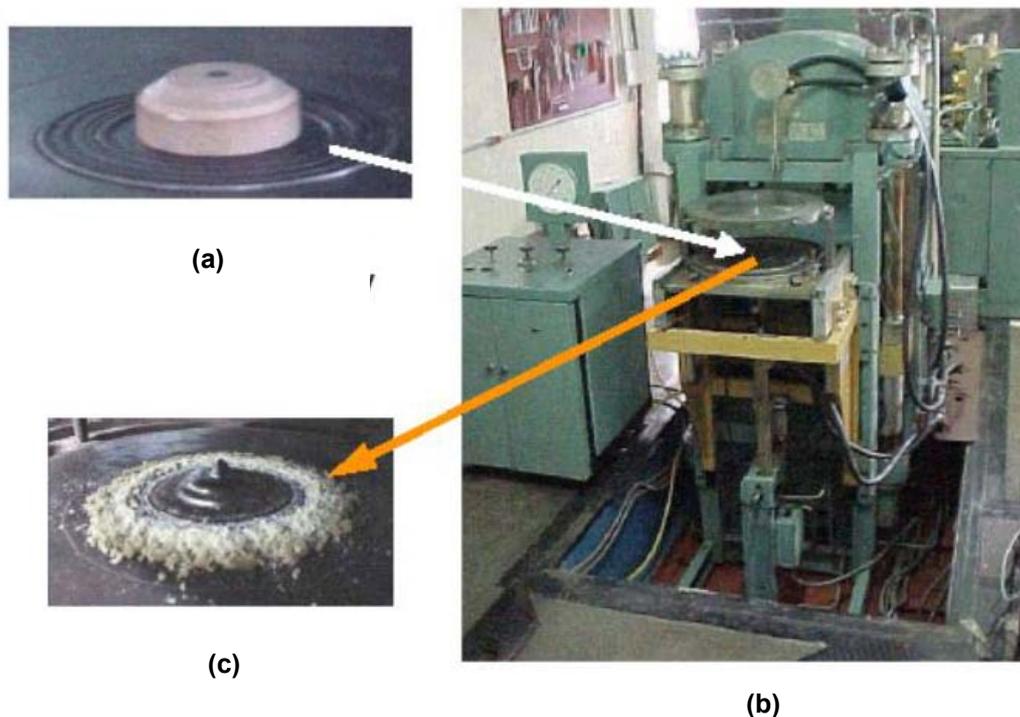


Figura 2 – Síntese de diamantes em condições APAT: (a) célula reativa contendo grafite e liga catalítica; (b) prensa de 2500 ton; (c) aglomerado de grafite e diamante.

Após purificação química do aglomerado de diamante e grafite, Figura 2(c), produzido na síntese, mais de dez mil partículas de diamante foram recuperadas e classificadas de acordo com os grupos morfológicos de defeitos sugeridos.^[5] Em cada grupo morfológico, os diamantes foram separados por sua distribuição em intervalos de tamanhos de partículas. A Tabela 1 apresenta os diferentes intervalos de tamanhos de partículas considerados para cada grupo morfológico de defeitos, em ordem crescente de severidade, como será explicado adiante.

A resistência mecânica dos diamantes para os diferentes intervalos de tamanho de partícula, foi avaliada através do ensaio de quebra individual de partículas (*single grit test*). Neste ensaio, o valor da resistência é medido em cada partícula dividindo-se a carga de ruptura pela área correspondente à abertura da peneira de classificação de tamanho (mesh opening área).^[5] As características experimentais do teste e a interpretação estatística de seus resultados já foram previamente descritas.^[4] A morfologia dos defeitos nas partículas de diamante foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, MEV, em um microscópio JEOL modelo JMS 6460 LV, operando com elétrons secundários a 15kV.

Tabela 1 – Classificação de grupos morfológicos de diamantes sintéticos.

