

RELAÇÃO ENTRE MORFOLOGIA DE DEFEITOS CRISTALINOS DOS DIAMANTES SINTÉTICOS E A SUA RESISTÊNCIA MECÂNICA

Sergio Neves Monteiro ¹

Ana Lúcia Diegues Skury ²

Guerold Sergueevitch Bobrovitchii ³

João José de Assis Rangel ⁴

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: Diamante sintético; Defeito cristalino; Resistência mecânica; Modelamento computacional.

RELATION BETWEEN THE DEFECT MORPHOLOGY OF SYNTHETIC DIAMONDS AND ITS MECHANICAL STRENGTH

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 diamond; Crystalline defect; Mechanical strength; Computational model.

I INTRODUÇÃO

A morfologia dos cristais de diamante desperta interesses tanto científicos, relacionado com a ciência dos materiais, quanto comerciais para os setores ferramental e 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 1a) 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 1b) através da morfologia apropriada.⁽²⁾

Por outro lado, os diamantes sintéticos, Figura 1c 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, usando o dispositivo de alta pressão (DAP) tipo bigorna com concavidade central, 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

¹Prof. Titular, PhD, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. sergio.neves@ig.com.br

²Profa, D.Sc. LAMAV Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. luciaskury@hotmail.com

³Prof. Emérito, PhD, LAMAV Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. guerold@uenf.br

⁴Prof. D.Sc., Universidade Cândido Mendes, UCAM-Campos-NPDI. R. Anita Peçanha, 100, pq. Coetano, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP 28030-335. joão@ucam-campos.br

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 solitação 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.

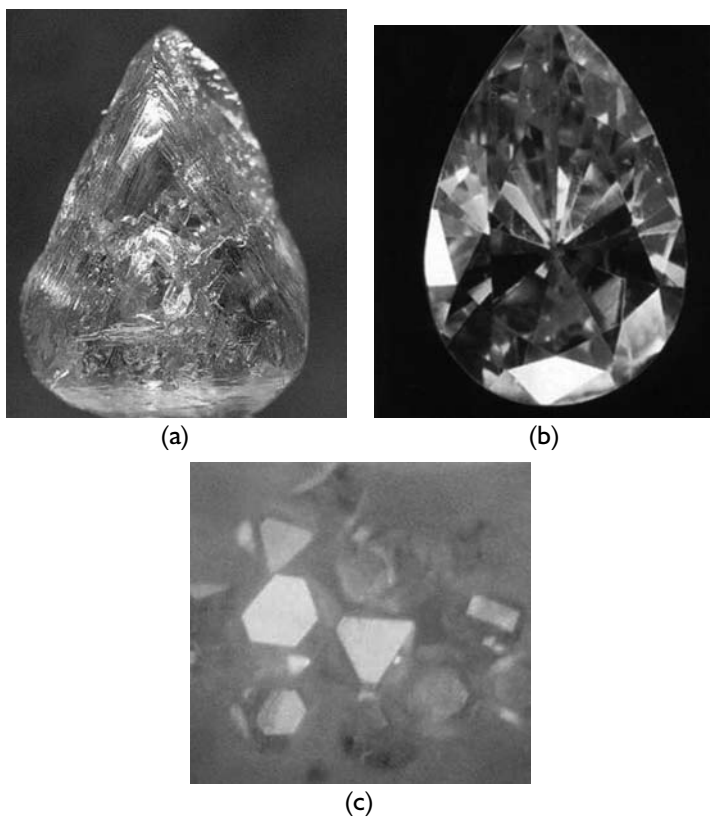


Figura 1. Cristal de diamante: a) bruto; b) brilhante lapidado; e c) sintético.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os diamantes investigados neste trabalho foram obtidos no Setor de Materiais Superduros da Universidade Estadual do Norte Fluminense a partir de grafite brasileira nas mesmas condições de APAT descritas anteriormente.⁽⁶⁾ A Figura 2 ilustra o procedimento da síntese de diamantes: a) montagem da cápsula deformável com célula reativa composta de grafite e liga catalítica; b) instalação da cápsula no DAP;⁽⁷⁾ c) síntese na prensa; d) obtenção da cápsula deformada; e) retirada do produto da síntese (PS) em forma do aglomerado; e f) extração de diamantes.

