



Estudo do Sistema Metaestável B₄C-Al Obtido por Síntese Mecânica

Sara Milene Ferreira Pinto

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Júri

Presidente:	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira
Orientador:	Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro
Vogal:	Professora Doutora Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa

Outubro, 2011



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo do Sistema Metaestável B₄C-Al Obtido por Síntese Mecânica

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Materiais

Autor

Sara Milene Ferreira Pinto

Orientador

**Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos
Louro**

Júri

Presidente	Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro
Vogais	Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra Professora Doutora Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Outubro, 2011

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.”

Albert Einstein

Aos meus pais, com carinho.

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de várias pessoas e algumas entidades institucionais, às quais não posso deixar de prestar os meus sinceros agradecimentos.

Assim, em primeiro lugar, expresso a minha profunda admiração e gratidão à minha orientadora, Professora Doutora Cristina Louro, por toda a disponibilidade, apoio e motivação que se tornaram fundamentais para que este trabalho pudesse ser realizado.

À Professora Doutora Teresa Vieira, na qualidade de responsável do Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies (GMES), pelo apoio na obtenção dos meios experimentais que permitiram realizar este trabalho.

À equipa do Laboratório de Ensaios e Desgaste de Materiais do Instituto Pedro Nunes (IPN), em especial ao Nelson Duarte e aos Engenheiros Vitor Redondo e Jorge Corker pela realização de diversos ensaios e pelo modo prestável com que me apresentaram sempre que foi necessário recorrer a esta instituição.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, com referência à Engenheira Maria João, pela disponibilização dos equipamentos de FTIR e Análise Elementar.

Agradeço ao Doutor João Oliveira pelos ensaios realizados e pela disponibilidade demonstrada.

Um agradecimento especial ao amigo Hugo Marques por toda a ajuda e apoio prestado desde o início deste trabalho.

À Rita Costa e ao Pedro Fonseca um obrigado pelo companheirismo e camaradagem, principalmente nos momentos mais desencorajantes.

Aos meus amigos, em especial à Família 210, à Ana Sofia e à Ana Vaz. O meu profundo agradecimento por todos os dias contribuírem para a minha boa disposição e por me acompanharem e encorajarem SEMPRE, tanto nos momentos bons como nos menos bons. Em tudo o que faço está um bocadinho de todos vocês!

À Inês e à nossa grande amizade. Que os nossos caminhos continuem a cruzar-me sempre como até aqui. Coimbra não teria sido a mesma coisa sem ti...

Ao Renato, por toda a paciência, dedicação e incentivo que demonstrou. Obrigada por estares sempre comigo!

Por último, mas para mim sempre em primeiro, um agradecimento muito especial aos meus pais e ao meu irmão. Sem eles, tudo seria apenas um sonho.

Resumo

Apesar da variedade de composições, número de técnicas de processamento e conhecida a diversidade de propriedades do B_4C , é urgente encontrar (i) novos materiais baseados neste cerâmico, com propriedades específicas melhoradas, aumentar a experiência em (ii) novos processos de fabricação com impacto ecológico e económico importantes, e ainda incrementar o conhecimento do (iii) comportamento dos materiais, através da dualidade composição-microestrutura.

Estes são os principais objectivos deste trabalho. O propósito final é manter a fase monolítica romboédrica do B_4C , através da optimização do conteúdo de um elemento metálico de baixa densidade de forma a eliminar o polítipo minoritário, o $B_{12}(CCC)$. Para tal, seleccionou-se o Al.

Recorreu-se à Síntese Mecânica (SM) para produzir soluções sólidas de carboneto de boro variando o teor em Al desde 2,5 até 50at.% a partir de pós comerciais. Foi possível concluir que 15 horas de síntese foram suficientes para eliminar a fase metálica CFC até teores de 25%at. Al, mantendo a estrutura romboédrica do cerâmico-base. Porém, e apesar do refinamento estrutural, não foi possível aferir da alteração dos grupos funcionais, ou seja, da cadeia principal e icosaedros.

Estas misturas foram, posteriormente, sujeitas a tratamento térmico até 1200°C, com o intuito de testar a estabilidade estrutural/transformação de fases. Conclui-se que não houve segregação de fases elementares nem de qualquer outro composto previsto nos diagramas de equilíbrio, pelo menos até valores de 25%at Al.

Palavras-chave: Carboneto de Boro, Alumínio, Dopante, Síntese Mecânica, Soluções Sólidas.

Abstract

Despite the already existing variety of compositions, number of processing techniques and known diversity of B_4C properties it is urgent to finding (i) new compounds based on B_4C , with improved specific property; increasing expertise of (ii) new manufacturing processes, for economical and ecological impact; and building a better understanding of (iii) materials behaviour, through making the connection between composition-microstructure characteristics. These are the main objectives of this work.

The goal was to maintain the one-single B_4C rhomboedrical phase, by optimizing the content of a low density metallic element in order to avoid the formation of the $B_{12}(CCC)$ polytype. Aluminium was selected for that.

Therefore, solids solutions of boron carbide powders doped with different Al contents from 2,5 to 50at.% were synthesized by Mechanical Alloying. It can be concluded that 15 hours of synthesis were sufficient to eliminate the CFC metal phase for a maximum content of 25%at., while it is retained the rhombohedral structure of the ceramic base. Nevertheless, despite the structural refinement it was not possible to evaluate the changes of the functional groups, ie, the main chain and icosahedron organization.

These mixtures were then subjected to heat treatments up to 1200 ° C, in order to evaluate the structural stability / phase transformation. It was observed no segregation of elementary phases or formation of any other compound in agreement with the phase diagrams, at least for Al contents up to 25% at.

Keywords Boron Carbide, Aluminium, Dopant, Mechanical Alloying, Solid Solutions.

Índice

Índice de Figuras	vi
Índice de Tabelas	viii
Siglas	ix
Introdução	1
1. Revisão Bibliográfica	3
1.1. Carboneto de boro	3
1.1.1. Estrutura cristalina	3
1.1.2. Comportamento ao impacto	6
1.2. Alumínio	7
1.3. Sistema Al-B-C	8
2. Métodos experimentais	10
2.1. Técnica de Processamento	10
2.1.1. Síntese Mecânica	10
2.2. Técnicas de caracterização	19
2.2.1. Difracção de Raios X, XRD	20
2.2.2. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier, FTIR	24
2.2.3. Espectroscopia Raman	24
2.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) com EDS	25
2.2.5. Difracção laser	26
2.2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC e Análise Termogravimétrica, TGA	27
2.2.7. Espectroscopia de massa	28
2.2.8. Análise elementar ao Carbono	29
3. apresentação e discussão de resultados	31
3.1. Caracterização dos pós elementares	31
3.2. Caracterização do sistema B ₄ C – Al processado por Síntese Mecânica	38
3.2.1. B ₄ C – SM	38
3.2.2. Sistema B ₄ C-Al (influência do teor Al)	47
3.3. Estabilidade Térmica das Soluções Sólidas	55
4. Conclusões	64
Trabalho futuro	65
Referências bibliográficas	66

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1</i> – Estrutura cristalina do carboneto de boro [22].	4
<i>Figura 1.2</i> – Diagrama de fases B-C [31].	5
<i>Figura 1.3</i> – Polítipos $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CCC)$ e $B_{11}C(CBC)$ [37].	6
<i>Figura 1.4</i> – (a) Alvo balístico em B_4C após impacto; (b) imagem TEM de banda nanométrica de carbono amorfo (amorfização localizada) [42].	7
<i>Figura 1.5</i> – Reações termodinâmicas para o sistema ternário Al-B-C entre 800 e 1400°C [44].	9
<i>Figura 2.1</i> – Colisão bola – pó – bola durante a SM [52, 54].	11
<i>Figura 2.2</i> – Movimento das bolas e da mistura no interior da taça num moinho planetário [51].	13
<i>Figura 2.3</i> – Equipamento de SM; (a) Moinho planetário de bolas <i>Pulverisette 6</i> ; (b) Sistema de compensação de massas e sentido de rotação da plataforma e da taça de síntese; (c) Taça e bolas utilizadas.	17
<i>Figura 2.4</i> – Lei de Bragg.	20
<i>Figura 2.5</i> - (a) Estrutura romboédrica; (b) analogia da estrutura romboédrica com a estrutura hexagonal para calcular os parâmetros de malha.	23
<i>Figura 2.6</i> - Difractómetro de raios X.	23
<i>Figura 2.7</i> - Espectrómetro de FTIR.	24
<i>Figura 2.8</i> - Equipamento de microscopia electrónica de varrimento.	26
<i>Figura 2.9</i> - Equipamento de TGA/DSC.	28
<i>Figura 2.10</i> - Espectrómetro de massa.	29
<i>Figura 3.1</i> – Distribuição granulométrica dos pós comerciais (a) B_4C e (c) Al; (b) e (d) respectivas morfologias obtidas por SEM.	32
<i>Figura 3.2</i> - Difractogramas de raios X dos pós comerciais (a) alumínio e (b) carboneto de boro (desconvolução em anexo); G – Grafite, * $B_2O_3/H_3BO_3/B(OH)_3$.	33
<i>Figura 3.3</i> – Exemplo de um espectro EDS obtido em modo pontual do pó cerâmico comercial.	35
<i>Figura 3.4</i> - Espectros (a) FTIR (em modo transmitância) e (b) Raman da amostra - Estrutura atômica do B_4C e respectivas ligações entre os elementos estruturais.	36
<i>Figura 3.5</i> – Vibrações Raman que ocorrem na estrutura do B_4C [100].	37
<i>Figura 3.6</i> - Evolução estrutural correspondente a diferentes tempos de síntese para a mistura $B_4C+7\%at. Al$ para optimização do tempo de SM.	39
<i>Figura 3.7</i> – Evolução estrutural do pó elementar B_4C durante a SM; G – grafite; * $B_2O_3/H_3BO_3/B(OH)_3$.	39
<i>Figura 3.8</i> – Evolução do tamanho da cristalite do pó comercial função do tempo de síntese	40
<i>Figura 3.9</i> - Evolução dos parâmetros estruturais com o tempo de SM; (a) a_H e relação c_H/a_H ; (b) a_R e α_R .	41
<i>Figura 3.10</i> - Espectro Raman das amostras B_4C elementar (preto) e B_4C -SM (azul).	42
<i>Figura 3.11</i> - Espectro FTIR do pó comercial B_4C com diferentes tempos de SM.	42
<i>Figura 3.12</i> - Espectros EDS dos pós (a) B_4C comercial e (b) B_4C -SM.	43
<i>Figura 3.13</i> - Grupos funcionais que podem formar-se à superfície do pó B_4C durante a SM [68].	44
<i>Figura 3.14</i> - Imagens SEM do pó B_4C (a) inicial e após (b) 5 h, (c) 10 h e (d) 15 h de SM.	45

<i>Figura 3.15</i> - Distribuição granulométrica diferencial do pó B ₄ C-SM e comparação com a distribuição do pó inicial (traço interrompido).....	46
<i>Figura 3.16</i> – Evolução estrutural das misturas B ₄ C-Al após (a) 5; (b) 10 e (c) 15 horas de SM; G - Grafite; * B ₂ O ₃ /H ₃ BO ₃ /B(OH) ₃	48
<i>Figura 3.17</i> – Evolução do tamanho de grão das misturas B ₄ C-Al sujeitas a SM.....	49
<i>Figura 3.18</i> – Parâmetros estruturais do B ₄ C-SM e das misturas B ₄ C+Al após SM.....	50
<i>Figura 3.19</i> – Espectros FTIR das misturas B ₄ C-Al após a) 5, b) 10 e c) 15 horas de SM.....	52
<i>Figura 3.20</i> – Distribuições diferenciais das misturas B ₄ C após 15 horas SM com (a) 2,5; (b) 15 e (c) 25% Al e respectivas imagens SEM.....	53
<i>Figura 3.21</i> – Partícula de Al coberta com finos de B ₄ C.....	54
<i>Figura 3.22</i> – (a) Evolução TGA/DSC e (b) espectrómetros de massa do pó B ₄ C comercial.....	55
<i>Figura 3.23</i> – Efeito do tratamento térmico até 1200°C na estrutura do B ₄ C elementar; G – grafite; * B ₂ O ₃ /H ₃ BO ₃ /B(OH) ₃	57
<i>Figura 3.24</i> – (a) Evolução TGA/DSC e (b) espectrómetros de massa do pó B ₄ C-SM.	58
<i>Figura 3.25</i> – Espectros FTIR do pó comercial B ₄ C e B ₄ C-SM e respectivos tratamentos térmicos até 1200°C.....	59
<i>Figura 3.26</i> – Curvas (a) TGA e (b) DSC das misturas B ₄ C+Al após SM registadas em aquecimento até 1200°C.....	60
<i>Figura 3.27</i> – Curvas TGA/DSC dos pós (a) B ₄ C+25Al e (b) B ₄ C+50Al.....	61
<i>Figura 3.28</i> – Difractogramas de raios X das amostras antes e após aquecimento até 1200°C.....	62
<i>Figura 3.29</i> - Espectros FTIR das misturas após TGA/DSC até 1200°C.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1.1</i> – Concentração dos elementos estruturais na célula unitária do carboneto de boro [33, 34].	6
<i>Tabela 2.1</i> - Quantidade de pó utilizado em cada mistura inicial e correspondente composição química.	18
<i>Tabela 2.2</i> - Condições experimentais utilizadas na SM.	19
<i>Tabela 2.3</i> - Técnicas de caracterização utilizadas e respectivas informações.	19
<i>Tabela 3.1</i> – Características dos pós elementares.	31

SIGLAS

SM – Síntese Mecânica “*Mechanical Alloying*”

HEL – Limite Elástico de Hugoniot “*Hugoniot Elastic Limit*”

CFC – Cúbica de faces centradas (estrutura cristalina)

RBP – Razão massa das bolas/ massa dos pós

ACP – Agentes Controladores do Processo

rpm – Rotações por minuto

% at. – Percentagem atômica

% pd. – Percentagem ponderal

% vol. – Percentagem em volume

XRD – Difracção de raios-X “*X-Ray Diffraction*”

ICDD – Centro Internacional de Dados de Difracção “*International Center for Diffraction Data*”

FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento “*Scanning Electron Microscopy*”

EDS – Espectrometria de Dispersão de Energia “*Energy Dispersive Spectroscopy*”

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento “*Differential Scanning Calorimetry*”

TGA – Análise Termogravimétrica “*Thermogravimetric Analysis*”

EM – Espectroscopia de Massa

u.a. – Unidades arbitrárias

d_{10} – Diâmetro para o qual 10% das partículas têm diâmetro inferior (distribuição cumulativa)

d_{50} – Mediana: Diâmetro para o qual 50% das partículas têm diâmetro inferior (ou superior)

d_{90} – Diâmetro para o qual 90% das partículas têm diâmetro inferior (distribuição cumulativa)

K_{Ic} – Tenacidade à fractura

Φ – Tamanho da cristalite (Å)

B – Largura a meia altura (*rad*)

θ – Ângulo de difracção (°)

K – Constante (0,9)

λ – Comprimento de onda da radiação (Å)

η – Tensões residuais

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais para a indústria balística visa a produção de materiais leves, cada vez mais resistentes mecanicamente e capazes de manter as características estruturais. Durante os últimos anos, o carboneto de boro, vulgarmente denominado por B_4C , tem vindo a desempenhar um papel de grande importância nesta indústria. Tal, deve-se ao conjunto excelente de propriedades, como sejam a elevada dureza, elevado ponto de fusão, elevada resistência ao desgaste e elevados módulos de Young e de Hugoniot [1 – 5]. No entanto, a sua utilização a nível industrial é restrita, devido, principalmente, ao elevado ponto de fusão e à extrema susceptibilidade para a ruptura frágil [1, 6] devido à baixa tenacidade à fractura ($K_{Ic} = 3,4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) [1, 2, 7 – 9].

Num estudo recente, foi sugerido que a incorporação de uma pequena quantidade de Si (7%at.) no B_4C levaria à redução da fase minoritária $B_{12}(\text{CCC})$, responsável pelo comportamento tipo vidro do material. Estes resultados não só determinaram a causa de falha do B_4C , como sugeriram uma solução prática para melhorar o seu desempenho balístico.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação insere-se numa linha de investigação que visa incrementar o conhecimento do comportamento de novos materiais baseados no B_4C com propriedades específicas melhoradas. Neste contexto, utilizou-se a Síntese Mecânica (SM) como técnica para o fabrico de soluções sólidas de carboneto de boro com diferentes teores em Al, numa gama alargada dos 2,5 aos 50%at.. A insolubilidade de metais no B_4C é um parâmetro bem conhecido, pelo que, as soluções sólidas obtidas por SM são classificadas de metaestáveis. A escolha recaiu sobre o Al por apresentar similaridade com o Si no que concerne à densidade. As soluções sólidas foram, posteriormente, sujeitas a tratamento térmico até à temperatura máxima de 1200°C com o intuito de verificar se a estrutura metaestável se mantinha.

Em consonância com os objectivos propostos, o presente trabalho está organizado em quatro capítulos que descrevem as diferentes etapas realizadas no decurso deste estudo:

- No primeiro capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o assunto em estudo, com especial ênfase para o carboneto de boro e sua estrutura cristalina. Será também referenciado o diagrama de equilíbrio B-C e as fases que possam surgir do sistema ternário Al-B-C.

- No segundo capítulo são descritos, de forma sucinta, os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação, quer para a produção dos materiais, quer para a sua caracterização nas diversas etapas de elaboração. São ainda referidas as condições experimentais utilizadas em cada caso.

- O terceiro capítulo refere-se à apresentação e discussão dos resultados. Este capítulo contém três partes fundamentais: pós elementares, síntese mecânica e tratamento térmico.

- No quarto e último capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e propostas algumas orientações para trabalho futuro.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Carboneto de boro

O carboneto de boro é um composto cerâmico que apresenta grande potencialidade de aplicações tecnológicas devido, principalmente, à combinação das suas excelentes propriedades. Inserido no grupo dos materiais duros não metálicos, o primeiro composto de carboneto de boro foi descoberto em 1858. Posteriormente, Joly (1883) e Moissan (1894) prepararam e identificaram os compostos B_3C e B_6C , respectivamente [10]. Porém, a fórmula estequiométrica B_4C foi identificada apenas em 1934 por Ridgeway [10]. É o terceiro material mais duro conhecido rico em C, a seguir ao diamante e ao nitreto de boro cúbico [7, 11 – 13], sendo por isso muitas vezes designado de diamante negro (devido à tonalidade escura que apresenta).

A elevada dureza (40 GPa), elevada resistência ao desgaste, elevado ponto de fusão (2427°C) e boa condutividade térmica, combinadas com a baixa densidade (2,52 g/cm³), fazem deste material cerâmico um excelente atractivo em aplicações das mais diversas áreas [5, 9, 13 – 19]. Apesar de toda a potencialidade que apresenta, existem dificuldades na produção de sinterizados através da utilização de técnicas convencionais de sinterização, pois o processo requer temperatura (~2010°C) e pressão (~30 GPa) elevadas e uma atmosfera inerte [6]. A utilização da sua excepcional dureza é, portanto, limitada pela sua baixa sinterização, baixa tenacidade à fractura e baixa resistência à oxidação.

A complexa estrutura cristalina e a ampla região de estabilidade de fases contribuem para que alguns aspectos fundamentais das ligações químicas no carboneto de boro e as mudanças estruturais causadas pela variação da concentração de carbono ainda não sejam claramente entendidas.

1.1.1. Estrutura cristalina

O carboneto de boro apresenta, à temperatura ambiente, uma estrutura cristalina do tipo romboédrica cujos átomos estabelecem ligações covalentes entre si [11, 13, 20 – 23]. Apesar de possuir um largo domínio de composições, a sua estrutura consiste numa fase única formada por um arranjo regular de icosaedros (de 12 átomos de boro) colocados nas

principais posições da célula unitária romboédrica, cuja cadeia principal comporta uma cadeia de três átomos paralela ao eixo dos x (figura 1.1) [11, 22 – 28].

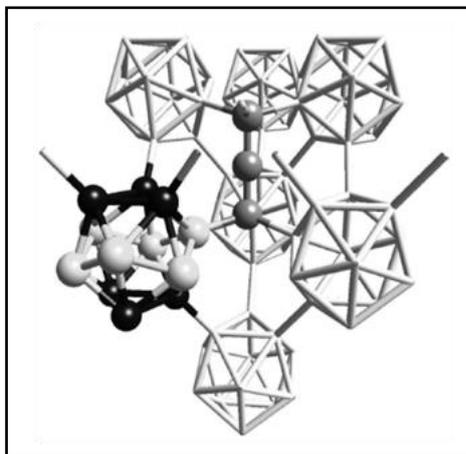


Figura 1.1 – Estrutura cristalina do carboneto de boro [22].

Dependendo da localização dos átomos nos icosaedros, assim são consideradas as posições polares ou equatoriais. Dos doze átomos, seis formam as faces superior e inferior (em forma de triângulo) dos icosaedros, e estão directamente ligados a átomos de icosaedros vizinhos por ligações covalentes – encontrando-se nos chamados sítios polares (representados a preto na figura 1.1). Os restantes seis vértices do icosaedro (átomos brancos na figura) são designados por sítios equatoriais e cada átomo aí localizado estabelece uma ligação covalente com um átomo final da cadeia principal [22].

Os detalhes na estrutura romboédrica do carboneto de boro estão longe de ser um tema consensual. O intervalo de homogeneidade deste material está relacionado com a variação do teor em carbono, e situa-se entre 8,6 e 18,8%at.C [13, 29, 30, 31], estendendo-se desde um limite rico em carbono – $B_{\sim 4,3}C$ – até um limite rico em boro – $B_{11}C$ [20, 26, 31 – 34], figura 1.2, sendo que a estrutura romboédrica é mantida em todo o intervalo de homogeneidade [13]. A ampla faixa de concentração de C ocorre devido à possível substituição de átomos de boro por átomos de carbono (e vice-versa), tanto nos icosaedros como nas cadeias.