Código	Grupo Morfológico
M1	Cristais com defeitos mínimos, não expressivos
M2	Cristais com defeitos de superfície somente
M3	Fragmentos de cristais
M4	Cristais com defeitos internos somente
M5	Cristais com defeitos internos e de superfície
M6	Cristais geminados duplos ou triplos
M7	Mais de três cristais geminados
M8	Pequenos grãos de diamantes policristalinos

MODELO COMPUTACIONAL

O modelo computacional utilizado neste trabalho baseou-se na existência de falhas em todos os cristais de diamantes correspondendo a trincas de Griffith com comprimento $2a$ e raio ρ na raiz da trinca. A aplicação deste conceito permitiu calcular o tamanho da trinca de Griffith responsável pela tensão crítica para ruptura da partícula de diamante com uma dada morfologia em um determinado grupo granulométrico. A seguir serão apresentados os resultados experimentais que serviram de parâmetro comparativo aos resultados do modelo.

RESULTADOS

A Figura 3 ilustra, com baixo aumento, o aspecto microestrutural de partículas de diamante obtidas no intervalo de 28 a 40 μm (a) e 125 a 160 μm (b) respectivamente. Nessa figura pode-se verificar não somente a diferença do tamanho das partículas, mas também suas distintas morfologias.

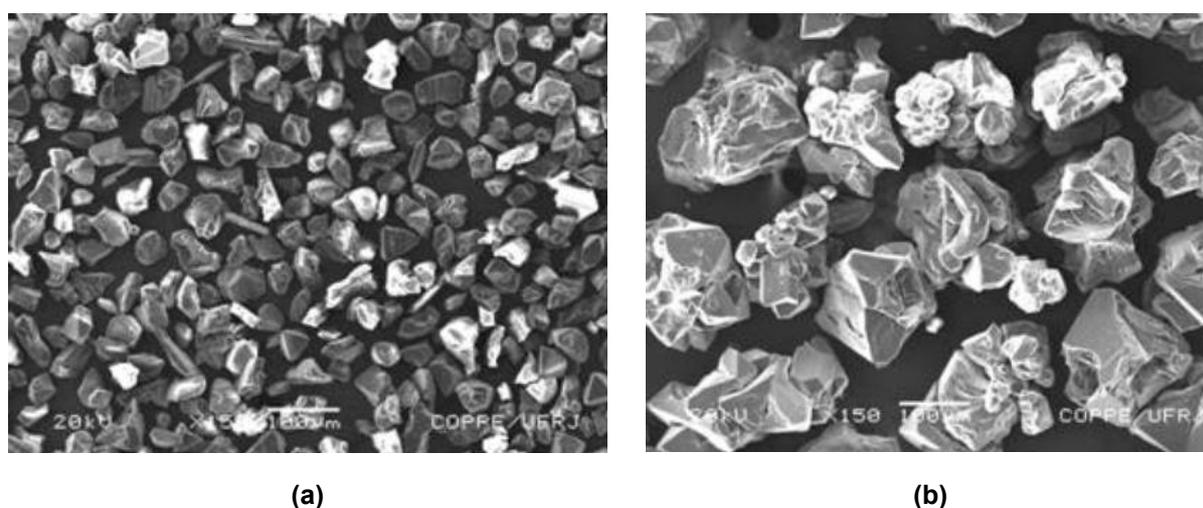


Figura 3 – Partículas de diamante purificadas obtidas por síntese em condições de APAT: (a) com 28-40 μm e (b) 125-160 μm .

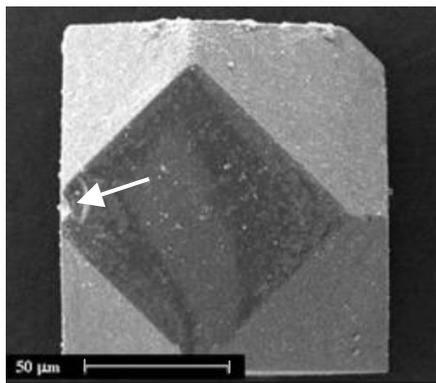
A Figura 4 apresenta exemplos de partículas de diamante com diferentes tamanhos e defeitos morfológicos correspondentes aos grupos apresentados na Tabela 1. Em cada partícula de diamante mostrada nesta figura, podem ser vistas setas indicando as regiões de defeito, as quais podem ser associadas ao comprimento a , considerando-se esses defeitos como trincas na equação de Griffith:

$$\sigma_c = \left[\frac{2E\gamma}{\pi a} \right]^{1/2} \quad (1)$$

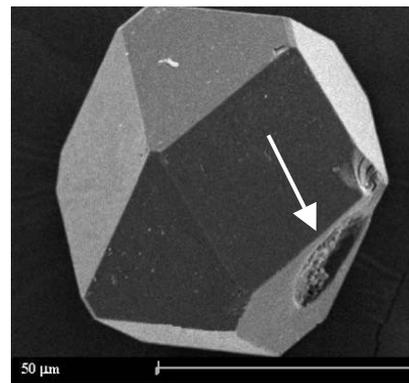
onde σ_c é a tensão crítica para a propagação da trinca, E é o módulo de elasticidade e γ é a energia de fratura superficial. Para cristais de diamante frágeis com $E = 1050$ GPa e $\gamma = 5,35$ J/m² [4], a Eq. (1) pode ser expressa como:

$$\sigma_c = 7.5 a^{-0.5} \quad (2)$$

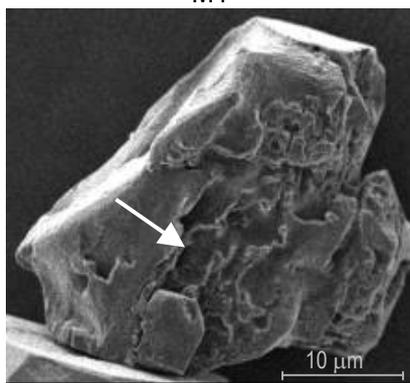
Os valores da resistência mecânica determinada pelo ensaio de quebra individual de partículas para cada grupo morfológico apresentado na Tabela 1 e Figura 4 e os correspondentes tamanhos de partículas associados ao meio comprimento de trinca de Griffith, a , calculados pela Eq. (2), encontram-se na Tabela 2.