Após purificação química do aglomerado que compõe o diamante, grafite e liga (Figura 2e) mais de dez mil partículas de diamante foram recuperadas e classificadas de acordo com os

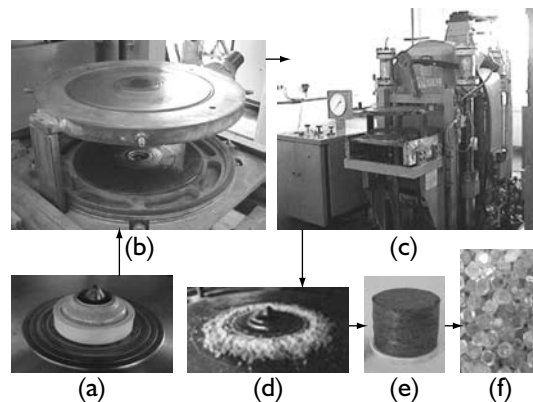


Figura 2. Síntese de diamantes em condições APAT: a) cápsula montada com célula reativa contendo grafite e liga catalítica; b) dispositivo de alta pressão (DAP); c) prensa de 2500 ton; d) cápsula deformada; e) aglomerado; e f) diamante.

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 area*).⁽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 15 kV.

3 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.

4 RESULTADOS

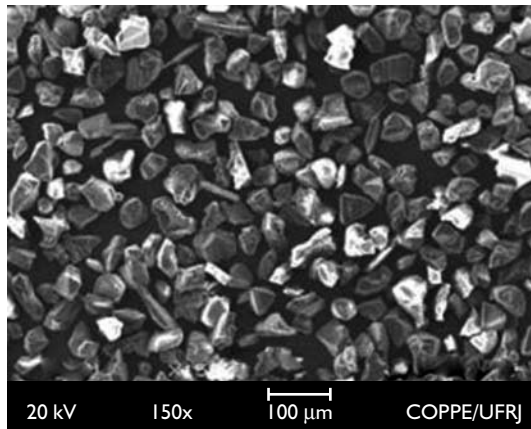
A Figura 3 ilustra, com baixo aumento, o aspecto microestrutural de partículas de diamante obtidas com dimensões no intervalo de 28 μm a 40 μm (a) e 125 μm a 160 μm (b) respectivamente. Nessa figura pode-se verificar não somente a diferença do tamanho das partículas, mas também suas distintas morfologias.

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:

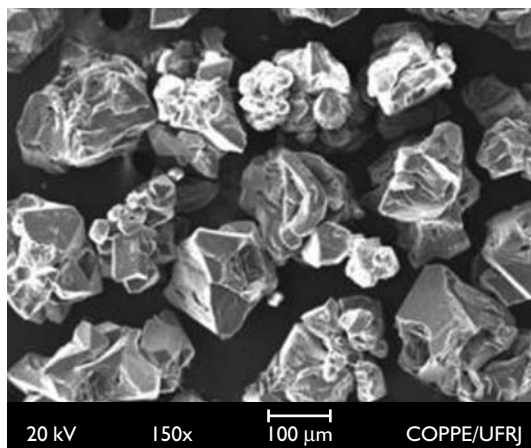
$$\sigma_c = \left[\frac{2E\gamma}{\pi a} \right]^{1/2} \quad (1)$$

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 $E = 1050 \text{ GPa}$ e $\gamma = 5,35 \text{ J/m}^2$ (4), a Equação 1 pode ser expressa como:

$$\sigma_c = 7.2a^{-0.5} \quad (2)$$



(a)



(b)

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

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

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 Equação 2, encontram-se na Tabela 2.

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.

5 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.⁽⁸⁾ 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.