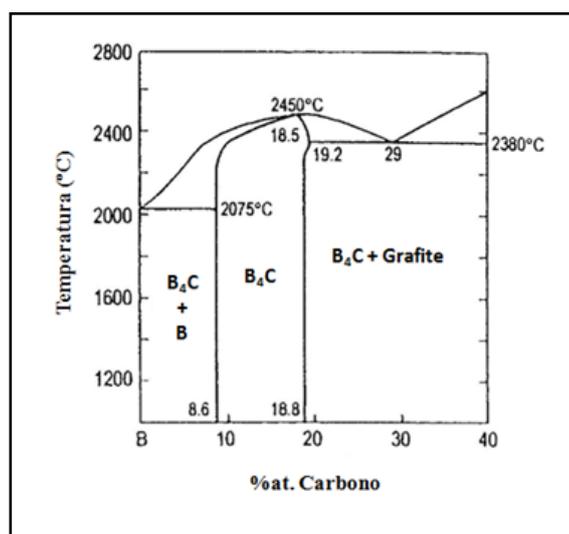


Figura 1.2 – Diagrama de fases B-C [31].

De acordo com cálculos teóricos, a estrutura do carboneto de boro considerada como a mais estável termodinamicamente é a $B_{13}C_2$ [$B_{12}(CBC)$], sendo por isso, tomada como referência em vários trabalhos científicos [23, 26, 32, 33, 35]. A variação do teor em carbono ao longo do intervalo de homogeneidade do carboneto de boro conduz a variações na concentração dos icosaedros B_{12} e $B_{11}C$ e nas cadeias CBB e CBC, podendo ocorrer ainda cadeias sem átomos [20, 21, 35]. De salientar que no limite rico em carbono ($B_{\sim 4,3}C$) a probabilidade de existência de icosaedros do tipo $B_{11}C$ sobrepõe-se à do tipo B_{12} . Mais ainda, neste limite a célula elementar do carboneto de boro não apresenta lacunas na cadeia principal. Tal resultado explica-se tendo em conta que o aumento da percentagem em carbono provoca um aumento do número de electrões de valência, reduzindo a probabilidade de formação destes defeitos pontuais que surgem para compensar a deficiência em electrões [35]. Na tabela 1.1 apresenta-se a concentração quantitativa dos elementos estruturais do carboneto de boro calculada para todo o intervalo de homogeneidade com recurso à espectroscopia FTIR e Raman.

Apesar de não haver concordância sobre a estrutura hipoteticamente ideal $B_{13}C_2$, existe um consenso geral que na estrutura com estequiometria $B_{12}C_3$ (ou $B_{\sim 4,3}C$) os átomos da cadeia principal são maioritariamente CBC e os icosaedros são do tipo $B_{11}C$, com o carbono localizado num sítio polar. De acordo com Werheit *et al* [34, 36], os átomos de C localizam-se apenas em sítios polares dos icosaedros.

Tabela 1.1 – Concentração dos elementos estruturais na célula unitária do carboneto de boro [33, 34].

	$B_{13}C_2$	$B_{\sim 4,3}C$
Icosaedros B_{12}	42	0
Icosaedros $B_{11}C$	58	100
C-B-C	62	81
C-B-B	19	19
$B\Box B$ (\Box , lacuna)	19	0

Contudo, o número n e a localização dos átomos de carbono nos icosaedros $B_{12-n}C_n$ ainda não se encontram bem definidos [37] devido à semelhança entre os átomos de carbono e de boro que dificulta a identificação da posição exacta que estes ocupam na célula unitária. Também a sequência dos átomos na cadeia tem suscitado alguma controvérsia. É difícil encontrar carboneto de boro com a estequiometria exacta de B_4C [37], uma vez que a estrutura do carboneto de boro apresenta uma mistura de diferentes elementos estruturais [20, 23, 32, 35, 38]. Como tal, o material pode ser composto por vários polítipos diferentes, correspondendo a cada polítipo uma determinada cadeia e um determinado icosaedro. Na figura 1.3 encontram-se representados os polítipos $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CCC)$ e $B_{11}C(CBC)$.

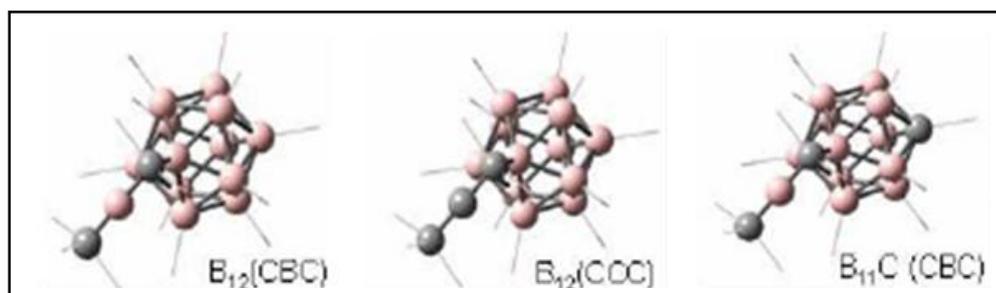


Figura 1.3 – Polítipos $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CCC)$ e $B_{11}C(CBC)$ [37].

1.1.2. Comportamento ao impacto

O carboneto de boro apresenta o mais elevado limite elástico de Hugoniot (HEL) de entre os materiais cerâmicos, característica que lhe confere uma elevada capacidade de protecção balística. Esta propriedade define-se como a tensão dinâmica uniaxial máxima que um material pode suportar elasticamente quando sujeito a pressão [37]. Apesar de apresentar um HEL extraordinário (15 – 20 GPa [39]), o carboneto de boro exhibe um comportamento frágil quando é ultrapassado este limite [37, 40, 41].

Quando o carboneto de boro é sujeito a um impacto com uma certa intensidade podem surgir pequenas áreas amorfas, permanecendo o restante material intacto (figura 1.4). Isto indica que o mecanismo de colapso da estrutura não é intrínseco ao material, mas sim a pequenas regiões.

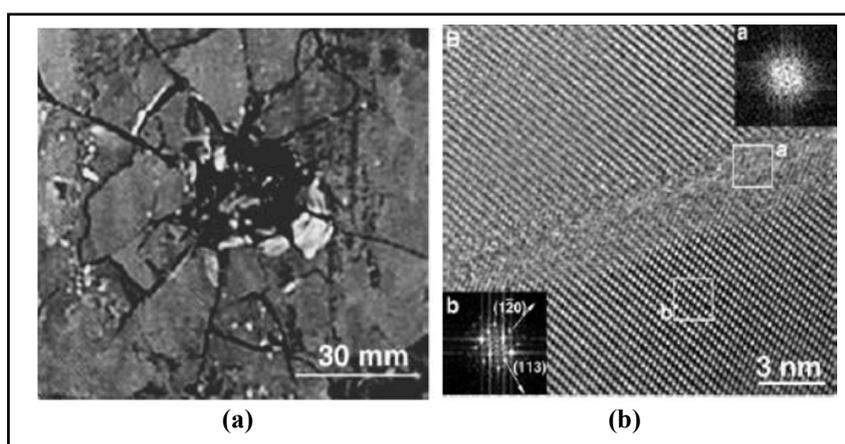


Figura 1.4 – (a) Alvo balístico em B_4C após impacto; (b) imagem TEM de banda nanométrica de carbono amorfo (amorfização localizada) [42].

G. Fanchini *et al* [37] atribuíram este comportamento a uma transição para o estado amorfo quando o material é submetido a uma pressão de 6 GPa. Esta transição foi explicada devido à presença do polítipo $B_{12}(CCC)$ que colapsa a uma pressão muito inferior em relação à dos restantes polítipos, uma vez que este não necessita de nenhuma alteração na estrutura dos icosaedros para ocorrer segregação de icosaedros de boro e grafite. A grafite é a responsável pelo comportamento tipo vidro do material.

1.2. Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento metálico mais abundante na crosta terrestre e um dos mais recentes a ser utilizado a nível industrial. A sua produção actual supera a produção de todos os outros metais não ferrosos [49]. A variedade de aplicações deste elemento deve-se às características físico – químicas que apresenta, em especial o baixo peso específico, comparativamente com outros metais de grande consumo, elevada resistência à corrosão, elevada ductilidade e elevada condutividade térmica e eléctrica [49]. Devido à elevada afinidade química para o oxigénio, não se encontra na natureza como

substância elementar, mas sim na forma combinada, nomeadamente em óxidos e silicatos [50]. A elevada resistência à corrosão deve-se à formação de uma fina camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) transparente e extremamente aderente à superfície, que confere essa característica ao evitar o prosseguimento da oxidação – passivação.

De seguida, enumeram-se as principais propriedades físicas e mecânicas do alumínio com um grau de pureza de 99,99% [49]:

- Ponto de fusão: $660,2^\circ\text{C}$
- Ponto de ebulição: 2480°C
- Estrutura cristalina: CFC
- Densidade: $2,7 \text{ g/cm}^3$
- Módulo de elasticidade: 70 GPa

1.3. Sistema Al-B-C

Da interacção química do carboneto de boro com o alumínio a altas temperaturas podem surgir fases binárias e ternárias como proposto nos diagramas de equilíbrio Al-B-C [43 – 46]. Muitos são os compostos binários e ternários com diferentes composições e estruturas cristalinas reportados na literatura para o sistema B_4C -Al pois, de acordo com G. Arslan [6], uma alteração da composição do carboneto de boro do limite rico em B para o limite rico em C altera significativamente o tipo de reacções que podem ocorrer. A composição de fases é ainda afectada por uma série de parâmetros que incluem as condições de sinterização do B_4C e a relação metal – cerâmico. Além disso, amostras sob condições idênticas mas utilizando B_4C produzido por diferentes fornecedores mostram, muitas vezes, composições de fases significativamente diferentes [43].

A formação de novas fases afecta directamente a microestrutura e as propriedades mecânicas do material [43] e, por isso, estas assumem um papel preponderante no comportamento mecânico final, uma vez que o desempenho do material depende da composição química.

J. C. Viala [47] reportou no seu trabalho oito compostos (binários e ternários) para o sistema Al-B-C: Al_4C_3 , B_4C , AlB_2 , AlB_{12} , $\text{Al}_3\text{B}_{48}\text{C}_2$ (β - AlB_{12}), $\text{AlB}_{24}\text{C}_4$ (AlB_{10}), $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ($\text{Al}_8\text{B}_x\text{C}_6$) e Al_3BC (X, Al_4BC), enquanto Halverson *et al* [44], que estudaram em detalhe este assunto, reportaram nove fases para o mesmo sistema. A figura 1.5 ilustra o resultado

as reacções termoquímicas encontradas por Halverson *et al* e os produtos de reacção formados quando se alcançam as condições de equilíbrio, num intervalo de temperatura entre 800 e 1400°C.

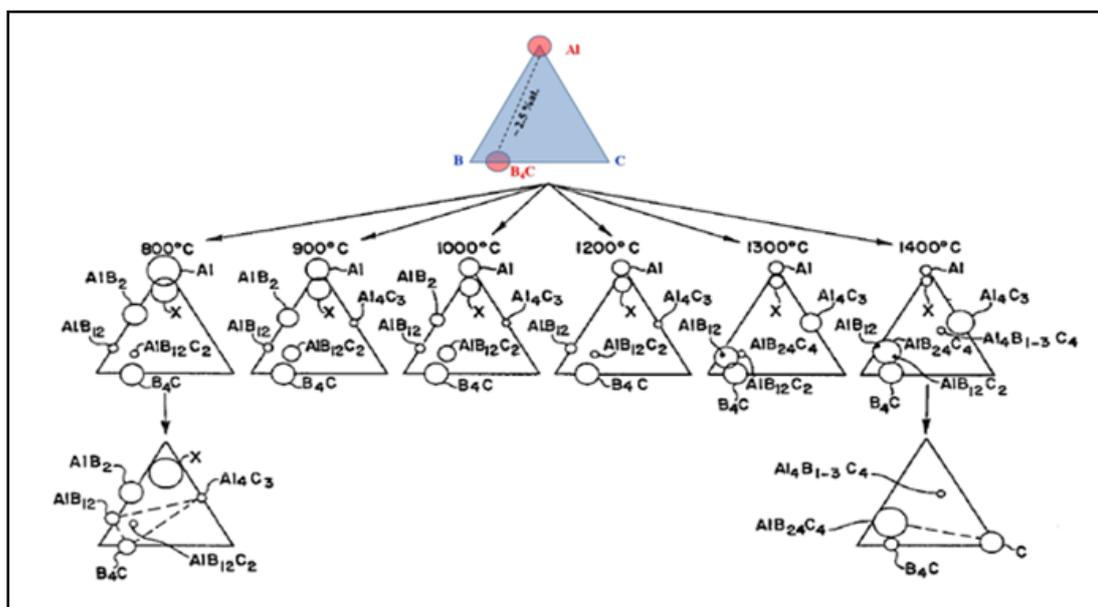


Figura 1.5 – Reacções termodinâmicas para o sistema ternário Al-B-C entre 800 e 1400°C [44].

Como sugerido no sistema ternário de partida, o limite máximo de solubilidade do alumínio no carboneto de boro em condições de equilíbrio é baixo, aproximadamente 2,5 %at..

A reactividade entre o B_4C e o Al para temperaturas inferiores a 800°C é baixa porém, Pyzic e Beaman [46] estudaram o efeito da temperatura a partir dos 450°C. Estes investigadores relataram que a reacção entre o carboneto de boro e o alumínio inicia-se aos 450°C com a formação de fases ternárias de várias composições, que se encontram entre $Al_{2,6}B_{1,8}C$ e Al_4BC , dependendo das condições de processamento. Acima dos 600°C forma-se a fase AlB_2 , conduzindo à rápida diminuição do teor em Al no material compósito. Entre 600 e 700°C as principais fases presentes são a AlB_2 e o B_4C . Após 700°C, a fase AlB_{12} coexiste com o B_4C e o Al. Para temperaturas superiores a 800°C, a velocidade de reacção é tão elevada que o controlo da microestrutura para alcançar uma determinada composição é difícil devido, principalmente, à formação de fases não desejadas.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais bem como a técnica de processamento utilizada neste trabalho, a Síntese Mecânica, sobre a qual recairá especial atenção. Os materiais foram caracterizados no estado inicial e após as várias etapas de processamento, recorrendo a diferentes técnicas experimentais.

2.1. Técnica de Processamento

2.1.1. Síntese Mecânica

A Síntese Mecânica (SM) é uma técnica de processamento de pós no estado sólido que permite sintetizar uma grande variedade de materiais cristalinos, amorfos e soluções sólidas, com estruturas estáveis ou metaestáveis [51 – 54].

Esta técnica foi inicialmente desenvolvida no final dos anos 60 por S. Benjamin e seus colaboradores, no Laboratório de Investigação Paul D. Merica da INCO (*International Nickel Company*) [51, 55] e destinava-se à produção de superligas de níquel de resistência mecânica melhorada, endurecidas por dispersão de óxidos para aplicações na indústria aeroespacial [51, 56, 57]. Desde o seu desenvolvimento até aos dias que correm, o processo de SM tem vindo a ser cada vez mais utilizado na produção de materiais como metais, cerâmicos e compósitos, verificando-se um desenvolvimento crescente tanto a nível científico como industrial.

O processo consiste basicamente em submeter uma mistura de pós elementares ou compostos, a colisões de alta energia dentro de um moinho até se obter partículas de tamanho reduzido e estável. Para tal, utiliza-se um conjunto de bolas de moagem animadas com determinado movimento de forma a colidirem aleatoriamente com a mistura de pós, de modo a obter um produto final quimicamente homogéneo. Este processo é normalmente realizado sob atmosfera inerte e envolve sucessivas etapas de aglomeração, soldadura e fractura das partículas.

Por rotação ou vibração do vaso do moinho, são originadas forças compressivas de impacto altamente energéticas entre as partículas, as bolas de aço (ou de outro material com elevada dureza) e as paredes do moinho (figura 2.1), provocando deformação plástica,

endurecimento e consequente fractura das partículas, isto é o que acontece em metais dúcteis.

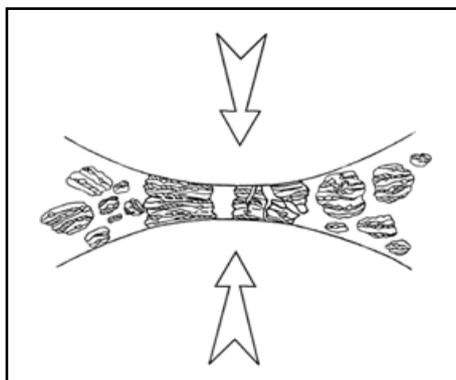


Figura 2.1 – Colisão bola – pó – bola durante a SM [52, 54].

Uma vez que a SM é realizada totalmente no estado sólido, é possível formar novas ligas utilizando misturas de pós com altos e baixos pontos de fusão, por exemplo, o processamento de uma mistura de pós que apresentam temperaturas de fusão muito diferentes e obter soluções sólidas com teores de soluto muito acima da composição de equilíbrio, isto é, sobressaturadas [56]. Foi com base nesta característica que se utilizou a SM para produzir soluções sólidas sobressaturadas.

Durante o tempo de colisão entre as bolas e os pós é possível ocorrerem reacções químicas e transformações de fase devido ao contacto entre a superfície das partículas de composição diferente, à elevada densidade de defeitos existentes na rede cristalina e à alta pressão e aumento de temperatura gerados durante a colisão. Deste modo, é possível obter estruturas que são ou não previstas pelos diagramas de equilíbrio após algumas horas de síntese.

Os materiais resultantes do processo de SM possuem, na maior parte dos casos, fronteiras de grão relativamente espessas e grão nanométrico com elevada densidade de deslocações o que se traduz em propriedades únicas muito diferentes das obtidas por processos de síntese convencionais.

De seguida enumeram-se algumas das possibilidades do processo de SM [52]:

- Produção de dispersões finas de partículas de segunda fase (geralmente óxidos)
- Extensão dos limites de solubilidade no estado sólido
- Refinamento do tamanho de grão até à escala nanométrica

-
- Síntese de novas fases cristalinas e quasicristalinas
 - Formação de fases amorfas

As partículas, quando submetidas a colisões de alta energia no interior de um moinho, passam por processos de aglomeração/soldadura e fractura. Dependendo da resposta das partículas no momento da absorção de energia derivada das bolas, predomina um destes processos. As misturas iniciais são usualmente classificadas em três categorias de acordo com a ductilidade das matérias-primas: dúctil – dúctil, dúctil – frágil e frágil – frágil [52, 57].

A síntese mecânica é um processo complexo que envolve a optimização de um número considerável de variáveis de modo a serem atingidas as propriedades, fases e/ou as microestruturas desejadas. As variáveis que se consideram como as mais importantes do processo são:

- a) Tipo de moinho
- b) Materiais e dimensões da taça e das bolas de síntese
- c) Velocidade de rotação
- d) Tempo de síntese
- e) Razão em peso entre bolas e pó (RBP)
- f) Atmosfera utilizada durante a síntese
- g) Agentes controladores do processo
- h) Temperatura atingida durante a síntese

De algum modo, as variáveis mencionadas estão interligadas. Por exemplo, o tempo de síntese depende do tipo de moinho, da temperatura atingida durante o processo, da razão massa das bolas – massa dos pós, do preenchimento do recipiente, etc. Assim, a optimização destas variáveis pode ser determinante na qualidade do produto final [51 – 54, 58, 59] e, por isso, é necessário fazer um estudo destas variáveis para uma correcta abordagem da SM.

a) Tipo de moinho

A SM é normalmente realizada em moinhos de bolas de “elevada energia”, como são os moinhos planetários (sendo o modelo mais conhecido o *Pulverisette* da Fritsch –

modelo utilizado neste estudo), os moinhos vibratórios (cuja marca mais conhecida é a *Spex*) e os moinhos de desgaste ou atrito (attritor) [59]. Os moinhos diferem na capacidade e velocidade das bolas, tipo, eficiência da síntese e outros parâmetros como, por exemplo, a existência de sistemas de arrefecimento e controlo de atmosfera. A eficácia de cada moinho depende das diferenças de funcionamento.

A transferência de energia para as partículas é feita pelo impacto das bolas em movimento. A elevada frequência de impacto resulta normalmente, num aumento da temperatura do processo. Dos três tipos de moinhos atrás mencionados, a frequência de impacto é menor nos moinhos de desgaste e maior nos moinhos vibratórios, sendo estes os moinhos com maior energia de síntese, embora não apresentem a maior velocidade linear das bolas.

Em geral, nos moinhos planetários a energia é transferida das bolas para as partículas através de movimentos de rotação, em sentidos opostos, da taça que contém a mistura e da placa de suporte. Estes movimentos são responsáveis pelo aparecimento de forças centrífugas e de *Coriolis*. A força centrífuga actua em direcções alternadas sobre as esferas e faz com que estas choquem repetidamente com a parede do recipiente com impactos bastante eficientes. A figura 2.2 pretende ilustrar o movimento das bolas e da mistura no interior da taça.

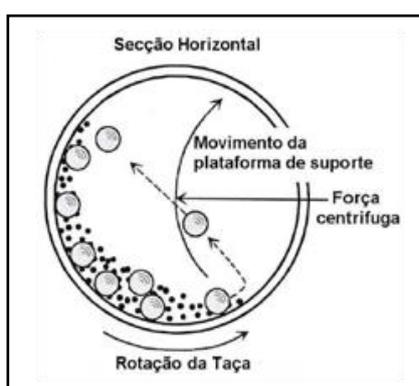


Figura 2.2 – Movimento das bolas e da mistura no interior da taça num moinho planetário [51].

Deste modo, existe um efeito de fricção quando as bolas e as partículas da mistura se movimentam sobre a parede interior da taça, e um efeito de impacto quando as bolas se movimentam livremente para o lado oposto àquele em que se encontravam no interior da

taça, acabando por colidir com o pó. Consegue-se obter uma elevada taxa de fragmentação das partículas devido à elevada aceleração das bolas.

Os moinhos vibratórios apresentam baixa capacidade e, por isso, são utilizados para sintetizar pequenas quantidades de pó em tempos comparativamente curtos. Relativamente ao modo de funcionamento, a taça é sujeita a um energético movimento oscilatório lateral, o que provoca colisões a alta velocidade entre as bolas e destas contra a parede do recipiente. Neste processo são as forças de impacto que prevalecem.

Em relação aos moinhos de desgaste, a mistura inicial é colocada juntamente com as bolas num recipiente cilíndrico, disposto na vertical. O que difere este processo dos atrás referidos é que, neste caso, o recipiente permanece estático durante a síntese, sendo que as esferas e o pó são movimentados por um eixo com diversos agitadores que giram com uma velocidade de rotação (ω) de 100 a 1000 rpm no interior do moinho.