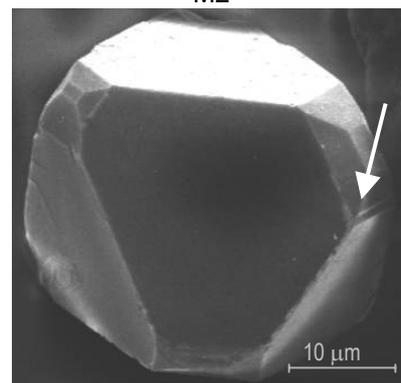
M1



M2



M3



M4

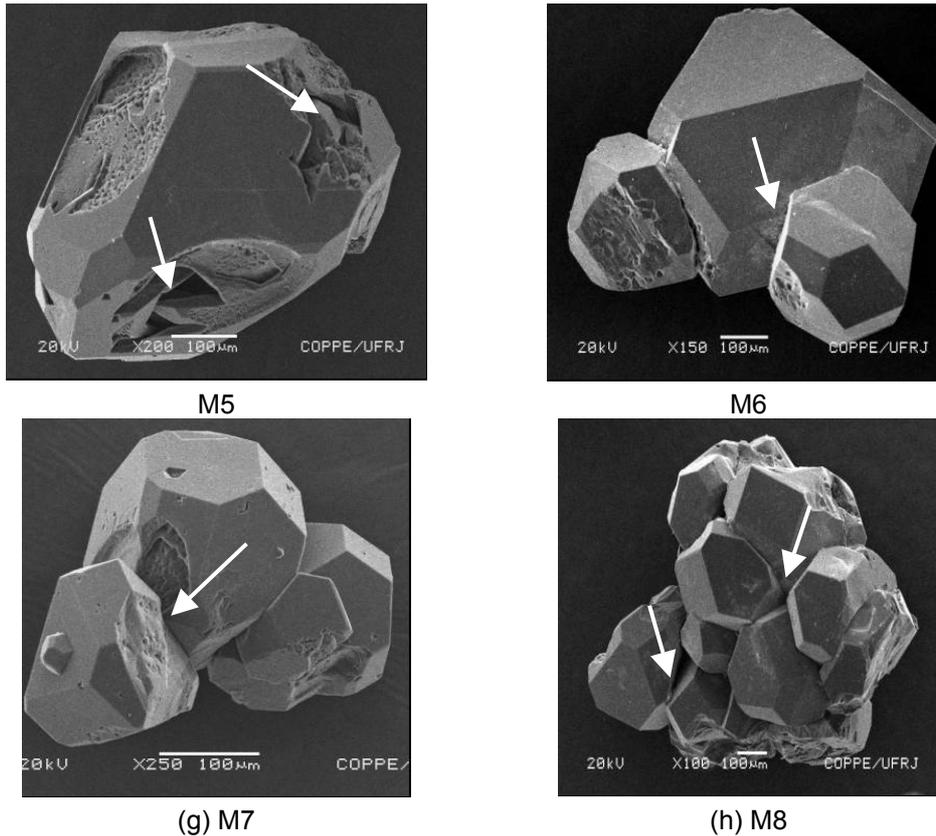


Figura 4 – Exemplos de partículas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos da Tabela 1.

Tabela 2 – Resistência mecânica e meio comprimento de trinca de Griffith, *a*, para os diferentes tamanhos de partícula (μm) de diamante associados aos distintos grupos morfológicos.

Grupos Morfológicos	Resistência Mecânica em Função do Tamanho de Partícula (μm)							
	[Meio Comprimento de Trinca de Griffith (μm)]							
	20/28	28/40	40/50	50/63	63/80	80/100	100/125	125/160
M1	22.96 ± 2.30 [0.01]	12.50 ± 1.51 [0.04]	9.20 ± 0.72 [0.07]	6.50 ± 0.59 [0.13]	4.22 ± 0.43 [0.32]	3.00 ± 0.29 [0.63]	2.11 ± 0.25 [1.26]	–
M2	16.58 ± 2.48 [0.02]	9.38 ± 1.52 [0.06]	6.80 ± 0.61 [0.12]	4.75 ± 0.45 [0.25]	4.22 ± 0.39 [0.32]	2.70 ± 0.24 [0.77]	1.66 ± 0.19 [2.03]	–
M3	11.48 ± 1.77 [0.04]	7.50 ± 0.82 [0.10]	5.20 ± 0.48 [0.21]	3.75 ± 0.28 [0.40]	3.28 ± 0.29 [0.52]	2.20 ± 0.21 [1.16]	1.54 ± 0.16 [2.38]	1.02 ± 0.09 [5.45]
M4	–	5.00 ± 0.65 [0.25]	4.00 ± 0.44 [0.35]	3.00 ± 0.28 [0.63]	2.19 ± 0.23 [1.18]	1.70 ± 0.19 [1.95]	1.22 ± 0.13 [3.80]	0.82 ± 0.09 [8.36]
M5	–	2.50 ± 0.27 [0.90]	2.40 ± 0.23 [0.98]	2.00 ± 0.21 [1.41]	1.41 ± 0.09 [2.84]	1.10 ± 0.14 [4.65]	0.90 ± 0.08 [7.01]	0.59 ± 0.08 [16.38]

			2.00	1.50	1.09	0.80	0.70	0.51
M6	–	–	±0.19	±0.16	±0.13	±0.07	±0.06	±0.07
			[1.41]	[2.50]	[4.70]	[8.79]	[11.35]	[21.81]
					0.63	0.50	0.38	0.31
M7	–	–	–	–	±0.06	±0.06	±0.02	±0.03
					[14.40]	[22.50]	[38.15]	[57.60]
						0.30	0.27	0.23
M8	–	–	–	–	–	±0.04	±0.01	±0.01
						[62.50]	[85.83]	[102.40]

Na Figura 5 tem-se, em escala logarítmica, a relação entre a resistência mecânica e o tamanho de partícula (média do intervalo) para os distintos grupos morfológicos. Conforme pode ser visto nesta figura, os resultados experimentais do presente trabalho permitiram um ajuste linear com boa correlação para cada um dos grupos. Este resultado pode ser considerado como uma lei de potência da dependência da resistência mecânica com o tamanho de partícula de cristais de diamante.