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

Grupos morfológicos	Resistência mecânica (GPa) 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	125/60
M1	22,96 $\pm 2,30$ [0,01]	12,50 $\pm 1,51$ [0,04]	9,20 $\pm 0,72$ [0,07]	6,50 $\pm 0,59$ [0,13]	4,22 $\pm 0,43$ [0,32]	3,00 $\pm 0,29$ [0,63]	2,11 $\pm 0,25$ [1,26]	-
M2	16,58 $\pm 2,48$ [0,02]	9,38 $\pm 1,52$ [0,06]	6,80 $\pm 0,61$ [0,12]	4,75 $\pm 0,45$ [0,25]	4,22 $\pm 0,39$ [0,32]	2,70 $\pm 0,24$ [0,77]	1,66 $\pm 0,19$ [2,03]	-
M3	11,48 $\pm 1,77$ [0,04]	7,50 $\pm 0,82$ [0,10]	5,20 $\pm 0,48$ [0,21]	3,75 $\pm 0,28$ [0,40]	3,28 $\pm 0,29$ [0,52]	2,20 $\pm 0,21$ [1,16]	1,54 $\pm 0,16$ [2,38]	1,02 $\pm 0,09$ [5,45]
M4	-	5,00 $\pm 0,65$ [0,25]	4,00 $\pm 0,44$ [0,35]	3,00 $\pm 0,28$ [0,63]	2,19 $\pm 0,23$ [1,18]	1,70 $\pm 0,19$ [1,95]	1,22 $\pm 0,13$ [3,80]	0,82 $\pm 0,09$ [8,36]
M5	-	2,50 $\pm 0,27$ [0,90]	2,40 $\pm 0,23$ [0,98]	2,00 $\pm 0,21$ [1,41]	1,41 $\pm 0,09$ [2,84]	1,10 $\pm 0,14$ [4,65]	0,90 $\pm 0,08$ [7,01]	0,59 $\pm 0,08$ [16,38]
M6	-	-	2,00 $\pm 0,19$ [1,41]	1,50 $\pm 0,16$ [2,50]	1,09 $\pm 0,13$ [4,70]	0,80 $\pm 0,07$ [8,79]	0,70 $\pm 0,06$ [11,35]	0,51 $\pm 0,07$ [21,81]
M7	-	-	-	-	0,63 $\pm 0,06$ [14,40]	0,50 $\pm 0,06$ [22,50]	0,38 $\pm 0,02$ [38,15]	0,31 $\pm 0,03$ [57,60]
M8	-	-	-	-	-	0,30 $\pm 0,04$ [62,50]	0,27 $\pm 0,01$ [85,83]	0,23 $\pm 0,01$ [102,40]