Assim, as bolas são impelidas contra os agitadores, contra as paredes e entre si, ocorrendo a transferência de energia para as partículas. Nos moinhos de desgaste é o efeito de atrito que domina o processo de síntese. Nestes moinhos é possível controlar o tempo de síntese, que costuma ser relativamente curto.

a) Materiais e dimensões da taça e das bolas de síntese

O material constituinte da taça e das bolas de síntese é um parâmetro importante e pode influenciar a composição final do material após a síntese. De facto, com o impacto das bolas na parede interior da taça pode haver incorporação do material da taça e das bolas na mistura em processamento. Como resultado, pode ocorrer a contaminação dos pós (no caso do material da taça e das bolas ser diferente do da mistura) ou alteração da proporção química dos elementos relativamente à mistura de pós inicial (no caso do material da taça e das bolas ser igual a um dos elementos da mistura). Para além do material das bolas e da taça, o grau de contaminação da mistura final vai depender ainda de outros parâmetros, tais como a energia de impacto, a velocidade e o tempo de síntese. Os materiais mais utilizados no fabrico das taças e das bolas são o aço inoxidável, o aço ao cromo temperado e revenido, o WC – Co, a alumina, a sílica, a zircónia e o nitreto de silício.

As dimensões da taça dependem do tipo de moinho utilizado sendo, regra geral, o moinho vibratório de menor dimensão e o attritor de maior capacidade.

De um modo geral, as bolas de moagem utilizadas na SM têm sempre a mesma dimensão. A utilização de bolas todas iguais acaba por originar pistas na parede interior da taça, com a consequente viciação do movimento das bolas. Porém, bolas de moagem com diferentes dimensões proporcionam uma maior energia de colisão.

b) Velocidade de rotação

Existe uma relação directa entre a velocidade de rotação e a energia do processo. Isto é, quanto maior for a velocidade de rotação, maior será a energia transmitida à mistura. Elevadas velocidades têm como consequência temperaturas elevadas e, por conseguinte, o processo de difusão ocorre mais facilmente, provocando uma maior contaminação. Também as bolas no interior da taça sofrem um aumento da velocidade e a intensidade do impacto será também maior. Para uma determinada mistura, a utilização de diferentes velocidades de rotação resultará na obtenção de partículas que apresentam estados químicos e estruturais diferentes.

c) Tempo de síntese

É um dos parâmetros mais significativos pois tem efeito directo na formação das fases. O tempo de síntese depende do tipo de moinho, da intensidade de síntese, da RBP e da temperatura atingida durante o processo e deverá ser seleccionado de maneira a alcançar o equilíbrio entre as etapas de aglomeração/soldadura e os de fractura. Ao seleccionar-se este parâmetro dever-se-á ter em conta que o seu aumento conduz a uma homogeneização da mistura a nível morfológico, químico e estrutural. Porém, o grau de contaminação dos pós aumenta com o tempo de síntese devido ao desgaste dos materiais de moagem. Por outro lado, um tempo de síntese reduzido exige velocidades de rotação elevadas, podendo originar um aumento da temperatura no interior da taça. Deste modo, é importante que este parâmetro seja apenas o estritamente necessário para cada sistema em particular.

d) Razão em peso entre bolas e pó (RBP)

O número de colisões por unidade de tempo aumenta com o aumento da razão em peso entre bolas e pó. Uma RBP elevada favorece os fenómenos de aglomeração/soldadura e fractura das partículas de pó. Porém, pode ocorrer um aquecimento excessivo que pode alterar a constituição das fases formadas. Se a carga de bolas for muito reduzida a transferência de energia é pequena (o número de colisões diminui) e, consequentemente o

tempo de síntese será maior. Por outro lado, se a carga de bolas for elevada, a energia transferida é elevada, pois o número de colisões aumenta. Em geral, a razão óptima bolas/pó está compreendida entre 10:1 e 20:1. No entanto, esta razão depende do tipo de moinho utilizado na realização da SM. É necessário que no interior da taça exista espaço suficiente para que as bolas e o pó se movimentem livremente durante o processo. No caso da taça ficar demasiado cheia, haverá uma menor mobilidade das bolas e, conseqüentemente, a energia de impacto será pequena. Assim, considera-se habitualmente que cerca de 50% do volume da taça deverá permanecer livre. Este parâmetro interfere directamente no tempo necessário para se alcançar os resultados requeridos [60].

e) Atmosfera utilizada durante a síntese

A atmosfera sob a qual se realiza a SM pode influenciar a composição do produto final. De modo a evitar qualquer tipo de contaminação, o equipamento onde se realiza a síntese deve ser previamente evacuado e preenchido com gases inertes. Os gases inertes mais utilizados são o argón, com elevado grau de pureza, o hélio e o azoto, sendo este último utilizado com alguma precaução, uma vez que a sua reactividade é elevada com alguns metais como, por exemplo, o titânio. A presença de ar nos recipientes conduz à formação de óxidos e nitretos especialmente para pós reactivos.

f) Agentes controladores do processo (ACP)

Os materiais dúcteis (como por exemplo o Al e o Ti) apresentam uma excessiva tendência para se aglomerarem às paredes da taça e às bolas de moagem, impossibilitando a correcta evolução da SM. Para evitar que tal aconteça, torna-se por vezes necessária a adição dos denominados agentes controladores do processo. Os ACP podem apresentar-se sob a forma sólida, líquida ou gasosa e são geralmente, compostos orgânicos e, portanto, constituídos à base de carbono, oxigénio e hidrogénio. Sendo compostos orgânicos apresentam pontos de fusão e ebulição baixos, decompondo-se facilmente devido ao aquecimento gerado durante a síntese. São adsorvidos pela superfície das partículas dos pós, diminuindo a tensão superficial destas e minimizando a formação de aglomerados. Como a energia necessária para o processo físico de redução da dimensão das partículas é directamente proporcional à tensão superficial, uma redução deste factor tem como consequência a formação de pós mais finos. A quantidade de agentes a utilizar pode variar

entre 1 a 5% em peso relativamente à quantidade total de pó [51]. Entre os principais agentes incluem-se o ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol.

g) Temperatura atingida durante a síntese

A temperatura atingida durante a síntese é um parâmetro bastante importante já que favorece os processos de soldadura e difusão que levam à formação de fases quer sejam soluções sólidas, compostos intermetálicos, nanocompósitos ou fases amorfas. Por um lado, se a temperatura no interior da taça for elevada (elevada difusibilidade), facilitar-se-á a formação de fases que necessitam de elevada mobilidade atômica, i.e., fases cristalinas estáveis. Por outro lado, se a temperatura for baixa facilitar-se-á a formação de fases amorfas ou nanocristalinas.

É extremamente difícil determinar a temperatura da mistura, podendo esta ser estimada através de modelos apropriados ou recorrendo à observação da estrutura do pó final, verificando alterações que possam ocorrer durante a SM.

Para que não ocorra um aumento significativo da temperatura, realizam-se normalmente intervalos de pausa entre cada ciclo de síntese.

A SM foi realizada num moinho planetário *Pulverisette 6* da marca Fritsch (figura 2.3) pertencente ao Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (GMES/DEM/FCTUC).

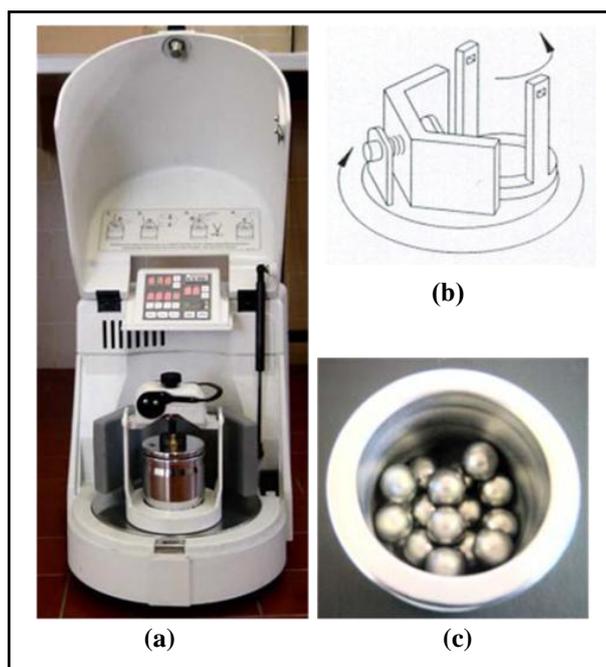


Figura 2.3 – Equipamento de SM; (a) Moinho planetário de bolas *Pulverisette 6*; (b) Sistema de compensação de massas e sentido de rotação da plataforma e da taça de síntese; (c) Taça e bolas utilizadas.

Trata-se de um moinho de bolas planetário de “alta energia” que contém um sistema de compensação de massas e em que são programáveis parâmetros tais como o tempo de síntese de cada ciclo, o número de ciclos, o tempo de pausa entre ciclos e a velocidade de rotação. A taça e as bolas de moagem utilizadas são de aço ao cromo temperado e revenido. Utilizaram-se neste trabalho 10 bolas com 20 mm de diâmetro cada.

Foi calculada a proporção a utilizar dos pós comerciais de B₄C e AL para um total de 21 g de mistura. Na tabela 2.1 estão indicadas as quantidades de pó utilizado em cada mistura inicial, bem como a correspondente composição química (percentagem em peso, percentagem atômica e percentagem volúmica).

Tabela 2.1 - Quantidade de pó utilizado em cada mistura inicial e correspondente composição química.

Mistura (21 g)	Massa B₄C (g)	Massa Al (g)	Dopante (%at.)	Dopante (%pd.)	Dopante (%vol.)
B₄C-2,5Al	20,7403	0,2596	2,5	1,2366	1,1561
B₄C-5Al	20,4737	0,5262	5	2,5057	2,3425
B₄C-10Al	19,9192	1,0807	10	5,1465	4,8200
B₄C-15Al	19,3338	1,6661	15	7,9338	7,4442
B₄C-25Al	18,0602	2,9397	25	13,9988	13,1886
B₄C-50Al	14,1098	6,8901	50	32,8104	31,3078

Foram programados tempos de pausa intercalados com os de síntese de modo a evitar o aquecimento excessivo no interior da taça. Porém, por motivos de concepção do equipamento, não foram efectuadas quaisquer medições de temperatura. Todo o processo foi realizado em atmosfera inerte de argon. Este gás foi introduzido no início da síntese e sempre que a taça foi aberta para recolha de amostras.

As condições experimentais utilizadas na SM foram iguais para todas as misturas e encontram-se compiladas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Condições experimentais utilizadas na SM.

Mistura	B ₄ C – Al
RBP	15:1
Diâmetro das bolas (mm)	20
Quantidade inicial da mistura (g)	21
Velocidade de rotação (rpm)	300
Tempo total de síntese (h)	15
Atmosfera protectora	Árgon
Tempo de síntese/pausa (min)	15/10

2.2. Técnicas de caracterização

A caracterização das amostras foi realizada recorrendo a diversas técnicas experimentais. Na tabela 2.3 identificam-se as técnicas utilizadas neste estudo e a informação proveniente de cada uma.

Tabela 2.3 - Técnicas de caracterização utilizadas e respectivas informações.

Técnica de caracterização	Tipo de caracterização	Informação
Difracção de raios X	Estrutural	Identificação de fases Parâmetros estruturais Tamanho de grão
FTIR/Raman	Ligação química	Identificação de grupos funcionais
SEM/EDS	Morfologia	Aspectos morfológicos da superfície Distribuição química elementar/local (EDS)
Distribuição granulométrica	Granulometria	Tamanho de partícula
DSC/TG	Análise térmica	Estabilidade térmica Transformações de fase
Espectrómetro de massa	Análise térmica	Identificação de compostos voláteis
Análise elementar ao carbono	Combustão	Teor em C

2.2.1. Difracção de Raios X, XRD¹

Os raios X são um tipo de radiação electromagnética com um comprimento de onda compreendido entre 1 a 100 nm, tornando-se eficazes na interacção com a estrutura cristalina dos materiais. A difracção de raios X é uma técnica analítica não destrutiva que permite identificar as fases cristalinas presentes num material (sólido ou em pó). A técnica consiste em direccionar um feixe de raios X de comprimento de onda conhecido sobre a superfície do material. Da interacção dos raios X com o material alguma radiação é difundida de forma coerente (pelos átomos do material) e o feixe é então difractado. Para tal, é necessário satisfazer certas condições traduzidas pela lei de Bragg (figura 2.4 e equação 2.1). Esta lei relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma família de planos d_{hkl} , com o ângulo entre o plano (hkl) e a direcção do feixe incidente θ , sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e n um número inteiro que define a ordem da reflexão.

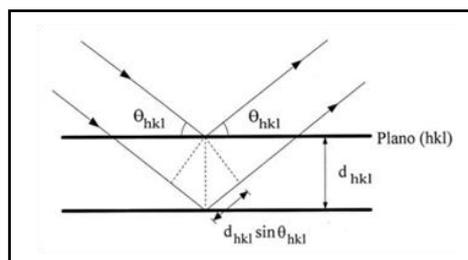


Figura 2.4 – Lei de Bragg.

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

Um espectro de difracção de raios X ou difractograma, consiste numa série de picos que são caracterizados pelas suas posições, intensidades e larguras. A indexação das fases presentes num difractograma é efectuada por comparação dos valores das distâncias interplanares com os valores indicados nas fichas padrão (fichas ICDD²).

A posição e a largura dos picos de difracção dependem da estrutura e das fases existentes na amostra e estão relacionados com o parâmetro de malha e com o tamanho das cristalites, respectivamente. Para cada fase cristalina é possível determinar os parâmetros de malha, a simetria da estrutura, o tipo de célula unitária e a disposição dos átomos na

¹ Do inglês: X-Ray Diffraction

² Do inglês: International Centre for Diffraction Data

mesma. A difracção é o resultado da ordem estrutural da matéria cristalina. A desordem estrutural, ou amorfismo, resulta num alargamento e diminuição da intensidade dos picos de difracção até à sua extinção, parcial ou total.

Sempre que os picos apresentavam sinais evidentes de assimetria, foi ajustada uma função Voigt ao seu perfil, de modo a proceder à desconvolução dos picos de difracção. Trata-se de uma das funções mais utilizadas neste tipo de estudo, uma vez que esta função é uma junção das funções Cauchy (relativa ao tamanho das cristalites) e Gauss (relativa às microtensões). Uma vez que a radiação utilizada não era monocromática, surgem sempre duas componentes: $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ o que significa que os picos de difracção são dupletos. A existência deste duplete complica a análise do alargamento, pelo que é necessário eliminar o efeito da segunda componente. Este procedimento foi efectuado aos picos de difracção das amostras, com auxílio do programa Origin.

As variações detectadas na largura dos picos de difracção, que pode ser tomada como a largura a meia altura (FWHM^3), estão relacionadas com as características estruturais das amostras, isto é, tamanho de grão e grau de cristalinidade. O tamanho de grão pode ser determinado pela fórmula de Scherrer [61] representada na equação 2.2, que relaciona a largura a meia altura com o tamanho das cristalites.

$$\phi = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.2)$$

Φ – Tamanho da cristalite (Å)
 B – Largura a meia altura (*rad*)
 θ – Ângulo de difracção (°)
 K – Constante (0,9)
 λ – Comprimento de onda da radiação (Å)

A aplicação directa da fórmula de Scherrer, a partir da largura dos picos de difracção, para calcular o tamanho de grão, pode conduzir a erros significativos já que não entra em linha de conta com a presença de tensões internas, pelo que, frequentemente os valores calculados são menores que os reais. Tal é o caso de materiais obtidos por síntese mecânica. Portanto, a largura do pico depende, aproximadamente, do conteúdo de microtensões (σ) originadas por defeitos cristalinos, tais como impurezas, deslocções, etc., de acordo com a seguinte equação [63]:

³ Do inglês: Full Width at Half Maximum

$$L = 4\sigma \operatorname{tg}\theta \quad (2.3)$$

O método utilizado para a determinação do tamanho de grão foi o de Williamson-Hall [60], equação 2.4, que combina na largura do pico o efeito do tamanho de grão e as tensões residuais (η).

$$B \cos \theta = \frac{K\lambda}{\phi} + 4\eta \sin \theta \quad (2.4)$$

Os parâmetros de rede da estrutura cristalina romboédrica foram calculados através das distâncias interplanares, obtidas pelos difractogramas de raios X, sendo o parâmetro de malha refinado pelo método dos mínimos desvios quadrados. Para tal, as dimensões da célula romboédrica foram tratadas como uma célula hexagonal (a_H e c_H) e só depois transformadas nas coordenadas a_R e α_R [64]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \times \left(\frac{h^2+k^2+hk}{a_H^2} \right) + \frac{l^2}{c_H^2} \quad (2.5)$$

$$a_H = \sqrt{\frac{h^2+k^2+hk}{\frac{3}{4} \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c_H^2} \right)}} \quad (2.6)$$

$$c_H = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{4}{3} \times \left(\frac{h^2+k^2+hk}{c^2} \right)}} \quad (2.7)$$

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \quad (2.8)$$

$$\alpha_R = \cos^{-1} \left(\frac{2 \left(\frac{c_H}{a_H} \right)^2 - 3}{2 \left(\frac{c_H}{a_H} \right)^2 + 6} \right) \quad (2.9)$$

Na figura 2.5 faz-se a analogia entre as estruturas romboédrica e a hexagonal para calcular os parâmetros de malha.

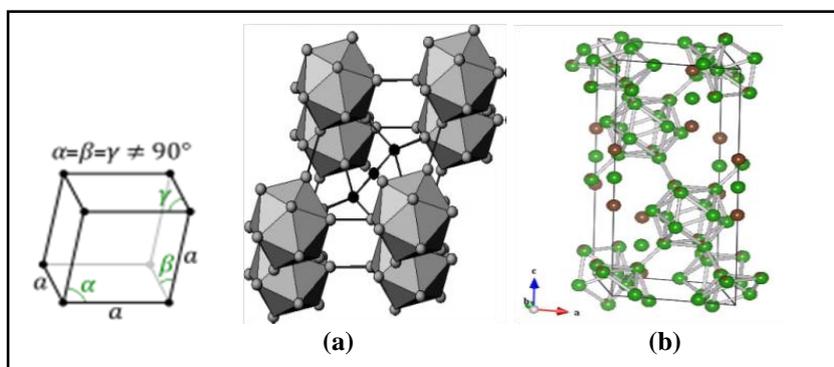


Figura 2.5 - (a) Estrutura romboédrica; (b) analogia da estrutura romboédrica com a estrutura hexagonal para calcular os parâmetros de malha.

As amostras sob a forma de pó foram analisadas num difractómetro Philips, modelo X'Pert, com goniómetro PW 3020/00, pertencente ao Laboratório de Ensaios e Desgaste de Materiais do Instituto Pedro Nunes (figura 2.6). Os ensaios foram realizados em modo convencional, num intervalo de difracção 2θ compreendido entre 20 e 120° , com um passo de $0,04^\circ$ e aquisição de 1 segundo. A tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV e a intensidade de corrente de 35 mA. O anticátodo usado foi de cobalto com comprimentos de onda $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ de $1,78897$ e $1,79285$ Å, respectivamente.



Figura 2.6 - Difractómetro de raios X.

2.2.2. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier, FTIR⁴

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de análise química/estrutural, não destrutiva, que mede a intensidade da radiação infravermelha de uma amostra para diversos comprimentos de onda da radiação electromagnética.

As moléculas estão em constante vibração: as ligações interatómicas distendem-se/contraem-se e flectem-se relativamente umas às outras [65]. Quando a radiação infravermelha interage com o material, um grupo funcional tende a absorver a radiação de infravermelhos numa determinada frequência. Como esta frequência está bem definida, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra, por comparação com as bandas de absorção padrão existentes.

Para a realização dos ensaios FTIR utilizou-se um espectrómetro da marca Jasco, modelo FTIR-4200 (Figura 2.7) em modo transmitância com transformadas de Fourier, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da FCTUC. Os barulhos de fundo foram obtidos antes da realização do ensaio às amostras. Foi utilizado um intervalo de varrimento entre 550 e 4000 cm^{-1} , com acumulação de 64 e resolução 4,0 cm^{-1} .



Figura 2.7 - Espectrómetro de FTIR.

2.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que fornece informação química e estrutural de um material, permitindo a sua identificação. A análise baseia-se na identificação da radiação dispersa por um material quando sobre ele se faz incidir um feixe de luz monocromático. Uma pequena porção da luz é dispersa inelasticamente experimentando ligeiras alterações de frequência que são características do material em estudo,

⁴ Do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

independente da frequência do feixe monocromático incidente. Esta técnica realiza-se directamente sobre o material a analisar e não exige nenhum tipo de preparação, tratando-se de uma técnica não destrutiva. O equipamento utilizado foi Micro-Raman Renishaw (50 mW de potência Ar + laser com comprimento de onda de 514,5 nm) disponível no Departamento de Física da Universidade do Minho.

2.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM⁵) com EDS⁶

A microscopia electrónica de varrimento baseia-se na interacção entre um feixe de electrões de determinada energia e a superfície do material a analisar. Como resultado dessa interacção são emitidos electrões de baixa energia ou electrões secundários, electrões de elevada energia ou electrões retrodifundidos, electrões Auger, electrões absorvidos, electrões transmitidos, fótons de radiação X característica e contínua, electrões difractados, entre outros, sendo que os dois primeiros servem de base à análise em microscopia electrónica de varrimento. O volume da interacção electrões/matéria determina a resolução do sinal utilizado na caracterização da amostra. Este volume é determinado pela capacidade de penetração do sinal na amostra e depende da amostra e das condições de análise. Ou seja, a resolução do sinal recolhido será tanto menor quanto maior for o volume de interacção. A forma e o volume da zona de interacção electrões/amostra dependem das condições iniciais, como o diâmetro e ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, da tensão de aceleração, do número atómico e densidade do material. A conjugação de todos estes parâmetros determina a resolução espacial e de profundidade de cada um dos sinais produzidos. Dispondo de detectores apropriados, cada um dos sinais produzidos pode ser utilizado para recolher informação sobre o material.

Os electrões emitidos a partir da zona de impacto, em consequência da interacção dos electrões do feixe com a amostra, são utilizados para formar o sinal que dá origem à imagem. A formação de imagens bidimensionais consegue-se impondo ao feixe incidente um movimento de varrimento a duas dimensões, de tal forma que a cada ponto da superfície real corresponde um pixel da imagem. O brilho associado à imagem é função da intensidade do sinal registado no ponto correspondente da superfície, ou seja, do número de electrões emitidos a partir desse ponto.