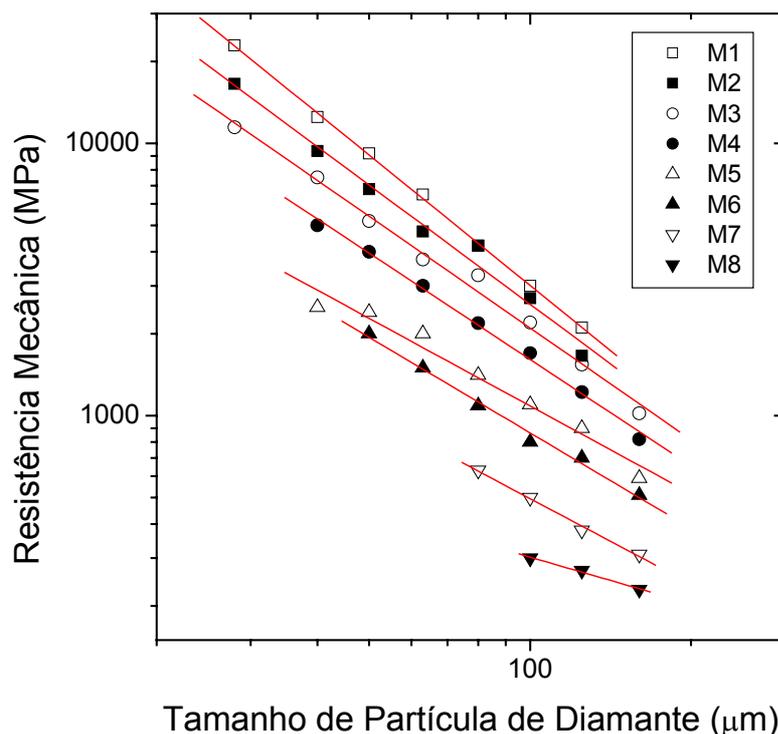


Figura 5 – Dependência da resistência mecânica com o tamanho de partícula para cada um dos distintos grupos morfológicos.

DISCUSSÃO

Dois pontos podem ser considerados como relevantes com relação aos resultados da Figura 5. Primeiramente, a resistência mecânica dos diamantes sintetizados em condições de APAT mostra-se significativamente afetada pelo seu tamanho de partícula. Para cada grupo morfológico a resistência diminui com o aumento do tamanho da partícula. Resultados semelhantes foram encontrados por

Field et al.^[7] ao utilizar pó de diamante sintético comercial obtido também em condições de APAT. O segundo ponto se refere à importância da morfologia dos defeitos. Uma vez que a ordem de classificação dos grupos na Tabela 1 aumenta com a quantidade de imperfeições estruturais,^[5] a resistência também pode ser associada à morfologia dos defeitos. De acordo com o observado na Figura 5, quanto maior o número de ordem da classificação morfológica, menor é a resistência mecânica obtida. Na verdade, é presumível que um maior grau de imperfeição deve comprometer de maneira mais acentuada o comportamento mecânico de materiais frágeis como o diamante. Por exemplo, o intervalo de valores de resistência mecânica para um diamante policristalino, M8 na Figura 5, é uma ordem de grandeza menor que aquele de cristais com menor grau de defeito, classificados como M1.

A lei de potência experimental que relaciona a resistência mecânica com o tamanho da partícula de diamante para cada grupo morfológico pode ser interpretada como uma consequência da correlação de Griffith dada pela Eq. (2). De fato, a média da inclinação de todas as retas na Figura 5 é $\bar{n} = -1,29$ e a menor inclinação, correspondente ao grupo M8 é $n_{\min} = -0,57$, valor este muito próximo do teórico previsto, $n = -0,5$, pela Eq. (2). Dessa forma, sugere-se que a lei de potência que relaciona o efeito do tamanho de partícula com a resistência mecânica do diamante é um resultado do aumento de tensões provocado por defeitos que agem como trincas de Griffith com meio comprimento a .