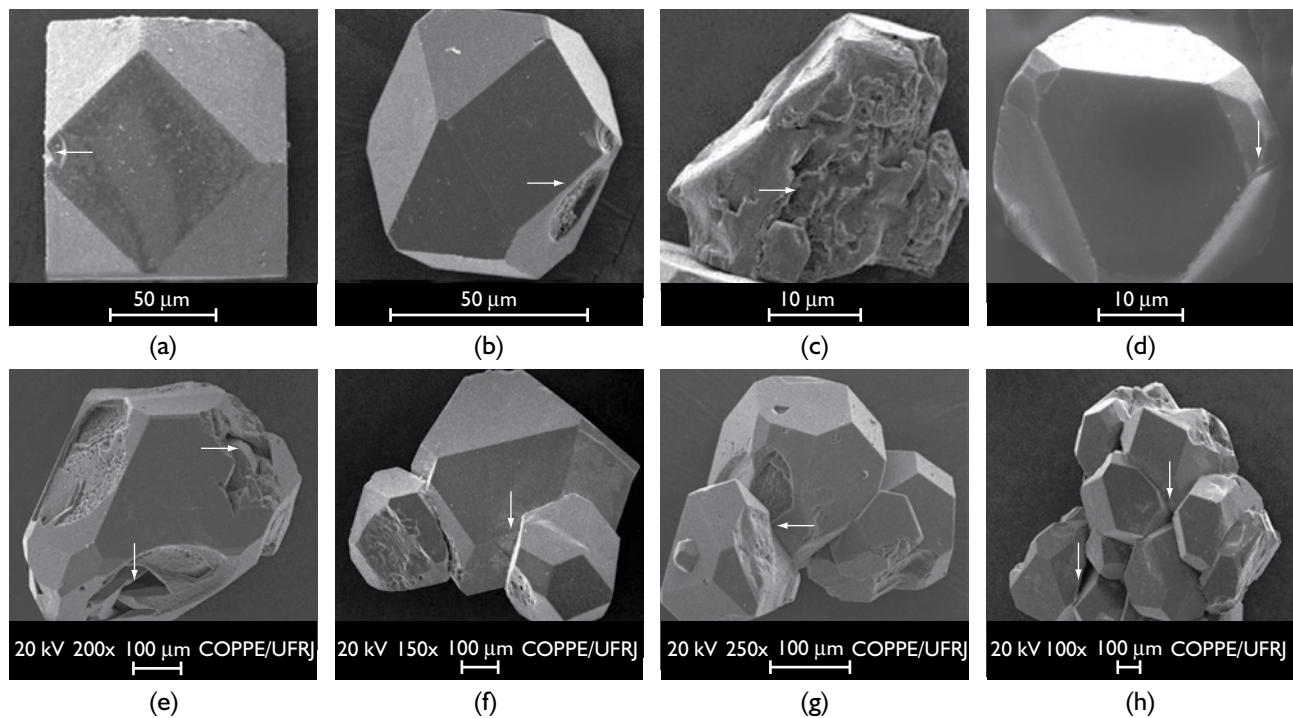


Figura 4. Exemplos de partículas defeituosas de diamante pertencentes aos diferentes grupos morfológicos da Tabela 1. a) M1; b) M2; c) M3; d) M4; e) M5; f) M6; g) M7; e h) M8.

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 Equação 2. De

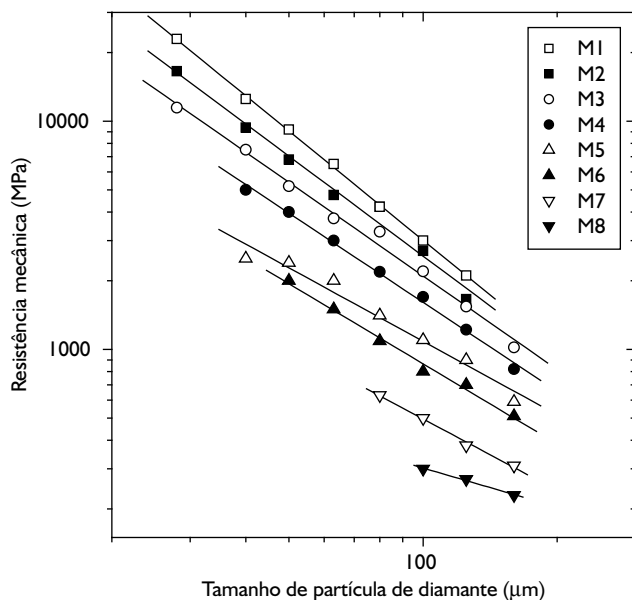


Figura 5. Dependência da resistência mecânica com o tamanho de partícula para cada um dos distintos grupos morfológicos.

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 Equação 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 trinças 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 trinça pela Equação 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 trinça $a = 0,13$, Tabela 2, calculado pela Equação 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 trinça máximo $a = 102,4 \text{ N}/\mu\text{m}$, calculado pela Equação 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 trinça 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.

6 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 trinça 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 BARNARD, A.S. The Diamond Formula, Diamond Synthesis: a gemmological perspective. Oxford: Buitenworth-Heineman, 2000.
- 2 CHARD: the very highest quality diamond information. Disponível em: < <http://24carat.co.uk/a2zofdiamondsframe.htm>>. Acesso em: 04 mar 2008.
- 3 Howes, V.R. **Physical properties of diamond**. Oxford: Clarendon Press, 1965.
- 4 Field, J.E. Strength, fracture and erosion properties of diamond. In: _____. **The properties of natural and synthetic diamond**, Londres: Academic Press, cap. 12, p. 473-513, 1992.
- 5 Skury, A.L.D.; Bobrovitchii, G.S.; Monteiro, S.N. A Parametric relationship for synthesized diamond powder. **Diamond and Related Mater.** v. 15, p. 61-6, 2006.
- 6 Skury, A.L.D.; Bobrovitchii, 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. 1725-30, 2004.
- 7 PRIKHNA, A.I.; BORIMSKY, A.I.; NAGORNY, P.A. High pressure high temperature device. Patent of Ukraine, No5087, ICI B01j 3/06. 24 Dec 1994.
- 8 Field, J.E.; Hauser, H.M.; Hutchings, I.M.; Woodard, A.C. Strength testing of diamond. **Industrial Diamond Review**, v. 8, n. 7, p. 255-259, 1974.

Recebido em: 27/11/08

Aceito em: 14/02/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória – ES. São Paulo: ABM, 2007.