⁵ Do inglês: Scanning Electron Microscopy

⁶ Do inglês: Energy Dispersive Spectroscopy

Para a caracterização morfológica das amostras utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento Philips Modelo XL30-Series com tensão de aceleração de 10 kV equipado com espectrómetro de dispersão de energia (EDS) da EDAX, pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da FCTUC (figura 2.8).



Figura 2.8 - Equipamento de microscopia electrónica de varrimento.

2.2.5. Difracção laser

Existem diversas técnicas para a determinação da distribuição granulométrica, com base em diversos princípios físicos, que medem propriedades distintas relacionadas com o tamanho das partículas. Por vezes, a utilização de técnicas diferentes tem como consequência resultados distintos para a mesma amostra, devido às partículas não serem exactamente esféricas, divergindo tanto mais quanto mais afastadas da esfericidade estiver as partículas a analisar.

A técnica de análise granulométrica utilizada neste trabalho foi a difracção laser. Esta técnica baseia-se na medição da distribuição da luz dispersa pelas partículas quando estas atravessam um feixe de luz laser. A difracção da luz, segundo um determinado ângulo, é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Um detector capta a luz difractada e analisa o espectro de difracção de modo a reconstituir a distribuição granulométrica das partículas de uma amostra.

Quando um feixe de luz incide sobre uma partícula, ocorrem fenómenos de absorção, transmissão ou dispersão. Na dispersão incluem-se os fenómenos de reflexão, refracção e difracção.

Geralmente, os espectros de difracção são analisados segundo duas teorias diferentes: Mie e Fraunhofer. O que difere entre ambas são os fenómenos que ocorrem quando um

feixe de luz incide nas partículas. Na teoria de Mie ocorre a difracção e a difusão do feixe e, por isso, é necessário conhecer os índices de refacção do material que representam a absorção (o que nem sempre é possível). Apesar de ser a que melhor descreve a interacção que ocorre entre a radiação luminosa e as partículas, a teoria de Mie conduz a soluções analíticas bastante complexas, pelo que, recorre-se normalmente a teorias aproximadas, como é o caso da teoria de Fraunhofer. Esta teoria considera que apenas existe difracção quando um feixe de luz incide sobre as partículas e, por isso, não é necessário conhecer o índice de refacção. Assim, a distribuição espacial da luz dispersa quando obtida num alvo será apenas função do tamanho das partículas e da sua forma. A teoria de Fraunhofer está limitada a partículas cuja dimensão é superior à do comprimento de onda do feixe.

Da análise granulométrica resulta um histograma do número, massa ou volume de partículas em cada intervalo de diâmetros. A passagem do histograma à curva de frequências é imediata. Deste modo, passa-se de uma distribuição discreta a uma distribuição contínua, fazendo corresponder um valor médio a cada intervalo de diâmetros e representando a percentagem numérica, mássica ou volumétrica das partículas em função dessa dimensão média.

O equipamento utilizado para efectuar a análise granulométrica por dispersão laser é da marca Malvern Mastersizer 2000, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da FCTUC. Os espectros de difracção foram analisados de acordo com a teoria de Fraunhofer. As análises foram realizadas em meio líquido, no caso, água, e foi utilizada uma substância tensoactiva como dispersante para minimizar o efeito de aglomeração das partículas. Foram analisados os pós iniciais e as misturas após 15 horas de SM.

2.2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC⁷ e Análise Termogravimétrica, TGA⁸

A calorimetria diferencial de varrimento e a análise termogravimétrica são métodos de análise térmica nos quais são medidas a variação de fluxo de calor e a alteração da massa de uma amostra (ganho ou perda), respectivamente, em função da temperatura ou do tempo quando um material é submetido a um programa de aquecimento e/ou arrefecimento. Tendo em vista a determinação das possíveis variações de fluxo de calor e de massa, a amostra e um material de referência (material sem transformações estruturais e

⁷ Do inglês: Differential Scanning Calorimetry

⁸ Do inglês: Thermogravimetry Analysis

quimicamente estável na gama de temperaturas do ensaio) são mantidos à mesma temperatura, sendo qualquer variação entre ambas registadas em função da temperatura. As variações de fluxo de calor resultam da ocorrência de reacções exotérmicas e endotérmicas e estão associadas a diferentes fenómenos, entre os quais se incluem transformações de fase, fusão, cristalização e oxidação. Algumas delas originam picos cuja forma é típica, permitindo logo identificar qual a transição que ocorreu. As curvas podem ser influenciadas por diversos factores, entre os mais importantes encontram-se a velocidade de varrimento, massa da amostra, atmosfera do forno e sensor de temperatura usado. É necessário calibrar o equipamento inicialmente tanto em temperatura como em entalpia, dependendo das condições de cada ensaio (velocidade de aquecimento, gás e fluxo).

A análise térmica foi efectuada no intervalo de temperatura entre 20 e 1200 °C, com uma velocidade de aquecimento de 30°C/min em atmosfera inerte de argón e com um fluxo de 60 ml/min., num aparelho de análise térmica Stanton – Redcroft STA-1500 (figura 2.9) pertencente ao Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies da FCTUC. A análise foi realizada em modo TG/DSC (cana de alumina com termopares de Pt- t/10% Rh) sobre a qual foram colocados os cadinhos da amostra e da referência (ambos em alumina) com capacidade de 100 µl. Como referência foi utilizada alumina de alto grau de estabilidade. O equipamento encontrava-se calibrado para as condições de análise. Antes da realização dos ensaios foi realizado um branco, de modo a conhecer a deriva do instrumento.



Figura 2.9 - Equipamento de TGA/DSC.

2.2.7. Espectroscopia de massa

A espectroscopia de massa é uma poderosa técnica analítica que permite identificar compostos gasosos desconhecidos e pode ser efectuada para misturas quimicamente

complexas utilizando pequenas quantidades de massa. O objectivo da utilização desta técnica consiste na análise das emissões gasosas provenientes de uma amostra quando esta é sujeita a um tratamento térmico.

Recorreu-se ao uso de um equipamento de análise térmica DSC/TG, SETARAM Setsys ao qual estava acoplado um espectrómetro de massa da HIDEN ANALYTICAL (figura 2.10) associado a um equipamento de vácuo da PFEIFFER, existente no Laboratório de Ensaios e Desgaste de Materiais do Instituto Pedro Nunes.

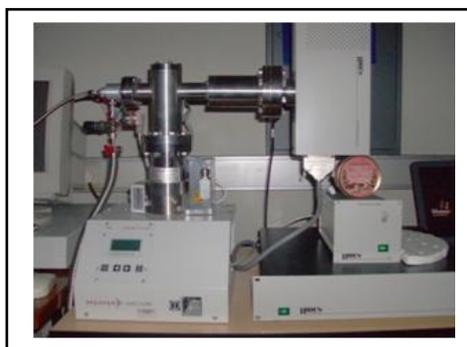


Figura 2.10 - Espectrómetro de massa.

Para análise dos gases libertados prepararam-se previamente as amostras, as quais foram colocadas na câmara de DSC/TG e aquecidas com velocidade constante de 30°C/min. Associado a esta câmara colocou-se um tubo que conduz os gases libertados durante o aquecimento para o espectrómetro de massa, por diferença de pressão. De notar que o espectrómetro está sob vácuo secundário e a câmara do DSC/TG à pressão atmosférica. Após recepção dos gases no espectrómetro, estes são sujeitos a um processo de aceleração causado por um campo magnético, o qual é responsável pela sua separação de acordo com a relação massa/carga (m/z). Por último, os iões são detectados e analisados sob a forma de compostos químicos. A temperatura máxima atingida pelas amostras foi de 1200°C.

2.2.8. Análise elementar ao Carbono

O método de análise elementar tem como objectivo a determinação da percentagem mássica de carbono presente numa amostra orgânica ou inorgânica.

Este método é baseado na reacção completa e instantânea da amostra por “combustão flash” onde são convertidas todas as substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de

combustão. Os gases de combustão resultantes passam através de um forno redutor e são arrastados pelo gás de transporte – hélio, para uma coluna cromatográfica, onde são separados e detectados por um condutor de condutividade térmica (TCD). Este condutor emite um sinal que é proporcional à concentração dos componentes individuais da mistura.

As amostras são mantidas num contentor de estanho localizado no interior do autosampler onde são purgadas, em intervalos de tempo pré-determinados, através de um fluxo contínuo de hélio para o reactor de combustão. Quando as amostras são introduzidas no forno, a corrente de hélio é temporariamente enriquecida com O₂ puro e a amostra e a sua cápsula fundem e o estanho promove uma reacção violenta - “Combustão Flash”. A combustão quantitativa que ocorre dentro do reactor dá-se na camada de catalisador. De seguida faz-se passar os gases de combustão sobre o cobre para remover o excesso de O₂ e reduzir os óxidos de azoto a azoto elementar. A mistura resultante passa então para a coluna cromatográfica onde os componentes individuais (N₂, CO₂, SO₂, H₂O) são separados e quantificados com a ajuda de um detector de condutividade térmica.

As amostras a serem analisadas devem estar extremamente secas. Para amostras hidroscópicas é aconselhável colocá-las no excicador horas antes da análise. Pesa-se entre 1 a 2 mg de amostra que se coloca dentro de cápsulas de estanho e estas por sua vez são amachucadas com as respectivas espátulas de modo a formarem pequenas bolas. Deve-se fazer sempre duplicado ou triplicado das amostras.

Antes da realização de qualquer ensaio é necessário calibrar o equipamento. Para isso, são utilizadas para a construção da curva de calibração, quatro réplicas do padrão de análise BBOT e três do padrão Sulfanilamida. No teste da curva de calibração é analisado um padrão como amostra desconhecida para certificação de que as percentagens mássicas obtidas não diferem mais do que 4% das indicadas pelo padrão.

Os ensaios foram realizados num analisador de modelo EA1108, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da FCTUC. Foram estabelecidas condições analíticas de temperatura e de tempo, tais como: temperatura do reactor de combustão – 1000°C, temperatura do forno – 60°C e temperatura do filamento – 190°C. E ainda, o tempo total de análise – 900 s, o tempo em que a amostra cai no reactor – 13 s, o tempo a que termina a oxidação – 40s e o tempo de injeção de oxigénio – 60 s.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

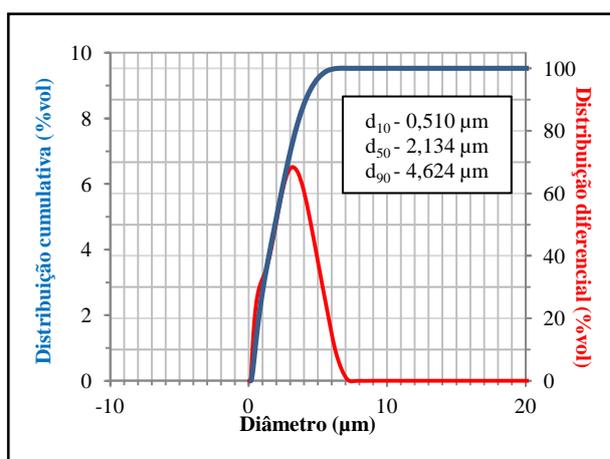
3.1. Caracterização dos pós elementares

As misturas de pós submetidas a SM, com vista à obtenção de soluções sólidas do sistema B_4C -Al, foram obtidas a partir de pós comerciais de carboneto de boro (Cerac) e alumínio (Neyco), cujas principais características estão compiladas na tabela 3.1. Por razões de simplicidade de escrita optou-se por utilizar a denominação de B_4C para simbolizar o carboneto de boro.

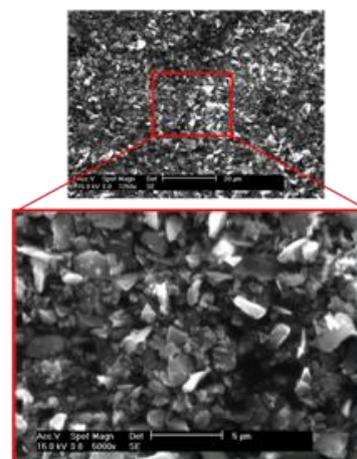
Tabela 3.1 – Características dos pós elementares.

	B_4C	Al
Fornecedor	Cerac	Neyco
Pureza [%]	99,80	99,50
Densidade teórica [g/cm^3]	2,520	2,699
Diâmetro equivalente de partícula [μm]		
d_{50} (fornecedor)	<44	44 – 74
d_{50} (dispersão laser)	2	82
Estrutura	Romboédrica	CFC

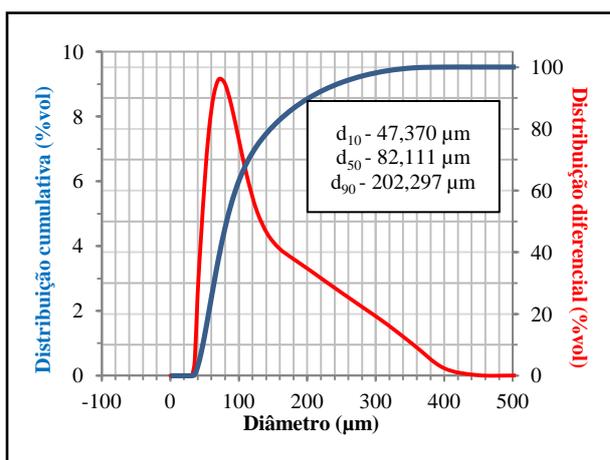
Os dois materiais base exibem diferenças morfológicas e dimensionais significativas, como se pode observar na figura 3.1 que agrupa as curvas de distribuição granulométrica e as micrografias obtidas por SEM.



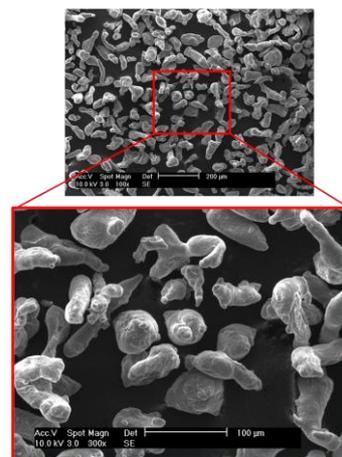
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.1 – Distribuição granulométrica dos pós comerciais (a) B_4C e (c) Al; (b) e (d) respectivas morfologias obtidas por SEM.

Enquanto o pó metálico possui partículas esféricas mais ou menos regulares, de superfície lisa, associadas a um tamanho médio (d_{50}) de 82 μm , as partículas do carboneto de boro exibem uma granulação bastante mais fina ($d_{50} = 2 \mu m$) de forma irregular (poligonal) com arestas angulares, exibindo uma tendência para aglomerar durante o seu manuseamento.

É de salientar que o diâmetro equivalente do pó elementar B_4C é bastante inferior ao valor apresentado pelo fornecedor (tabela 3.1). De acordo com a encomenda feita à Cerac, seria de esperar que a granulometria deste cerâmico estivesse de acordo com a gama especificada (325 mesh), ou seja, $\sim 44 \mu m$, próxima do valor escolhido para o pó de Al, mas tal não aconteceu. Assim, para além do erro cometido pelo fornecedor, a grande diferença de valores também pode ser justificada com base na técnica utilizada para avaliação dos diâmetros equivalentes. Enquanto neste estudo se recorreu à difracção laser, técnica que se baseia na análise de partícula a partícula a partir da intercepção de um feixe laser disperso pelo material em suspensão (ver Capítulo 2) e a respectiva determinação da área de projecção média, no caso da técnica de peneiração, o diâmetro equivalente é determinado com base no valor do diâmetro do círculo inscrito na malha do peneiro que retém a partícula, ou seja, as partículas alinham-se segundo a sua dimensão máxima. Esta diferença é mais acentuada em pós comerciais de partículas menos esféricas com propensão para aglomerar, como é o caso do carboneto de boro.

No que concerne à estrutura, apresentam-se na figura 3.2 os respectivos difractogramas de raios X.

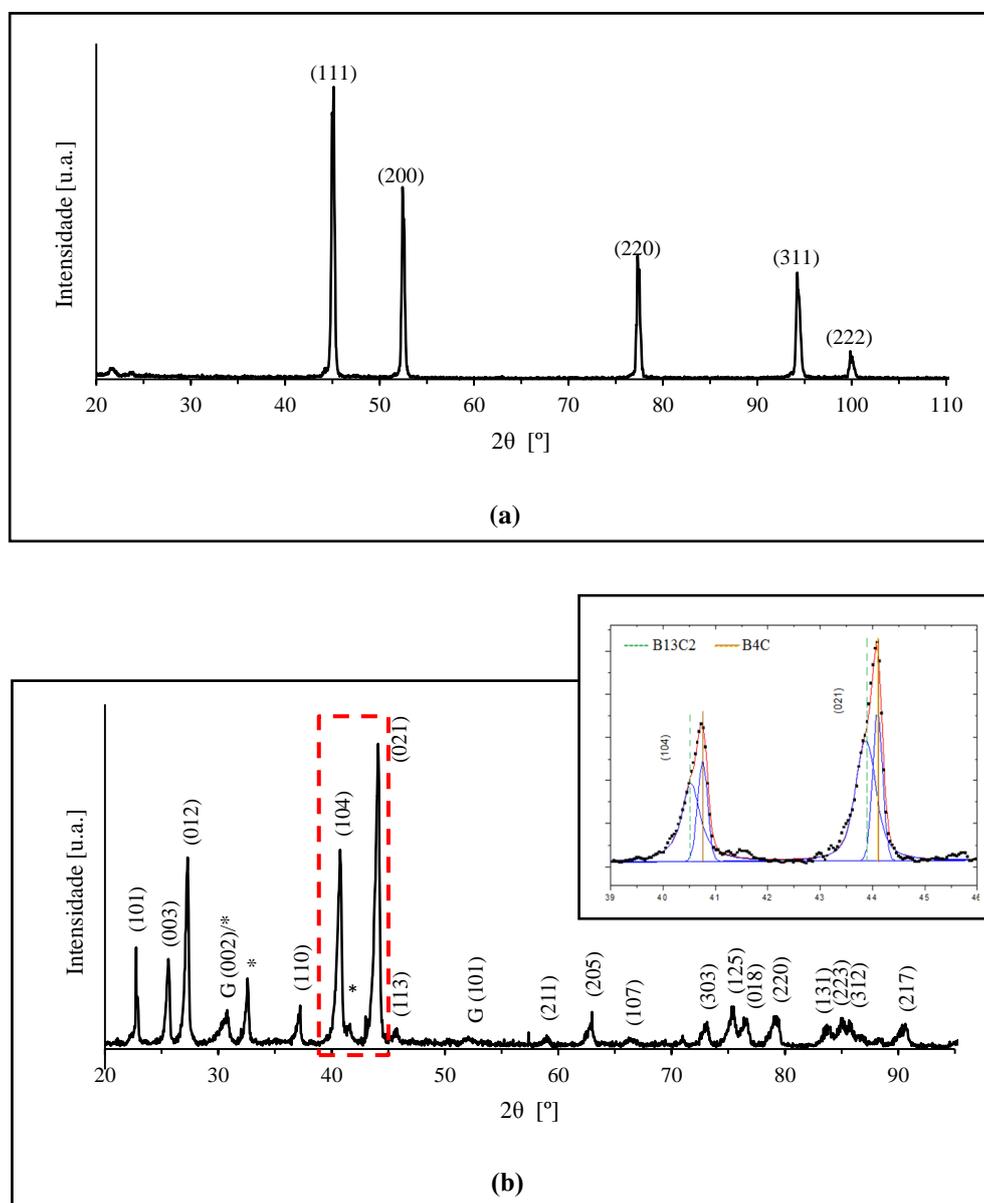


Figura 3.2- Difractogramas de raios X dos pós comerciais (a) alumínio e (b) carboneto de boro (desconvolução em anexo); G – Grafite, * $B_2O_3/H_3BO_3/B(OH)_3$.

Tal como seria de esperar, o pó de Al exibe a estrutura característica CFC (cúbica de faces centradas) em concordância com a ficha-padrão *ICDD 85-1327* [66]. O valor do parâmetro de malha correspondente é de $4,05 \text{ \AA}$ ($a_{ICDD}=4,0494 \text{ \AA}$) e o tamanho de grão (calculado recorrendo à fórmula de Williamson-Hall) de 63 nm .

A estrutura cristalográfica do pó cerâmico está em consonância com outros difractogramas de XRD apresentados em diversos trabalhos científicos [7, 67 – 69] e corresponde ao arranjo cristalino romboédrico.

A análise detalhada do difractograma do carboneto de boro (figura 3.2 (b)) permite concluir que os picos de difracção são assimétricos (em oposição ao observado para o Al). Na figura anexa à figura 3.2 (b) apresenta-se um exemplo ilustrativo da desconvolução efectuada por ajuste a funções Voight ao perfil dos dois planos mais intensos. Apesar da reduzida diferença de valores de distância interplanares é possível indexar simultaneamente as duas fases romboédricas de estequiometria distinta: o $B_{13}C_2$ (ICDD 71-0585 [73]) e o B_4C (ICDD 35-0798 [74]). Também outros autores [6] têm encontrado mistura de fases em pós comerciais de carboneto de boro. Este resultado está de acordo com o valor obtido por análise elementar ao carbono correspondendo a um teor em C de 20,435%pd. (= 18,78%at.) e, portanto, no domínio monofásico romboédrico B-C.

O difractograma de raios X deste cerâmico, para além da fase maioritária romboédrica, revela também picos passíveis de serem indexados a fases contendo O (fase indexada ao símbolo *), tais como: B_2O_3 (ICDD 06-0297 [75]); H_3BO_3 (ICDDD 23-1034 [76]) e $B(OH)_3$ (ICDD 30-0199 [77]). De salientar que o B_4C absorve oxigénio/humidade facilmente, formando uma camada de óxido à superfície das partículas. Tal como indicado por outros autores [69], quando apresentado na forma de pó, a superfície das partículas de B_4C fica sujeita a uma lenta oxidação devido à interacção do elemento boro com a humidade do ar, dando origem a um revestimento de uma fina camada de B_2O_3 , HBO_3 , HBO_2 e/ou H_3BO_3 . A oxidação do carboneto de boro está fortemente relacionada com o tamanho das partículas (devido à superfície específica), ou seja, quanto menor o tamanho da partícula, maior é a taxa de oxidação. O revestimento formado na superfície das partículas de B_4C dificulta o processo de sinterização [78 – 81].