Assumindo que as equações de Griffith sustentam os resultados experimentais da Figura 5, calculou-se o meio comprimento de trinca pela Eq. (2) para cada tamanho de partícula dentro de cada grupo morfológico. Esses resultados, apresentados dentro de colchetes na Tabela 2, estão em boa concordância com o comprimento real de defeitos observados nas partículas de diamante sintetizadas em condições de APAT como aquelas mostradas na Figura 4. Por exemplo, dentro do grupo morfológico M1 foram classificadas as partículas com os menores defeitos, visualmente selecionadas pelo seu tamanho, correspondente a aproximadamente 1% do tamanho da partícula. Experimentalmente, a média do tamanho de partículas do grupo M1 foi de $D = 24 \mu\text{m}$. Neste caso, o comprimento de defeito de $0,24 \mu\text{m}$ é muito próximo do valor médio de meio comprimento de trinca $a = 0,13$, Tabela 2, calculado pela Eq. (2).

Raciocínio semelhante pode ser aplicado aos outros grupos morfológicos M2 a M7. Para o grupo M8 na Figura 4, onde se classificaram as partículas policristalinas, o comprimento de defeito está relacionado aos espaços vazios desenvolvidos entre os grãos para acomodar geometricamente os contornos planos dos cristais. A extensão desses espaços vazios foi detectada experimentalmente como sendo próxima do valor do tamanho da partícula, com um máximo de $D = 160 \mu\text{m}$. Este valor é da ordem do meio comprimento de trinca máximo $a = 102,4$, calculado pela Eq. (2) e apresentado na Tabela 2.

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, propõe-se que diferentes os grupos morfológicos verificados em diamantes sintetizados sob condições de APAT podem ter seus defeitos, observados por MEV, correlacionados aos valores calculados através do comprimento de trinca crítico de Griffith. Esta proposta consiste em um possível mecanismo que permite justificar a relação entre a resistência mecânica, medida pelo ensaio de quebra individual de partículas, e o tamanho de partículas.

CONCLUSÕES

- Partículas de diamante sintetizadas em condições de altas pressões e altas temperaturas apresentam diferentes tamanhos associados a distintos grupos de defeitos morfológicos, os quais estão também relacionados à sua resistência mecânica.
- Dentro de cada um dos oito grupos morfológicos, a resistência mecânica diminui com o aumento do tamanho da partícula, seguindo uma lei de potência. Este comportamento pode ser explicado pelo comprimento dos defeitos, experimentalmente correlacionado à sua morfologia.
- Estes resultados permitiram propor que um defeito agiria como um elevador de tensões de Griffith para o qual o meio comprimento de trinca segue uma lei de potência com a resistência mecânica da partícula frágil de diamante.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ, CNPq, Capes e FENORTE/TECNORTE. É também motivo de agradecimento a permissão para uso do MEV do PEMM da COPPE/UFRJ.

REFERÊNCIAS

- 1 www.nhm.org, acesso em 12 de outubro de 2006.
- 2 www.nhm.ac.uk, acesso em 12 de outubro de 2006..
- 3 HOWES, V.R. **Physical Properties of Diamond**, Oxford: Clarendon Press,, 1965, p. 174.
- 4 FIELD, J.E. **The Properties of Natural and Synthetic Diamond**, Londres: Academic Press, 1992, cap. 12, p. 473-513..
- 5 SKURY, A.L.D.; BOBROVINITCHII, G.S.; MONTEIRO, S.N. A Parametric Relationship for Synthesized Diamond Powder. **Diamond and Related Mater.** v. 15, p. 61-66, 2006.
- 6 SKURY, A.L.D.; BOBROVINITCHII, G.S.; MONTEIRO, S.N. Effect of the Graphite Perfection on the HP-HT Diamond Synthesis in a Ni-Mn-C System. **Diamond and Related Mater.** v. 13, p. 1725-1730, 2004.
- 7 J.E. FIELD, H.M. HAUSER, I.M. HUTCHINGS, A.C. WOODARD, **Industrial Diamond Review** v. 8, p. 255-232, 1974.