A figura 3.3 mostra um espectro típico por EDS do pó cerâmico elementar. A principal referência a fazer da observação desta figura é que, para além dos dois elementos principais B e C, observa-se também uma risca de baixa intensidade situada a 0,523keV, correspondendo à transição de energia k_α do oxigénio [82] validando as fases de contaminação indexadas por difracção X.

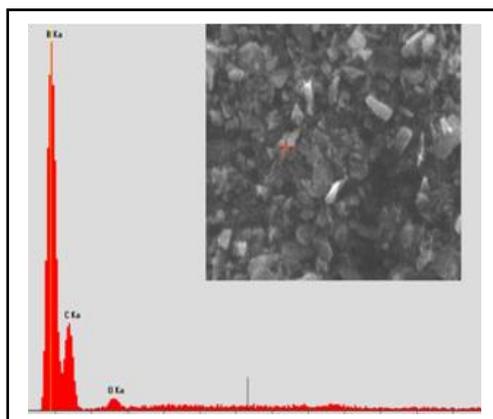


Figura 3.3 - Exemplo de um espectro EDS obtido em modo pontual do pó cerâmico comercial.

O estudo dos parâmetros estruturais do material cerâmico, parâmetros de malha e tamanho de grão, foi feito utilizando o procedimento descrito no Capítulo 2 e os resultados estão compilados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros estruturais em estudo.

	B₄C
a_H (Å)	5,623
c_H	12,109
a_R	5,178
α_R (°)	65,799
Tamanho de grão (nm)	51

Recorreu-se à espectroscopia FTIR e Raman para identificar os grupos funcionais da estrutura. A figura 3.4 apresenta os espectros obtidos.

O material cerâmico em análise possui um espectro FTIR típico e está de acordo com os espectros da literatura consultada [4, 11, 21, 68, 84 – 86]. A interpretação para as vibrações da rede cristalina romboédrica pode ser sumariada do seguinte modo:

- na gama 500-1000 cm⁻¹ (baixos números de onda), é possível distinguir diferentes bandas correspondentes às vibrações dos inter e intra – icosaedros;
- A forte vibração observada a 1070 cm⁻¹ é característica da ligação B-C de distensão/contracção dos icosaedros;
- no cristal B₁₂C₃ existe uma forte banda IR a 1080cm⁻¹ que traduz as vibrações inter-icosaedricas, cujo número de onda aumenta com o aumento do teor em C até 20%at.;

- a banda IR a 1580cm^{-1} é considerada a verdadeira característica da rede cristalina dos sólidos à base de boro, pois está associada à vibração de distensão/contração da cadeia central. Alguns estudos [21, 86 – 89] revelam que é possível distinguir as cadeias C-B-C das C-B-B para valores de $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Ou seja, fases ricas em C exibem uma tendência para frequências menores.

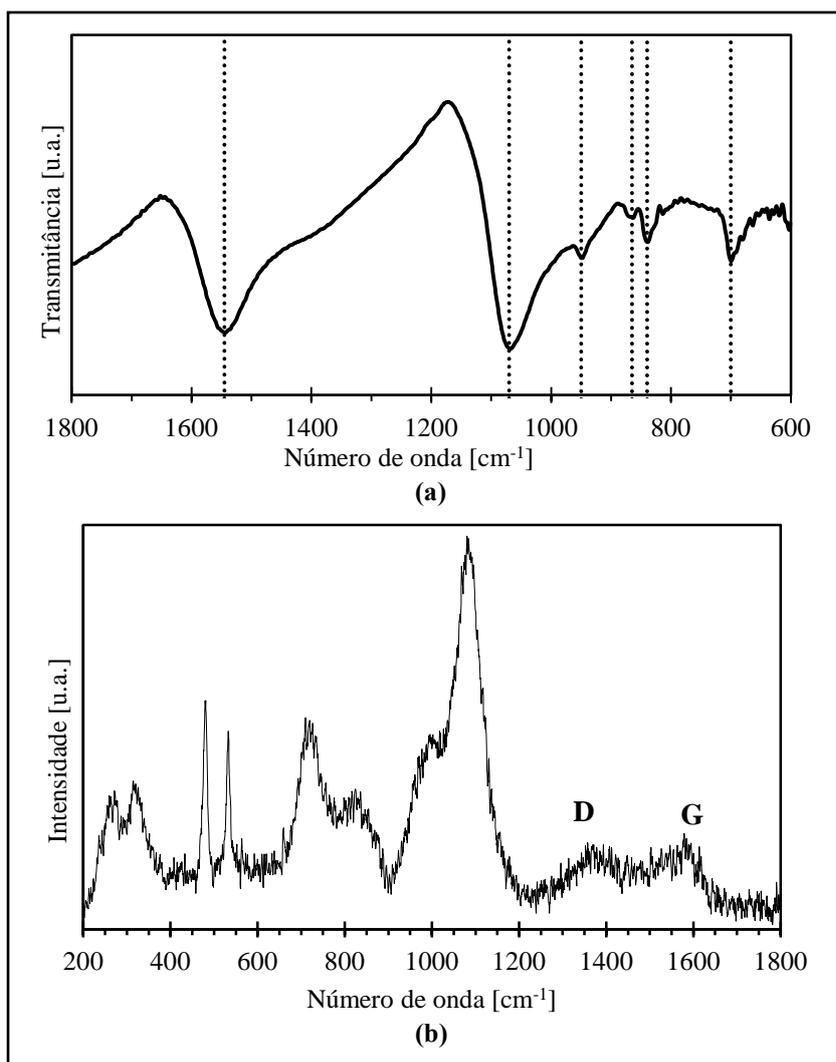


Figura 3.4 - Espectros (a) FTIR (em modo transmitância) e (b) Raman da amostra - Estrutura atômica do B_4C e respectivas ligações entre os elementos estruturais.

No que concerne às bandas Raman estas são igualmente semelhantes às encontradas na literatura [4, 5, 11, 13, 27, 72, 85, 86, 90 – 97]. O espectro Raman da complexa estrutura do carboneto de boro é caracterizado por uma série de bandas que se estendem desde 200 a 1200 cm^{-1} [28, 20, 72, 98, 99]. Na região dos baixos números de onda

apresentam-se duas bandas localizadas entre 200 e 400 cm^{-1} . Estas bandas são bastante sensíveis ao tipo de laser utilizado, como se pode observar pela figura 3.5.

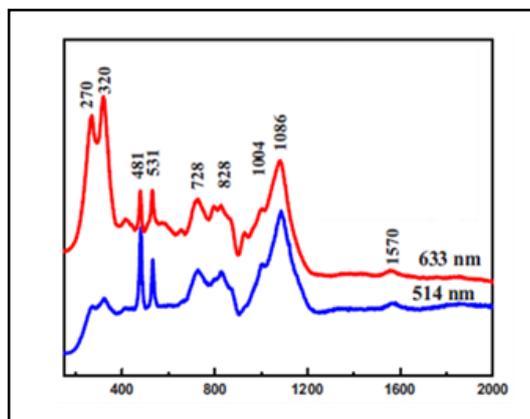


Figura 3.5 - Vibrações Raman que ocorrem na estrutura do B_4C [100].

De salientar que neste estudo utilizou-se um comprimento de laser de 514 nm daí a semelhança com o espectro a cor azul representado na figura 3.5.

A banda a $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao modo de rotação da cadeia principal, enquanto as bandas com maior largura localizadas entre 510 e 1200 cm^{-1} são atribuídas à vibração intra e inter-icosaédrica. Três modos de vibração distintos contribuem para o aparecimento da banda intensa situada a 1085 cm^{-1} , a saber: (i) vibração intra-icosaédrica, (ii) ligação inter-icosaédrica e (iii) modo de distensão/contracção da ligação C-B cadeia – icosaedro [90].

Uma outra característica revelada por esta técnica é a clara presença da grafite na gama dos 1300 aos 1700 cm^{-1} . É sabido que, por espectroscopia Raman, o diamante exhibe um único pico para um número de onda de 1332 cm^{-1} , enquanto o carbono grafítico monocristalino apresenta um único pico (relacionado com as ligações sp^2) mas para frequências mais elevadas, 1580 cm^{-1} , sendo denominado de pico G [101]. Este pico provém da vibração no plano de distensão da ligação dupla C=C. Porém, o espectro Raman da grafite amorfa, para além do pico G, exhibe um outro a 1350 cm^{-1} , denominado de D, relacionado com a configuração desordenada nos anéis sp^2 sob a forma de pequenos agregados (“clusters”) do tipo grafítico [101 – 103]. Este resultado está em conformidade com o obtido por difracção de raios X (figura 3.2 (b)), isto é, a fase denominada por G que

exibe um pico largo e de baixa intensidade pode agora concluir-se que se trata de carbono amorfo (a-C).

3.2. Caracterização do sistema B₄C – Al processado por Síntese Mecânica

Proceder-se-á seguidamente à caracterização detalhada das várias misturas B₄C-Al após SM. O estudo é iniciado pelo efeito dos parâmetros deste processo no pó comercial B₄C e posteriormente considerar-se-á a influência da adição de Al, gama 2,5-50%at. ao material cerâmico, com vista à obtenção de soluções sólidas B₄(C,Al).

3.2.1. B₄C – SM

É bem sabido que quando o B₄C é sujeito a uma pressão crescente, a sua estabilidade estrutural diminui, associada a uma configuração particular, ocorrendo a segregação de icosaedros de boro e grafite. É a grafite a responsável pelo comportamento tipo vidro do material, ou seja, baixa elasticidade e plasticidade residual. O polítipo responsável pelo colapso da estrutura de todo o material é o B₁₂(CCC) [10, 37], uma vez que a amorfização deste polítipo, e a conseqüente segregação de icosaedros de boro e grafite, acontece para uma pressão de impacto muito inferior à verificada para o restante material, dado que este polítipo não necessita de nenhuma alteração na estrutura dos icosaedros para se transformar em icosaedros de boro e em grafite.

A difracção de raios X constitui uma ferramenta útil na verificação da viabilidade da SM enquanto técnica capaz de processar soluções sólidas metaestáveis. A optimização do tempo de síntese fez-se a partir de uma mistura inicial de B₄C dopado com 7%at. Al. Os estudos de Fanchini *et al* [37], que sugerem a incorporação de 7%at. de Si no B₄C que conduz à redução da fase minoritária B₁₂(CCC), serviram de base para seleccionar a percentagem de alumínio a utilizar inicialmente. Realizados os XRD das amostras para diferentes tempos de síntese (1, 3, 7, 13, 25 e 49 horas), figura 3.6, verificou-se que a estrutura CFC relativa ao Al desaparecia ao fim de 13 horas de síntese. Com base neste resultado, fixou-se então o tempo total de SM em 15 horas.

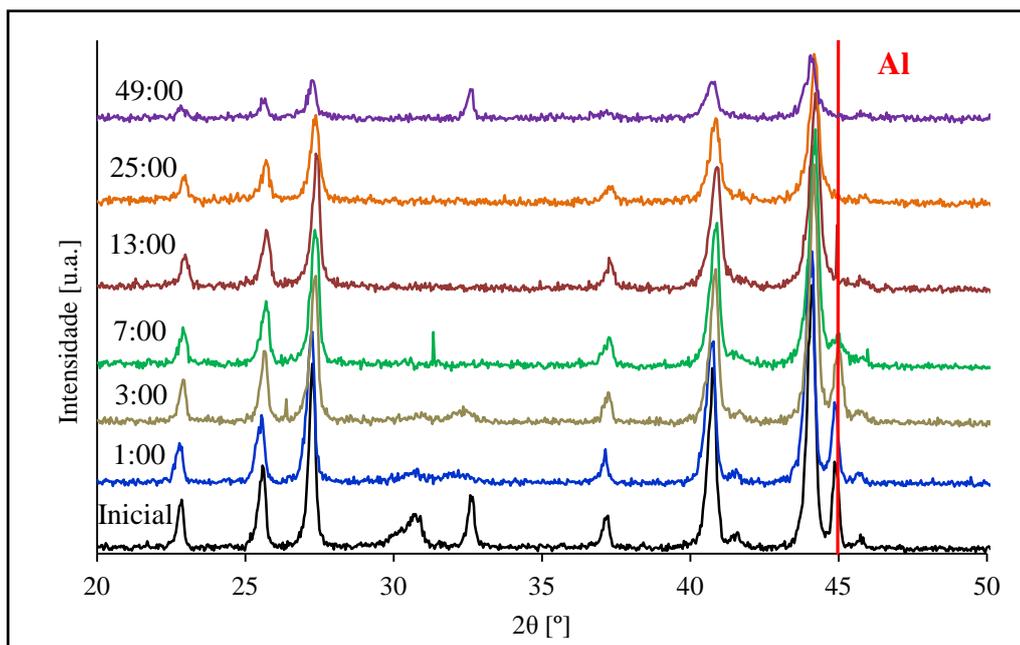


Figura 3.6 – Evolução estrutural correspondente a diferentes tempos de síntese para a mistura $B_4C+7\%at. Al$ para otimização do tempo de SM.

A figura 3.7 mostra a evolução estrutural correspondente a diferentes tempos de paragem para um total de 15 horas de SM do B_4C . Para simplificar a escrita usa-se neste trabalho a designação B_4C-SM .

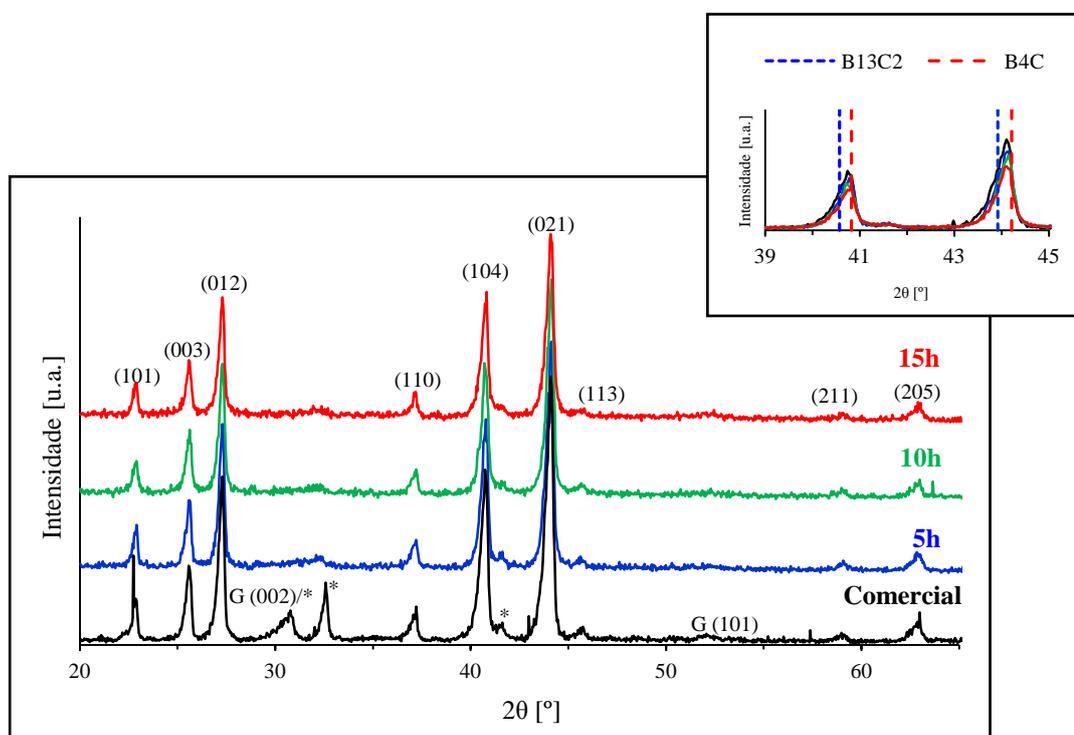


Figura 3.7 - Evolução estrutural do pó comercial B_4C durante a SM; G – grafite; * $B_2O_3/H_3BO_3/B(OH)_3$.

Tomando como padrão o difractograma de B₄C comercial, representado a preto na figura 3.7, é possível salientar os seguintes factos:

- i. Não são detectados novos picos de difracção durante o processo de SM para além dos observados na amostra original;
- ii. Observa-se uma redução da assimetria dos picos de difracção em relação ao pó original acompanhada por uma diminuição de intensidade e por um aumento da largura a meia altura (figura em inserto). Esta evolução traduz-se num decréscimo do tamanho da cristalite durante o processo de SM, tal como se observa na figura 3.8.
- iii. As variações observadas permitem concluir que a fase romboédrica do B₄C é estável após 15 horas de SM e que o número de colisões promovidas pelas bolas durante a síntese não é suficiente para promover qualquer alteração estrutural.
- iv. A fase grafite, presente no pó elementar, desaparece ao fim de 5 horas de SM, enquanto a contaminação com oxigénio permanece ao fim de 15 horas, mas em menor grau.

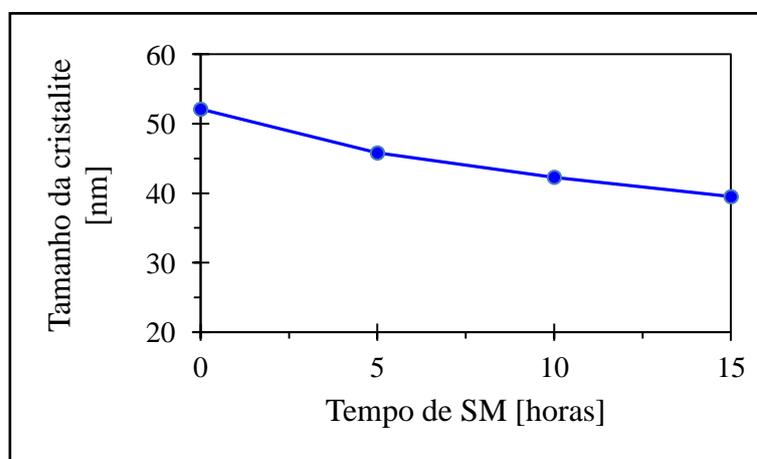


Figura 3.8 – Evolução do tamanho da cristalite do pó comercial função do tempo de síntese.

Relativamente à evolução dos parâmetros estruturais com o tempo de SM, apresenta-se na figura 3.9 as evoluções obtidas. Como se pode concluir-se, a razão c_H/a_H permanece praticamente constante e similar ao valor tabelado na ficha ICDD da estrutura romboédrica B₄C. A variação dos parâmetros estruturais não é significativa com o tempo de SM, o que está de acordo com o baixo deslocamento de picos de difracção obtido aquando da desconvolução a funções Voigt.

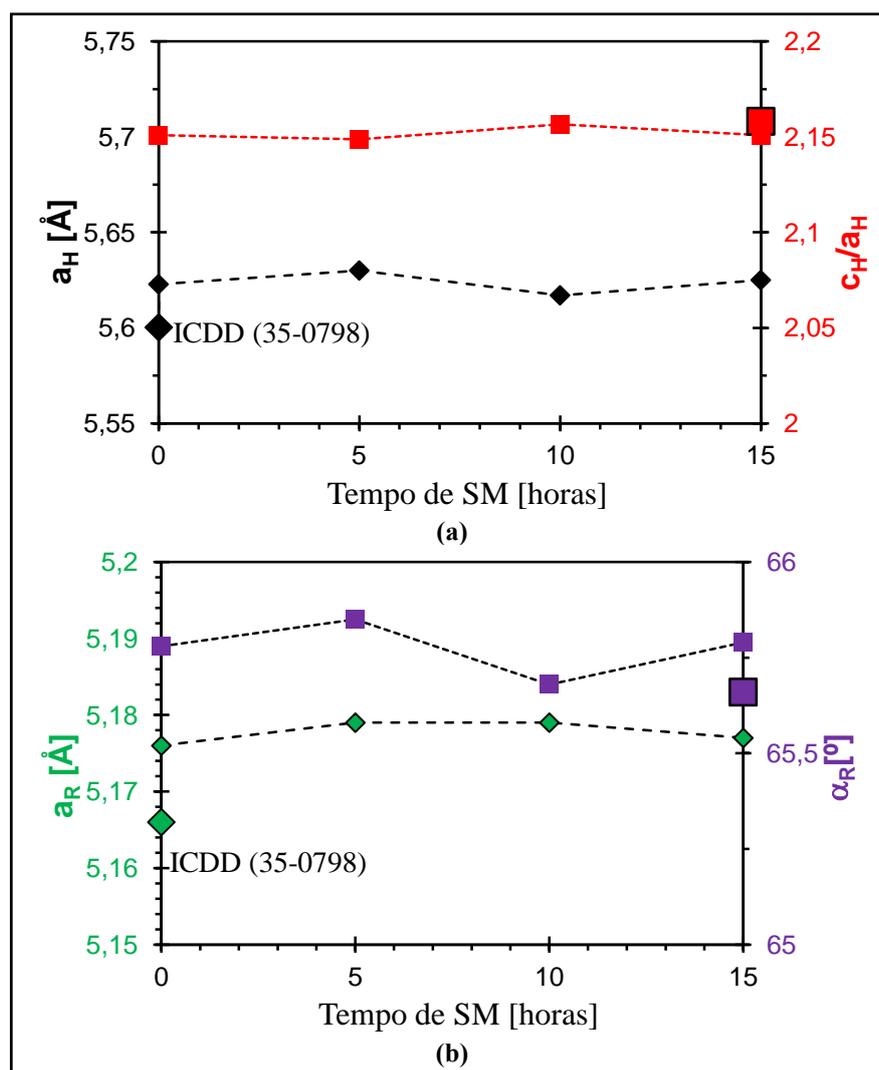


Figura 3.9 – Evolução dos parâmetros estruturais com o tempo de SM; (a) a_H e relação c_H/a_H ; (b) a_R e α_R .

As amostras sujeitas a SM foram, ainda, caracterizadas por espectroscopia Raman, cujos espectros são mostrados na figura 3.10 para um intervalo entre 200 e 1800 cm^{-1} .

De acordo com a figura 3.10 verifica-se que ambos os espectros estão em concordância até desvios Raman de 1200 cm^{-1} , ou seja, todos os modos de vibração Raman relacionados com a estrutura romboédrica (cadeia e icosaedros) parece não alterar ao fim de 15 horas de SM.

Relativamente à gama dos 1300 aos 1700 cm^{-1} que caracteriza os modos de vibração de compostos à base de carbono, as bandas G e D ($G=1580 \text{ cm}^{-1}$ e $D=1350 \text{ cm}^{-1}$) características da fase a-C, aumentam de intensidade.

O facto de em XRD não se detectar a grafite significa que esta se encontra na matriz sob a forma amorfa.

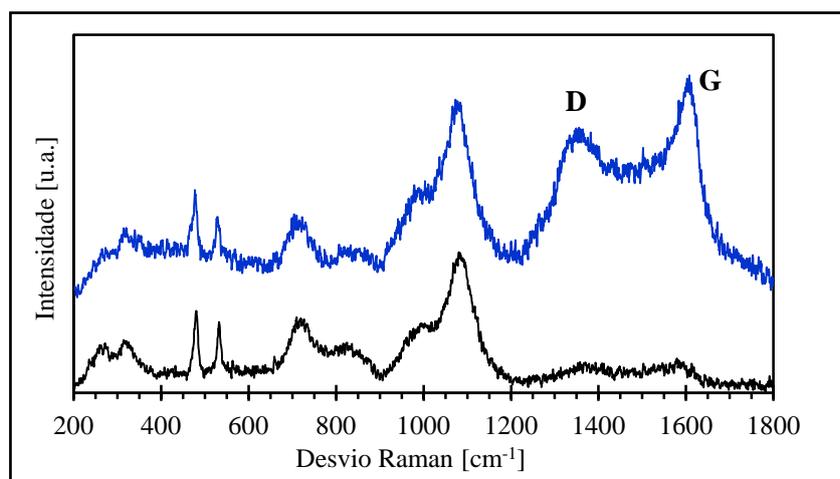


Figura 3.10 - Espectro Raman das amostras B₄C comercial (preto) e B₄C-SM (azul).

A estrutura do B₄C é constituída por icosaedros e uma cadeia central de três átomos, cujos modos de vibração podem ser distinguidos por infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR). Este conjunto de elementos estruturais pode distender ou contrair e ainda flectir, pelo que esta técnica ajuda a revelar a estrutura do composto ao indicar os grupos que estão presentes na amostra. Estes dois grupos atômicos, icosaedros e cadeias, dão origem a bandas de absorção características, isto é, cada grupo absorve ou transmite luz em certas frequências. Deste modo, a organização dos grupos funcionais foi analisada por FTIR em função do tempo de SM. Na figura 3.11 apresenta-se o espectro obtido em modo transmitância.

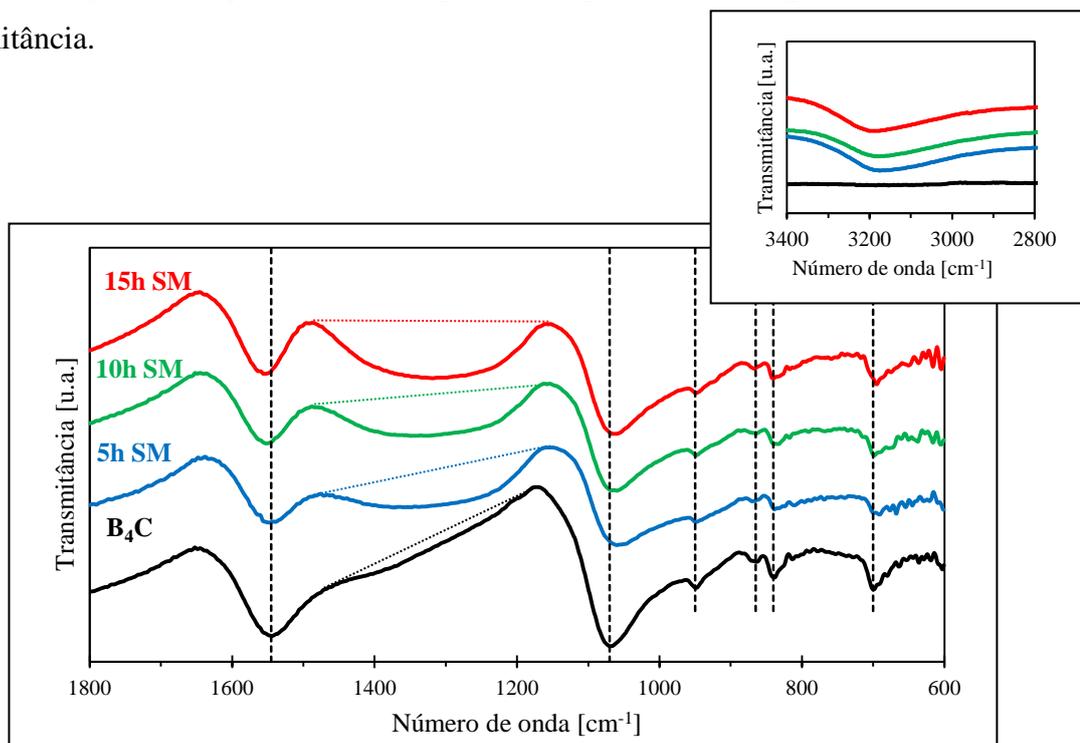


Figura 3.11 - Espectro FTIR do pó comercial B₄C com diferentes tempos de SM.

Pela análise do espectro obtido para o pó elementar B_4C durante a síntese conclui-se que a intensidade das bandas relativas aos baixos números de onda, responsáveis pela vibração das ligações inter e intra-icosaédricas, diminui ligeiramente. A intensidade da vibração B–C intra-icosaédrica (1070 cm^{-1}) diminui durante a síntese e, simultaneamente, verifica-se um deslocamento desta banda para valores de frequência mais baixos ($\sim 1060\text{ cm}^{-1}$). A banda IR da cadeia linear apresenta, à semelhança das bandas anteriores, uma diminuição de intensidade, verificando-se, neste caso, um deslocamento para valores de número de onda superiores ($\sim 1555\text{ cm}^{-1}$). Com efeito, o espectro FTIR exibe, para os sistemas sujeitos a SM, modos de vibração característicos do B_4C .

A diminuição da intensidade das bandas de infravermelhos está em conformidade com o XRD e sugere uma diminuição do grau de ordem estrutural durante o processo de SM. É ainda notório o aparecimento de uma banda larga durante o tempo de SM, cuja gama é o resultado de várias contribuições de números de onda ($1150 - 1500\text{ cm}^{-1}$). Esta alteração também foi detectada por Mortensen *et al* [68] e P. Wang *et al* [86], ambos atribuíram esta evolução ao efeito cumulativo de ligações B-O e C-C. É possível verificar que a intensidade da banda aumenta em função do tempo de síntese. A introdução de espécies B-O durante o processo de SM é confirmada pela análise EDS, figura 3.12, que revela um aumento do teor do elemento de contaminação devido ao oxigénio residual durante a SM, apesar do uso de uma atmosfera inerte.

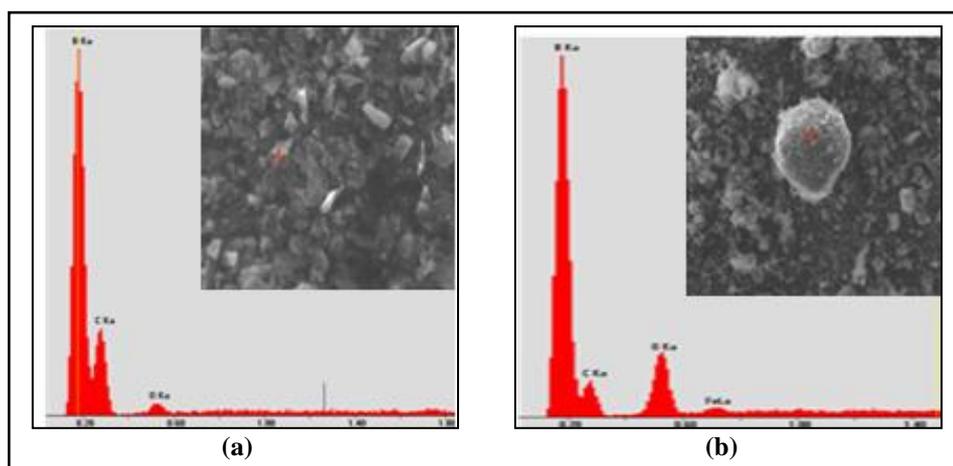


Figura 3.12 - Espectros EDS dos pós (a) B_4C comercial e (b) B_4C -SM.

À semelhança dos resultados de Mortensen *et al* [68], também neste estudo é possível verificar o aparecimento de um novo pico de FTIR para valores bastante elevados

de número de onda ($\sim 3170 \text{ cm}^{-1}$). De acordo com a literatura, a região entre 3300 e 3600 cm^{-1} representa os modos de vibração dos grupos hidroxilicos e/ou hidróxidos. Da análise do espectro verifica-se que apenas o pó comercial não apresenta valores para este número de onda. Este resultado pode ser explicado tendo em conta a contaminação por oxigénio durante o processo de síntese, à semelhança do que foi dito anteriormente. A figura 3.13 ilustra o comportamento do carboneto de boro quando sujeito a uma atmosfera inerte de árgon durante a SM.

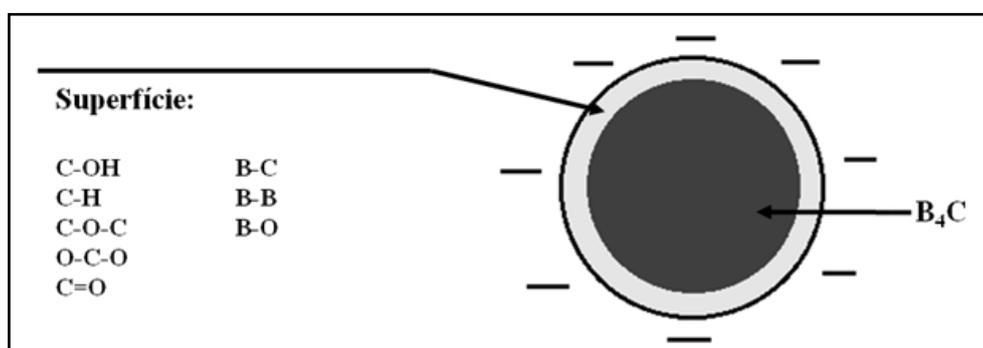
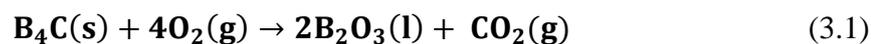


Figura 3.13 - Grupos funcionais que podem formar-se à superfície do pó B_4C durante a SM [68].

Devido à forte ligação dos átomos B e C constituintes dos icosaedros, esta ligação é, de certa forma, impossível de ser destruída pelo processo de SM. Por outro lado, as ligações inter – icosaedricas e as ligações das cadeias são relativamente fracas sendo, por isso, esperado que sejam destruídas durante a síntese [86]. Porém, na prática, o efeito da SM poderá ser mais complexo, já que simultaneamente pode haver absorção de oxigénio residual e contaminação de metais por parte do desgaste das bolas de moagem.

Na ligação CBC da cadeia principal, cada átomo de C está ligado a quatro átomos de B, sendo que, três destes pertencem a diferentes icosaedros. Durante a síntese, as fracas ligações entre os átomos de B e C são quebradas mas rapidamente esta ligação é equilibrada por um átomo de oxigénio (ou ligação B-O). No entanto, este deverá ser apenas um estado intermediário. As ligações com o oxigénio residual ainda não são conclusivas no que toca a fornecer explicações coerentes na interacção C-O nos espectros IR.

De acordo com outros autores [79, 104] o carboneto de boro, na presença de fases que conduzam à formação de B_2O_3 , tais como oxigénio e vapor de água, podem induzir a libertação de CO_2 de acordo com a equação 3.1:



Pensa-se, portanto, que durante o processo de síntese ocorra a referida reacção devido ao oxigénio residual existente no interior do vaso de moagem apesar de se ter efectuado a purga com árgon, o que conduz uma diminuição do teor em C ao fim de 15 horas de SM. No entanto, não há maneira de inferir sobre a formação deste composto volátil (CO_2) durante o processo de SM.

Para validar a hipótese de que o processo de SM promove um empobrecimento em C com o aumento do tempo, efectuou-se Análise Elementar ao C à amostra B_4C - 15h SM. Os resultados desta análise revelaram que o teor em C de facto diminuiu para 9,85%at após síntese.

No que concerne às alterações morfológicas, apresentam-se na figura 3.14 as micrografias SEM do pó B_4C durante o processo de síntese.

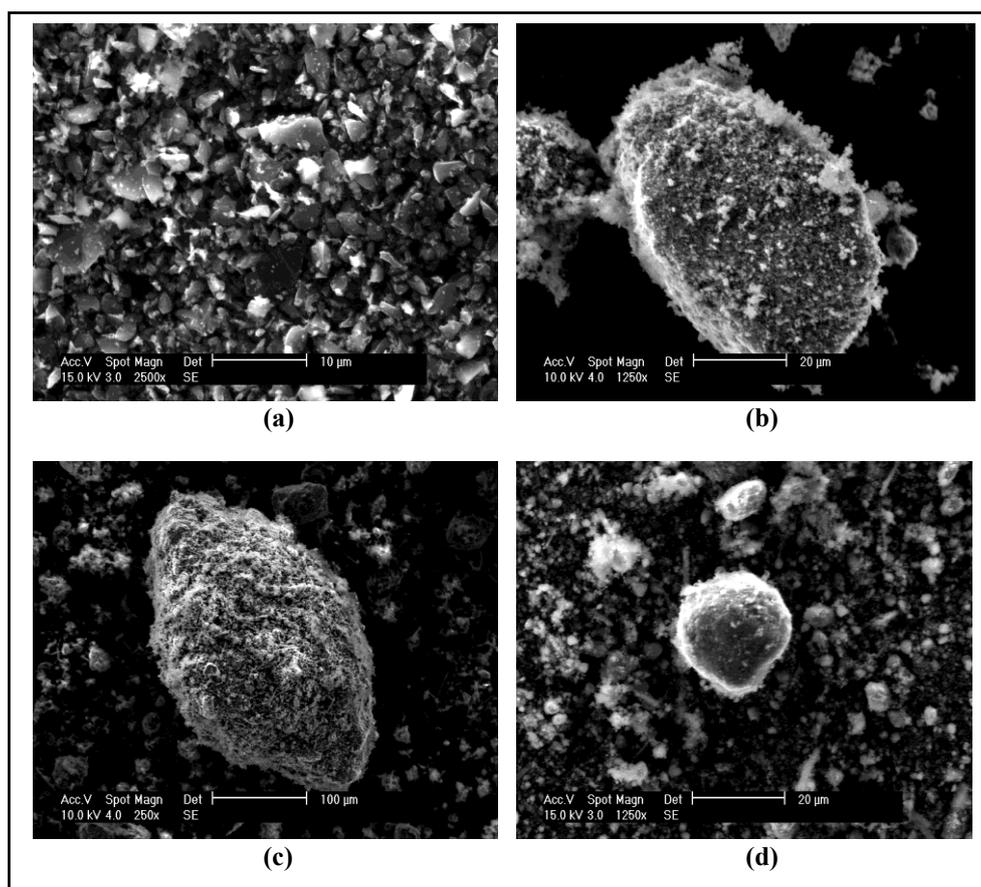


Figura 3.14- Imagens SEM do pó B_4C (a) inicial e após (b) 5 h, (c) 10 h e (d) 15 h de SM.

Os resultados podem ser comparados com os obtidos por outros autores [105 – 107] que encontraram uma evolução morfológica similar.

Estes autores concluíram que no estágio inicial de síntese, os pós de B₄C são repetidamente fracturados observando-se, após 2 horas de síntese, uma pequena quantidade de finos. Verificaram ainda uma grande quantidade de partículas muito finas, com morfologia arredondada inferior a 1 μm ao fim de 90 horas de síntese. Embora no presente trabalho não tenha sido estudada a influência do tempo de síntese superior a 15 horas, é possível concluir que, para esse tempo, as partículas apresentam uma forma próxima da esférica com elevada rugosidade superficial, ao invés da forma irregular exibida pelo pó inicial. À semelhança dos estudos de M. Khakbiz e F. Akhlaghi [108] é possível detectar a existência de partículas aglomeradas, embora no referido estudo a aglomeração ocorra para um tempo de síntese de 110 horas. De acordo com os autores, os fenômenos de fractura e aglomeração ocorrem simultaneamente durante o processo de síntese. Nos estágios iniciais da SM a fractura é o mecanismo dominante, ocorrendo a aglomeração para estágios com maior tempo de síntese.

Pensa-se que, devido ao reduzido tamanho inicial do pó B₄C, o fenômeno de fractura tenha ocorrido num curto período de tempo, conduzindo rapidamente ao mecanismo de aglomeração. Tal explica os aglomerados visíveis em SEM logo após as 5 horas de SM.

A distribuição granulométrica do pó B₄C-SM encontra-se representada na figura 3.15 relativa ao tempo total de SM, isto é, 15 horas. De referir que as quantidades de amostra retiradas nos períodos de pausas, 5 e 10 horas, não foram suficientes para fazer esta análise.

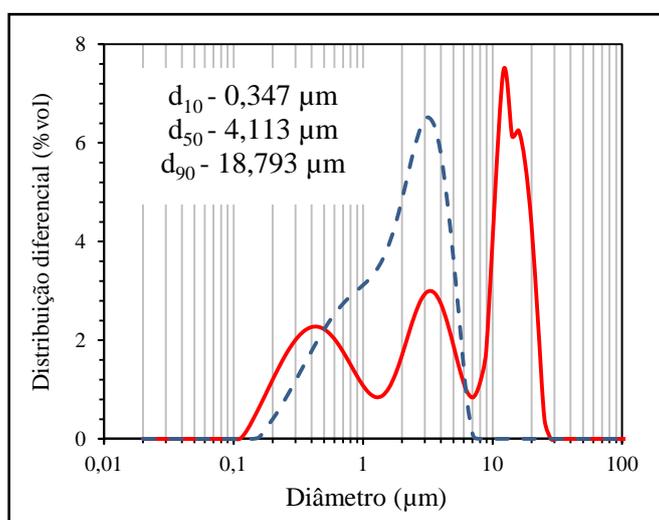


Figura 3.15 - Distribuição granulométrica diferencial do pó B₄C-SM e comparação com a distribuição do pó inicial (traço interrompido).

De acordo com a figura 3.15 pode concluir-se que o B₄C-SM apresenta uma distribuição heterogénea ou multimodal, correspondente essencialmente a três grandes grupos de partículas. O pó B₄C-SM apresenta partículas com diâmetro de 4 µm que corresponde à população com valores similares ao pó comercial, embora o seu teor decresça, originando agora uma população de finos maior do que antes da SM. O aparecimento dos grandes só pode ser atribuído à formação de aglomerados de tamanhos superiores, como observado nas imagens SEM. Estes aglomerados apresentam diâmetros maiores do que o diâmetro médio do pó B₄C-SM ($d_{50}=4,113 \mu\text{m}$).

É ainda possível observar que o processo de fragmentação das partículas durante a síntese ocorre muito rapidamente ou quase não ocorre, devido ao tamanho inicial da partícula ser muito pequeno. Comparativamente ao trabalho de investigação de Nadine Le Bolay [109] que incidiu sobre o carbonato de cálcio, também neste estudo se verifica que o fenómeno de aglomeração está associado a um aumento do tamanho inicial da partícula e, presumivelmente, o aparecimento de aglomerados deve-se à elevada quantidade de partículas finas produzidas durante a fragmentação das partículas maiores. O tamanho médio (d_{50}) obtido após SM aumenta relativamente ao tamanho médio inicial.

3.2.2. Sistema B₄C-Al (influência do teor Al)

Uma vez conhecido o efeito do processo de SM no pó elementar B₄C procedeu-se à adição de Al elementar mantendo-se as mesmas condições experimentais, tabela 2.2. De referir que o objectivo final não foi o de obter materiais compósitos mas somente dopar o carboneto de boro por forma a tentar evitar a formação do polítipo B₁₂(CCC) e, consequentemente, incrementar a sua resistência ao choque/impacto. O teor em Al variou entre 2,5 e 50%at.

A evolução estrutural das misturas em função do tempo de síntese para teores crescentes em Al encontra-se representada na figura 3.16.

Genericamente pode afirmar-se que:

- i) Existe uma diminuição progressiva do teor em Al com o aumento do tempo de síntese;
- ii) A mistura B₄C-50Al é a única que exhibe a fase CFC ao fim de 15 horas de SM;

iii) Não se detecta a formação de novas fases, mas somente a estrutura romboédrica do B_4C , de acordo com a ficha padrão [ICDD 35-0798];

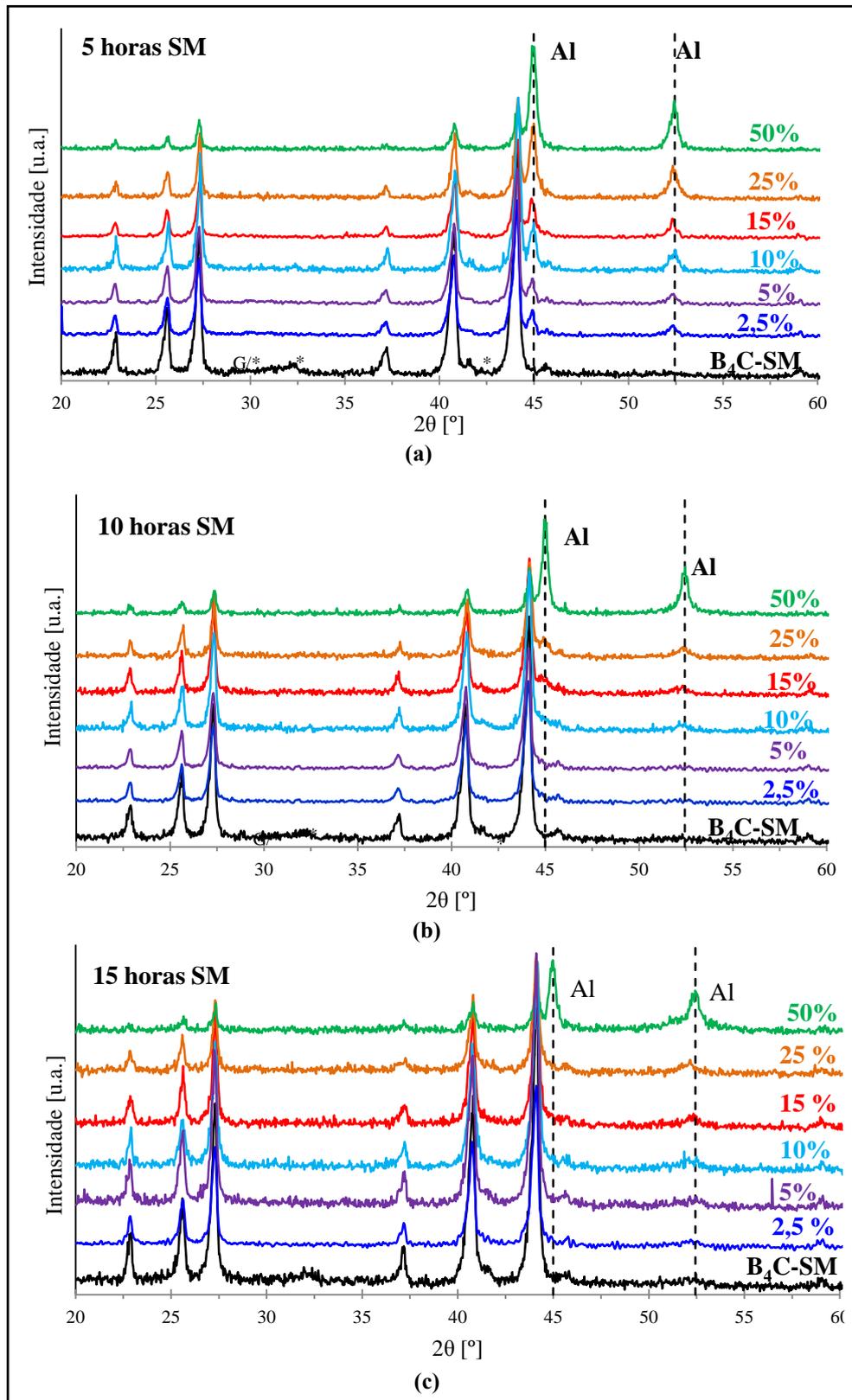


Figura 3.16 - Evolução estrutural das misturas B_4C -Al após (a) 5; (b) 10 e (c) 15 horas de SM; G - Grafite; * $B_2O_3/H_3BO_3/B(OH)_3$.

Ou seja, a análise dos difractogramas de raios X permite concluir que após SM não existe qualquer alteração estrutural, pois não se observam picos relativos à fase Al em todas as misturas excepto para a mistura B₄C-50Al. Tal resultado poderá indicar que este elemento foi incorporado na rede cristalina do B₄C, formando uma solução sólida metaestável B₄(Al,C) até teores em Al de 25%at. De acordo com a literatura [31], em equilíbrio, a solubilidade máxima de Al na estrutura romboédrica do B₄C é de 2,5%at porém, é bem sabido que uma das principais características da SM é a extensão dos limites de solubilidade no estado sólido. A formação desta nova solução sólida é confirmada pela análise da posição dos principais picos de difracção da fase romboédrica.

No entanto, observa-se um aumento da largura a meia altura dos picos de difracção da única fase presente, assim como uma diminuição da sua intensidade. Estes dois factores são indicativos de uma diminuição de ordem estrutural, tal como se havia observado para o pó elementar B₄C.

Na figura 3.17 apresenta-se a evolução do tamanho de grão nas misturas sujeitas a SM.

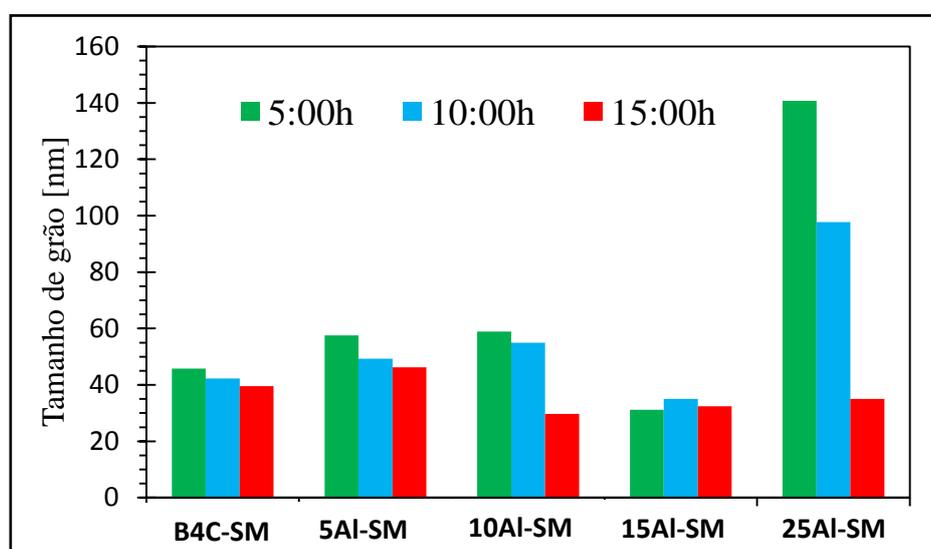


Figura 3.17 – Evolução do tamanho de grão das misturas B₄C-Al sujeitas a SM.

Genericamente pode dizer-se que, na gama de teores de Al estudado, 5 – 25%at., há um refinamento de grão com o aumento de tempo de SM, como havia sido observado anteriormente para o pó elementar. No entanto, a presença do Al induz um aumento do tamanho de grão até 10 horas de síntese, com refinamento superior no fim do processamento.

Em seguida, apresenta-se na figura 3.18 a evolução dos parâmetros estruturais para aferir sobre as posições ocupadas pelo elemento de adição.

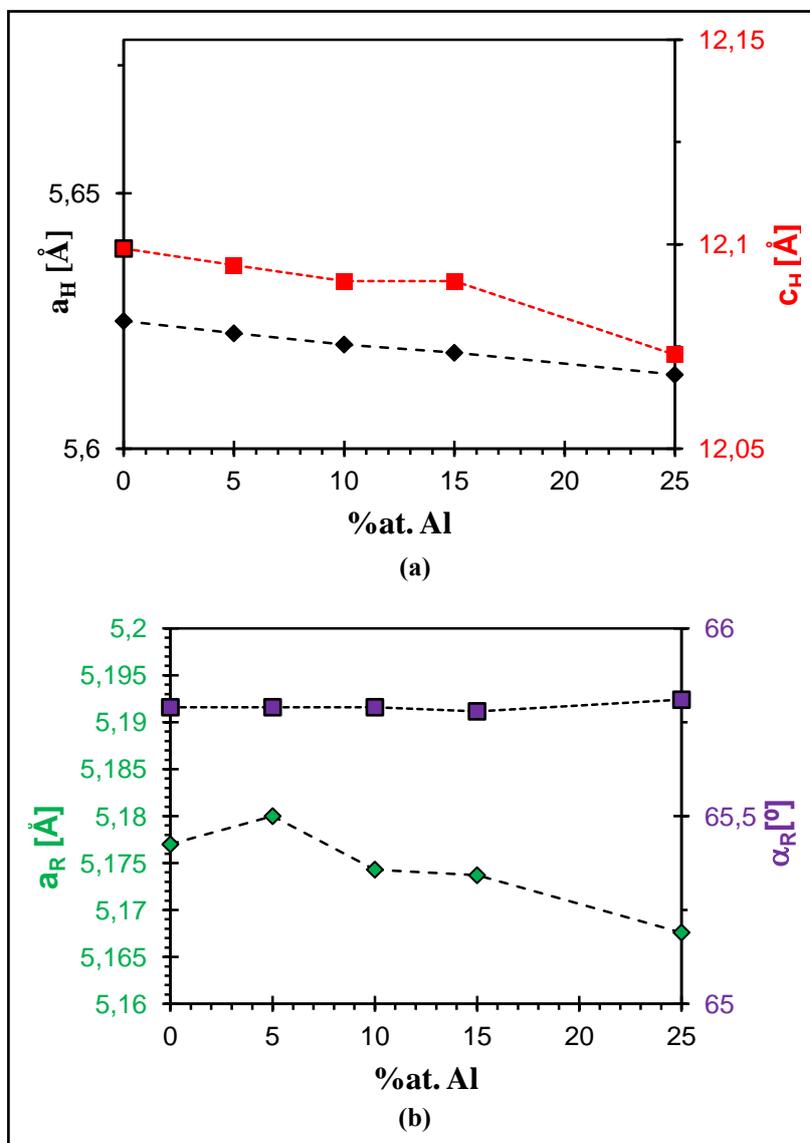


Figura 3.18 – Parâmetros estruturais do B_4C -SM e das misturas B_4C+Al após SM; (a) a_H e c_H ; (b) a_R e α_R .

A evolução dos parâmetros estruturais contradiz o resultado esperado, isto é, se o Al estivesse em solução sólida seria esperado que substituísse os átomos de boro na cadeia principal da estrutura romboédrica, o que implicaria um aumento dos parâmetros estruturais principalmente no eixo ZZ (c_H) como resultado do Al na cadeia principal, pois o Al ($r= 1,18\text{Å}$) apresenta um maior valor de raio covalente comparativamente ao B ($r= 0,82\text{Å}$) e ao C ($r= 0,77\text{Å}$), prevendo-se uma distorção maior da rede. Este resultado sugere que

seja feita uma reavaliação dos parâmetros de malha e a necessidade de utilizar outras técnicas de caracterização para aferir o efeito da dopagem com Al.

A análise por difração de raios X não é conclusiva relativamente às posições que o Al pode ocupar na rede romboédrica. Assim, recorreu-se à espectrometria por FTIR, encontrando-se na figura 3.19 os espectros obtidos.

Os espectros FTIR evidenciam todos os fonões característicos da estrutura romboédrica, ou seja, independentemente do tempo de síntese e do teor em Al, todas as misturas analisadas neste trabalho exibem números de onda em modo de transmitância similares às obtidas para o pó B₄C-SM. Identificam-se assim, os modos de vibração dos icosaedros situados entre 500 e 1100 cm⁻¹ e para valores de números de onda superiores a 1100 cm⁻¹ ocorrem, normalmente as vibrações dos átomos individuais constitutivos da cadeia.

Estes resultados confirmam o XRD, pois há diminuição das bandas relativas aos icosaedros e às cadeias, o que se traduz numa diminuição da ordem estrutural. Em oposição ao B₄C-SM, que apresenta uma banda larga entre 1150 e 1500 cm⁻¹ devido ao efeito cumulativo das ligações B-O e C-C, as misturas B₄C-Al apresentam uma diminuição dessa banda com o aumento do teor em Al. De facto, no XRD, as fases de contaminação para as misturas dopadas com Al são quase inexistentes.

Porém, não se consegue aferir se existe ou não formação de a-C nas misturas obtidas por SM, pois não se efectuou microscopia Raman para verificar a formação, ou não, das bandas G e D.

Do ponto de vista das considerações estruturais, parece ser, em princípio, a completa ausência de cadeias atómicas de três átomos, o modelo de estrutura para a acomodação dos átomos de Al na estrutura romboédrica. Ao conhecimento do autor, só foi possível encontrar na literatura um trabalho relativo à dopagem de B₄C com Al [110]. R. Schmechel *et al* prevêem a existência de cadeias atómicas do tipo Al-Al para soluções sólidas B₄(C,Al) para teores em Al até ao valor máximo de solubilidade ~ 2,5%at e deverá estar organizada na perpendicular ao eixo c.

Estes resultados confirmam a estrutura destes compostos ternários como proposto por Neidhard *et al.* [111]. Estes autores assumem que, no máximo, pode ser acomodado um átomo de Al por célula unitária, que adopta a ligação na cadeia principal dos três átomos. Para teores de 1,5% at. Al, em cerca de 23% das células unitárias, as cadeias CBC

ou CBB seriam substituídas por cadeias correspondendo a átomos de Al. Átomos individuais de alumínio substituem átomos de boro na cadeia principal [110].

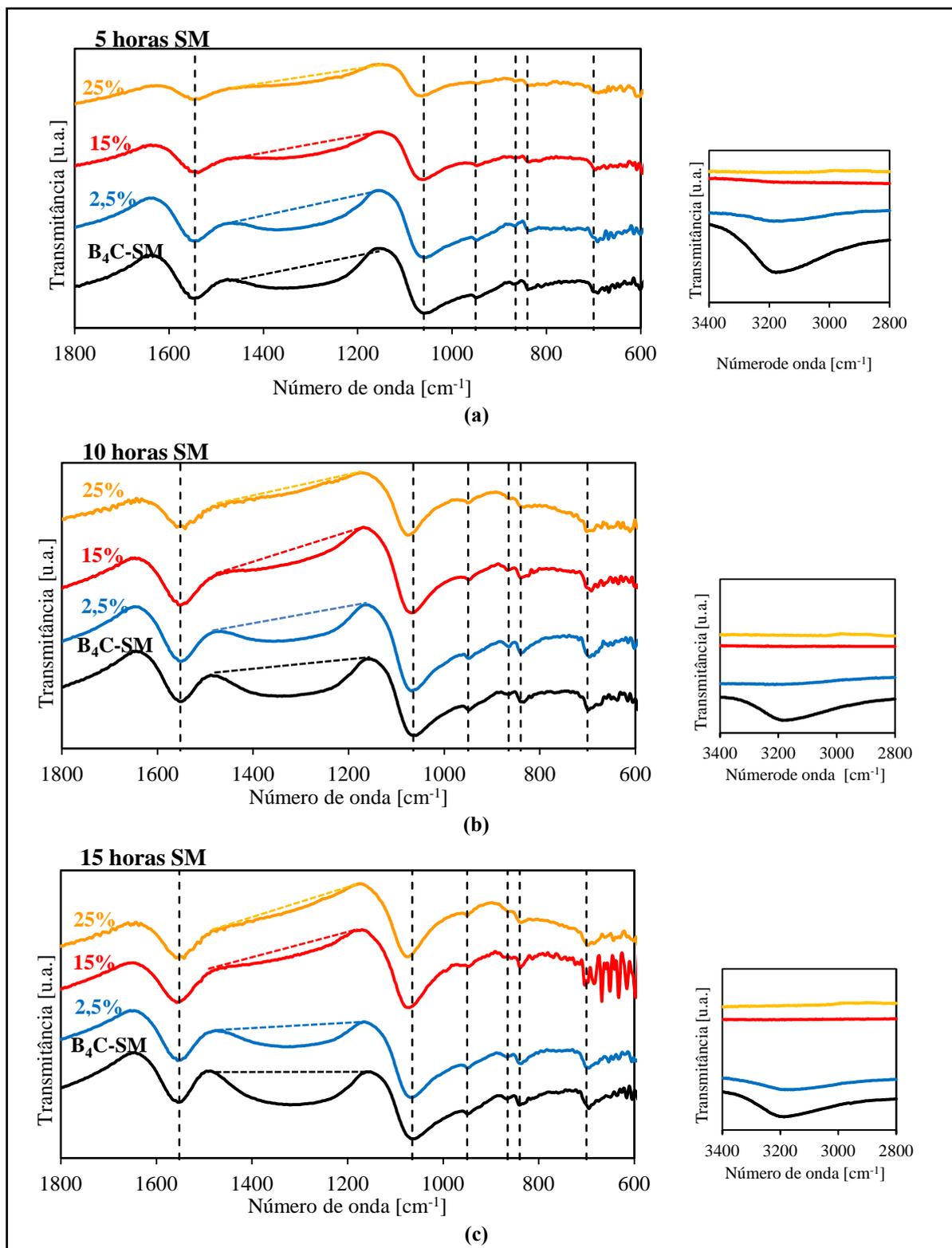


Figura 3.19 - Espectros FTIR das misturas B₄C-Al após a) 5, b) 10 e c) 15 horas de SM.

Porém, também a análise por FTIR não é conclusiva relativamente às posições ocupadas pelo Al na rede cristalina do B_4C .

As distribuições granulométricas das misturas resultantes da SM, bem como as respectivas imagens SEM, encontram-se apresentadas na figura 3.20. Importa lembrar que o tamanho das partículas após SM é afectado pelo tamanho inicial e ainda, pelo teor de B_4C e Al utilizado na mistura [107].

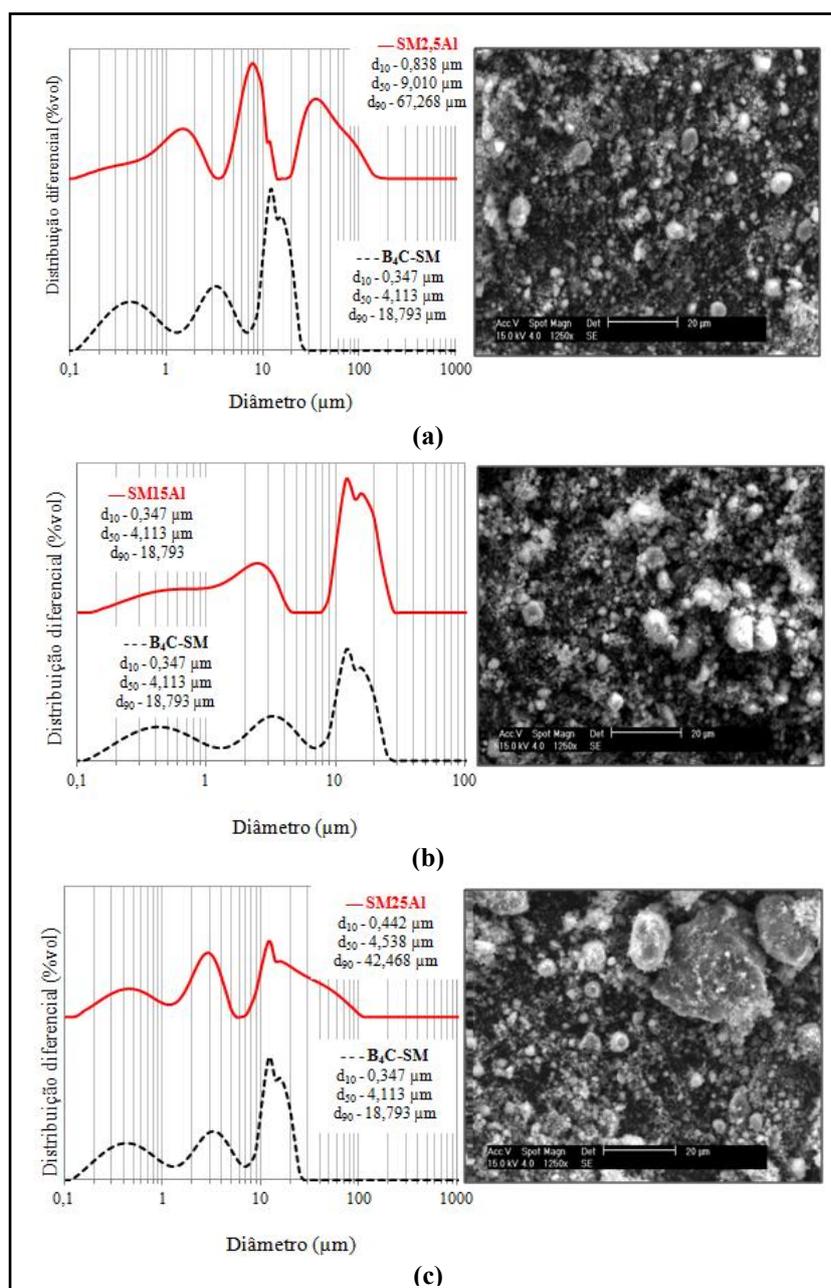


Figura 3.20 - Distribuições diferenciais das misturas B_4C após 15 horas SM com (a) 2,5; (b) 15 e (c) 25% Al e respectivas imagens SEM.

Já havia sido verificado que ao fim de 15 horas de síntese o B_4C apresenta uma dispersão granulométrica (menor diferença entre d_{10} e d_{90}) superior à do pó comercial, caracterizada por uma população de finos, resultantes da fractura frágil, uma população de grossos como resultado da aglomeração estável das partículas finas e ainda partículas com diâmetros similares antes do processo.

A adição de uma fase dúctil promove, ao fim de 15 horas, a formação de misturas com distribuições distintas, função do teor em Al.

Num sistema de carácter frágil-dútil, como é essencialmente o caso em estudo, seria de esperar que as partículas mais duras tivessem tendência a fracturar, incorporando-se nas partículas dos elementos menos duros (Al). No entanto, a quantidade de fase metálica na mistura é muito pequena e não permite que este fenómeno ocorra de forma significativa. Assim, será de prever uma dispersão preferencial de Al nas partículas em maior número (B_4C) e incorporação na respectiva estrutura cristalina.

Porém, a diferença de tamanhos dos dois materiais utilizados é bastante significativa. Sendo o tamanho das partículas de B_4C muito reduzido, é esperado, à semelhança do estudo de M. Khakbiz e F. Akhlaghi [108] para o sistema Al- B_4C , que as partículas de carboneto de boro adiram às partículas de Al durante os estágios iniciais da SM, ou seja, o cerâmico “molha” o Al. De acordo com a imagem SEM da figura 3.21 obtida para a mistura inicial B_4C -10%at. Al, verifica-se, de facto, este pressuposto.

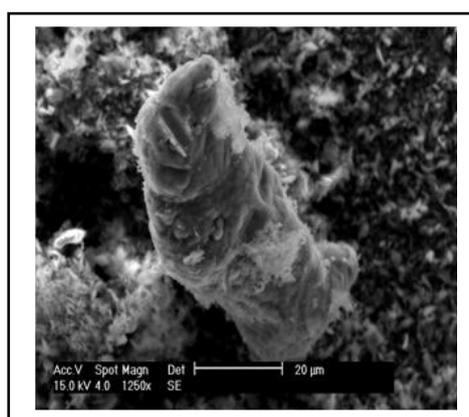


Figura 3.21- Partícula de Al coberta com finos de B_4C .

3.3. Estabilidade Térmica das Soluções Sólidas

Uma vez que as amostras foram processadas em condições de não – equilíbrio importa estudar a sua estabilidade térmica que ditará o respectivo comportamento aquando do processamento. Para tal, recorreu-se à análise térmica, TGA e DSC. Como foi mencionado anteriormente, acoplado ao equipamento encontrava-se um espectrómetro de massa que permitiu detectar a formação de compostos voláteis durante os ensaios. Para tal, seleccionou-se uma gama de massas atómicas larga, situada entre 2 e 70 u.m.a.

Assim, as misturas mecanicamente activadas ao fim de 15 horas foram sujeitas a aquecimento contínuo em atmosfera de argón até à temperatura máxima de 1200°C ($dT/dt = 30^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

Para inferir o efeito da dopagem com Al, o estudo do comportamento térmico iniciou-se pelo B₄C comercial. A figura 3.22 mostra os resultados obtidos.

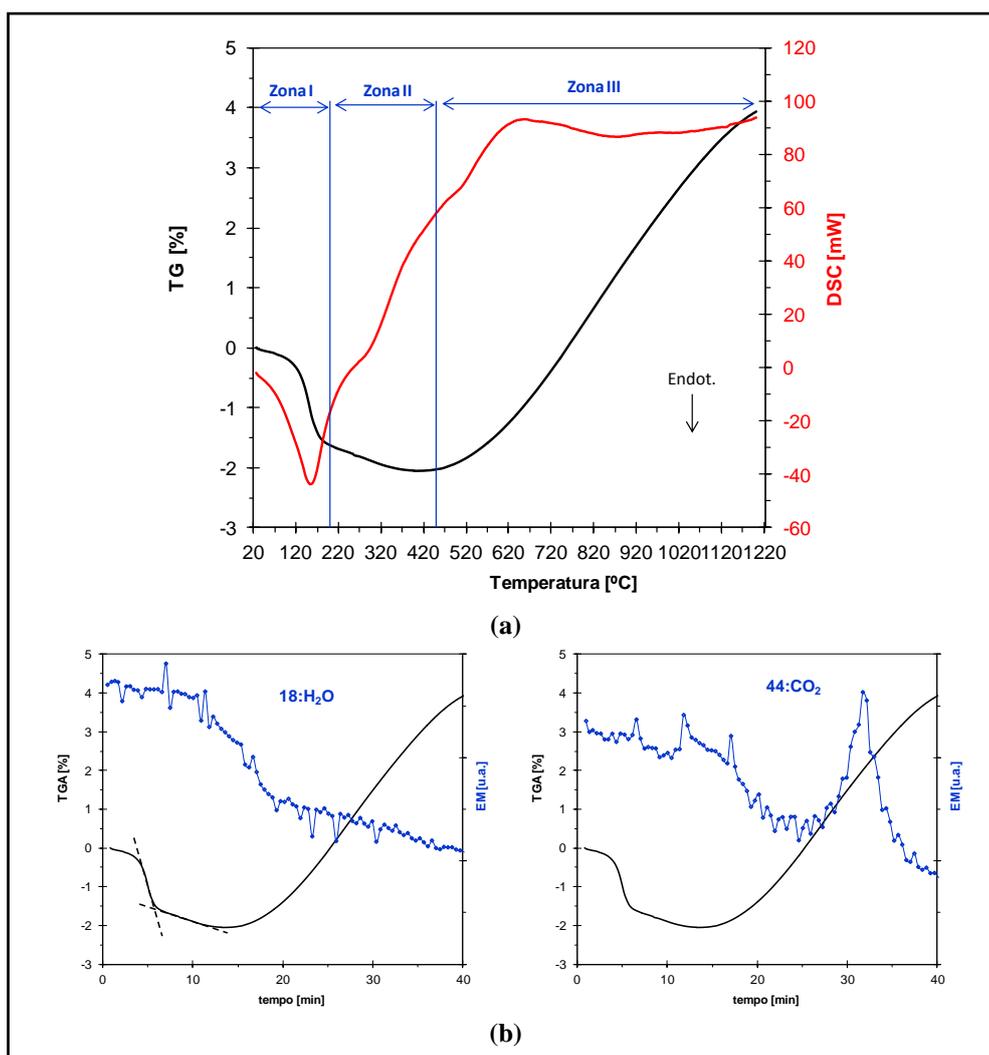


Figura 3.22 - (a) Evolução TGA/DSC e (b) espectrómetros de massa do pó B₄C comercial.

A análise da evolução TGA/DSC permite distinguir três zonas distintas, a saber:

i) $T < 200^{\circ}\text{C}$: assiste-se a uma perda acentuada de massa associada a uma reacção endotérmica;

ii) $200^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$: continua a existir perda de massa, mas de forma mais gradual, estando envolvida uma reacção endotérmica de menor entalpia;

iii) $T > 450^{\circ}\text{C}$: o comportamento mássico é oposto aos anteriores, havendo agora um progressivo ganho de massa que parece estar relacionado a uma reacção exotérmica.

Ainda na figura 3.19 são mostradas duas evoluções relativas às unidades de massas atómicas 18 e 44, isto é, aos compostos gasosos H_2O e CO_2 , respectivamente. À evolução do sinal de espectroscopia de massa foi sobreposto o sinal de TGA para o mesmo ciclo térmico utilizado. É de referir que, de todas as massas atómicas analisadas, somente aquelas duas mostraram uma evolução merecedora de registo.

A comparação simultânea dos sinais TGA/EM permite inferir que a primeira zona poderá corresponder à reacção endotérmica de libertação de água de adsorção (existente à superfície das partículas), enquanto a zona II parece estar associada a um processo de desidratação. Segundo alguns autores [112] a diminuição progressiva de massa pode atribuir-se à evolução descrita pela equação 3.2 na gama de temperaturas entre 150 e 400°C , estando de acordo com os resultados obtidos neste estudo.



Embora os ensaios tenham sido efectuados em atmosfera não reactiva (Ar), a presença de oxigénio contaminante pode justificar o ganho de massa que caracteriza a zona III. De acordo com a literatura [79, 104] para temperaturas de $\sim 450^{\circ}\text{C}$ o óxido de boro funde e a oxidação não passiva do carboneto progride através da equação exotérmica referida anteriormente (equação 3.1). Justifica-se, desta forma, o sinal elevado obtido por EM correspondente à massa atómica de 44 do dióxido de carbono. O ganho de massa observado resulta assim do balanço entre a perda de C sob a forma de CO_2 e o ganho de O, sob a forma de B_2O_3 .

A análise estrutural efectuada após ensaio TGA/DSC, figura 3.23, mostra claramente a presença de fases oxidadas de contaminação à semelhança do observado antes do tratamento térmico. Tal é devido ao facto do B_2O_3 só volatilizar para valores de

temperatura de $\sim 1860^\circ\text{C}$ (à pressão atmosférica), pelo que, no período de arrefecimento desde a temperatura máxima de tratamento até à temperatura ambiente, o óxido de boro continua a envolver as partículas de B_4C . Assim, tratamentos térmicos do B_4C a baixa temperatura parecem aumentar a sua propensão à adsorção da mistura gasosa envolvente (formando também o ácido bórico H_3BO_3).

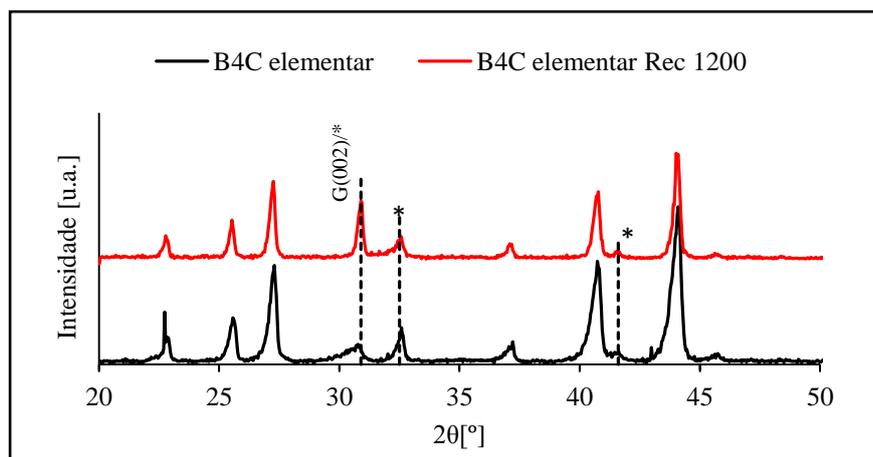


Figura 3.23 - Efeito do tratamento térmico até 1200°C na estrutura do B_4C comercial; G – grafite; * $\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_3$.

Ainda da análise da figura 3.23 pode concluir-se que o pico situado a $2\theta \sim 32^\circ$ torna-se notoriamente mais fino e mais intenso após tratamento a 1200°C . Este havia sido indexado como sendo o plano (002) da grafite e/ou uma fase contendo oxigénio. É notória a reflexão (002) da grafite comparativamente a outros planos. Tal poderá indicar uma orientação preferencial dos planos (002) ao longo do eixo c e uma fraca ligação entre as camadas. Este fenómeno parece estar associado com a desordem estrutural induzida pelo processo de SM.

No que concerne ao efeito da activação mecânica no pó comercial, B_4C -SM, no comportamento térmico, encontra-se na figura 3.24 as evoluções obtidas.

As curvas TGA/DSC do pó B_4C -SM apresentam, à semelhança do pó comercial, três zonas distintas. Nota-se, porém, que a perda de massa é ligeiramente superior no caso do pó sujeito a SM, sendo o ganho de massa igual nas duas amostras (6%). A diferença nas perdas de massa (2% de perda no pó elementar e 10% no B_4C -SM) só pode dever-se à presença de óxidos de contaminação formados durante o processamento, induzidos pela

adsorção da humidade do ar existente no interior do vaso de moagem, embora a purga tenha sido realizada com Ar. Esta hipótese foi validada por FTIR (figura 3.11).

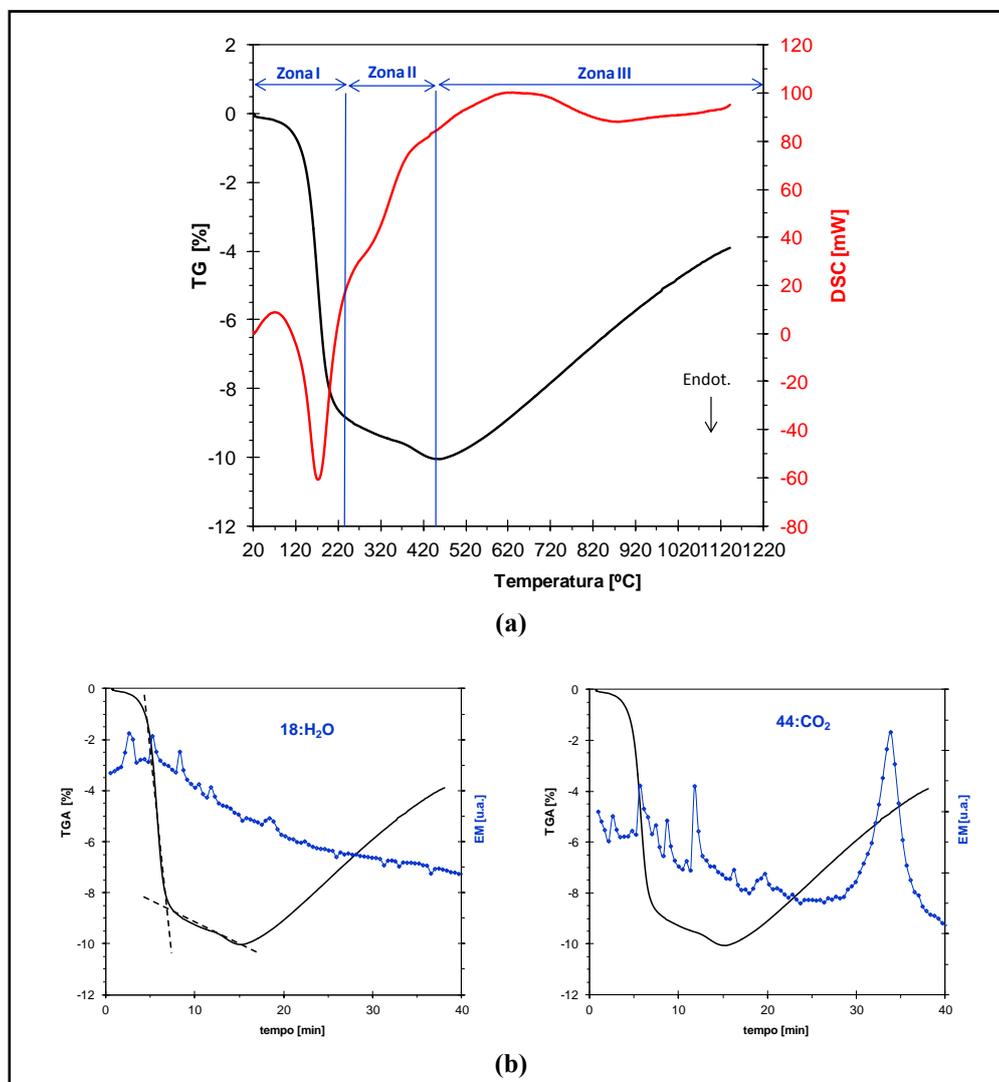


Figura 3.24 – (a) Evolução TGA/DSC e (b) espectrómetros de massa do pó B₄C-SM.

Para tentar compreender, e se possível confirmar, as interpretações efectuadas anteriormente no que concerne ao comportamento do B₄C, recorreu-se à espectroscopia FTIR para avaliar as alterações da estrutura molecular promovidas pelo efeito térmico. A figura 3.25 mostra os espectros obtidos relativos ao carboneto de boro antes e após SM.

A análise dos espectros do pó elementar B₄C e B₄C recozido a 1200°C permite concluir que as bandas de absorção IR para estas amostras são idênticas entre si, ou seja, prova-se a estabilidade dos grupos funcionais constitutivos do B₄C até à temperatura de

1200°C. Relativamente ao pó B_4C -SM recozido a 1200°C é de salientar o aparecimento de uma banda mais intensa para $\sim 1190\text{ cm}^{-1}$. Ainda nesta amostra, verifica-se que a bossa larga localizada entre 1150 e 1500 cm^{-1} encontrada nas amostras sujeitas a SM devido ao efeito cumulativo das ligações B-O e C-C, aparece agora centrada para 1430 cm^{-1} . De acordo com outros autores [112, 113], estas bandas correspondem ao modo de vibração de distensão/contractão da ligação B-O, proveniente da formação de B_2O_3 . Este resultado está em conformidade com a evolução TGA/DSC, traduzindo um incremento desta reacção deletéria por efeito térmico.

Observam-se ainda, pequenos desvios na gama $1540 - 1580\text{ cm}^{-1}$ referentes ao modo de distensão/contractão da cadeia principal dos três átomos nas amostras B_4C -SM e B_4C -SM recozido. Estes desvios não permitem, no entanto, identificar com exactidão qual o tipo de cadeia presente nos sistemas ou ainda aferir da eliminação da cadeia CCC. É ainda possível verificar uma diminuição da intensidade destas bandas.

Pode dizer-se, portanto, que as evoluções obtidas confirmam as interpretações dadas sobre o comportamento térmico.

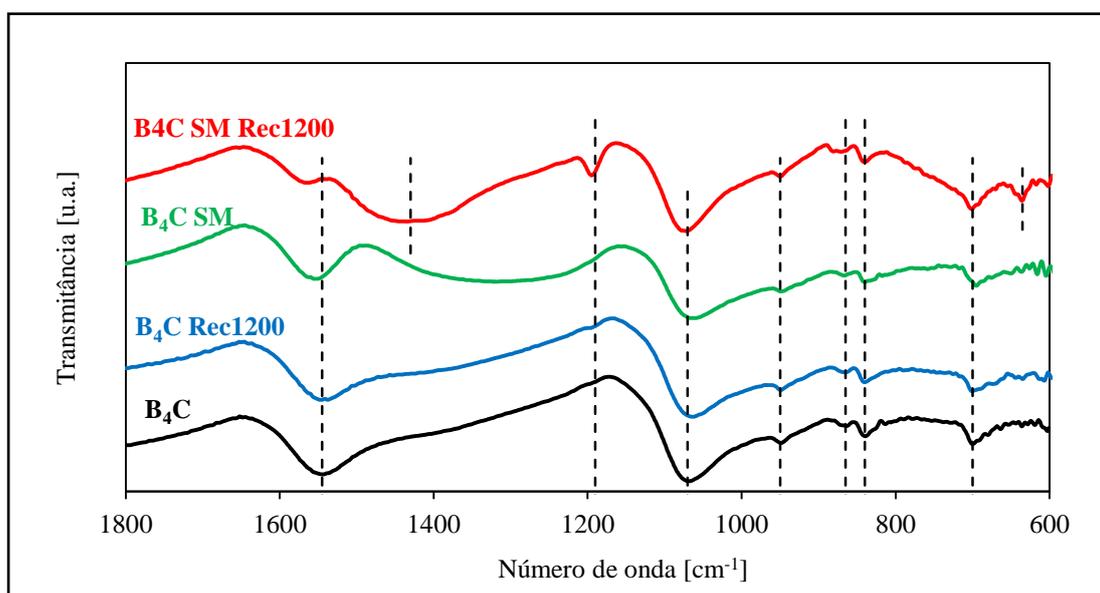


Figura 3.25- Espectros FTIR do pó comercial B_4C e B_4C -SM e respectivos tratamentos térmicos até 1200°C.

Concluído o estudo do comportamento térmico das amostras B_4C comercial e B_4C -SM, está-se em condições de aferir sobre a influência do elemento de adição na estabilidade térmica das misturas.

As curvas TGA e DSC das misturas sujeitas a tratamento térmico até à temperatura máxima de 1200°C encontram-se representadas na figura 3.26.

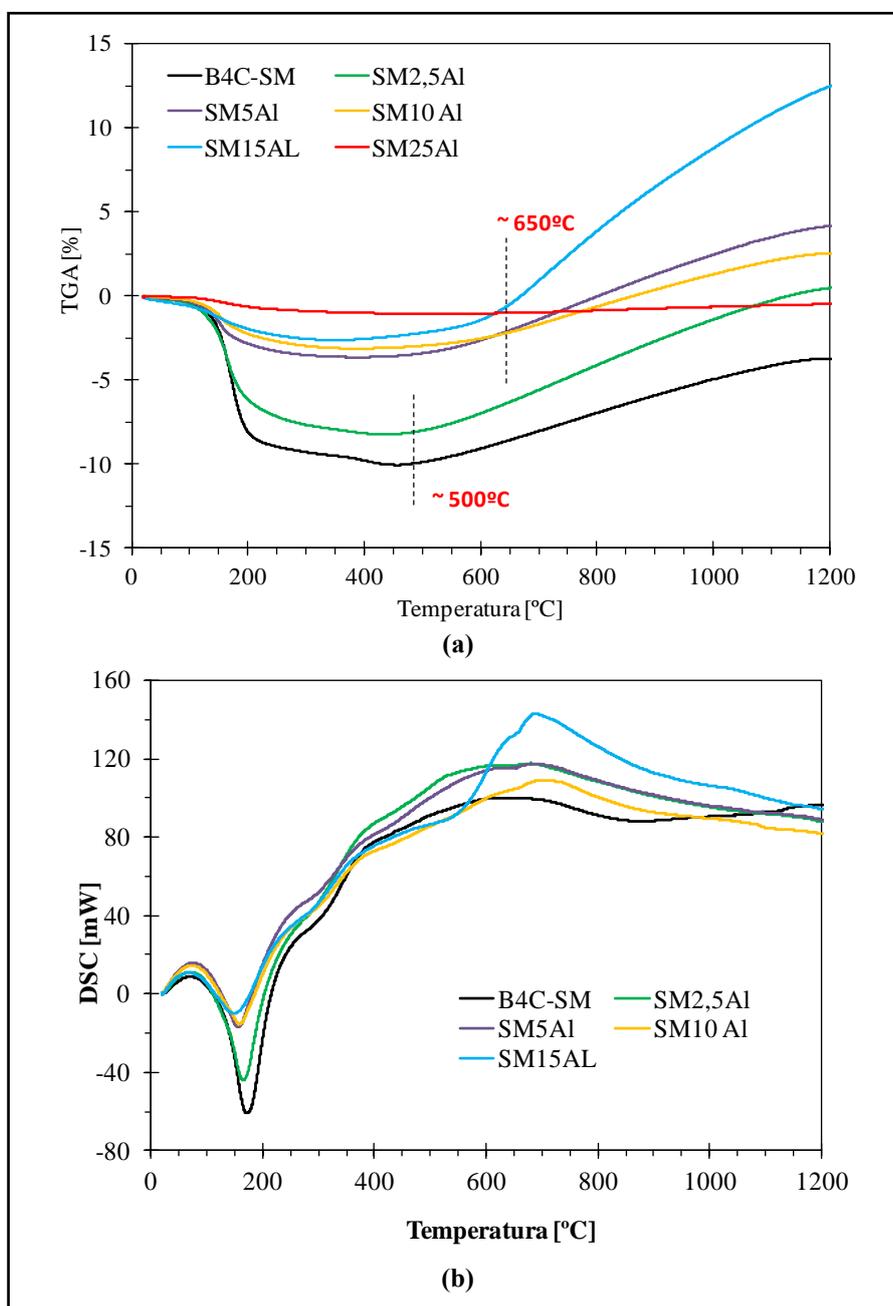


Figura 3.26 – Curvas (a) TGA e (b) DSC das misturas B₄C+Al após SM registadas em aquecimento até 1200°C.

As curvas revelam, à semelhança das anteriores, três zonas distintas respeitantes a duas perdas de massa seguidas de um ganho. De acordo com os resultados é possível concluir que o aumento do teor em Al conduz a uma diminuição da perda de massa inicial

comparativamente à registada para o B₄C-SM, para ambas as zonas I e II. Esta evolução é tanto mais evidente quanto maior o teor de Al nas misturas obtidas por SM. Por outro lado, o ganho de massa (zona III) parece aumentar com o aumento do teor em Al. No entanto, a reacção de oxidação é retardada de ~150°C; isto é, enquanto que o B₄C-SM apresenta um registo de ganho de massa para temperaturas de ~500°C a presença do Al altera este valor para ~ 650°C. Este efeito é evidenciado para sistemas superiores ao B₄C-5Al.

Embora não seja possível concluir que os materiais produzidos sejam efectivamente soluções sólidas sobressaturadas em Al, pode afirmar-se, pelos resultados dos ensaios DSC, que não existe fusão deste metal após 15 horas de SM/1200°C até valores de 15 %at.Al. Os sistemas B₄C-25Al e B₄C-50Al foram tratados separadamente de forma a evidenciar ou não aquele efeito. Apresentam-se nas figuras 3.27 (a) e 3.27 (b) as curvas TGA/DSC obtidas.

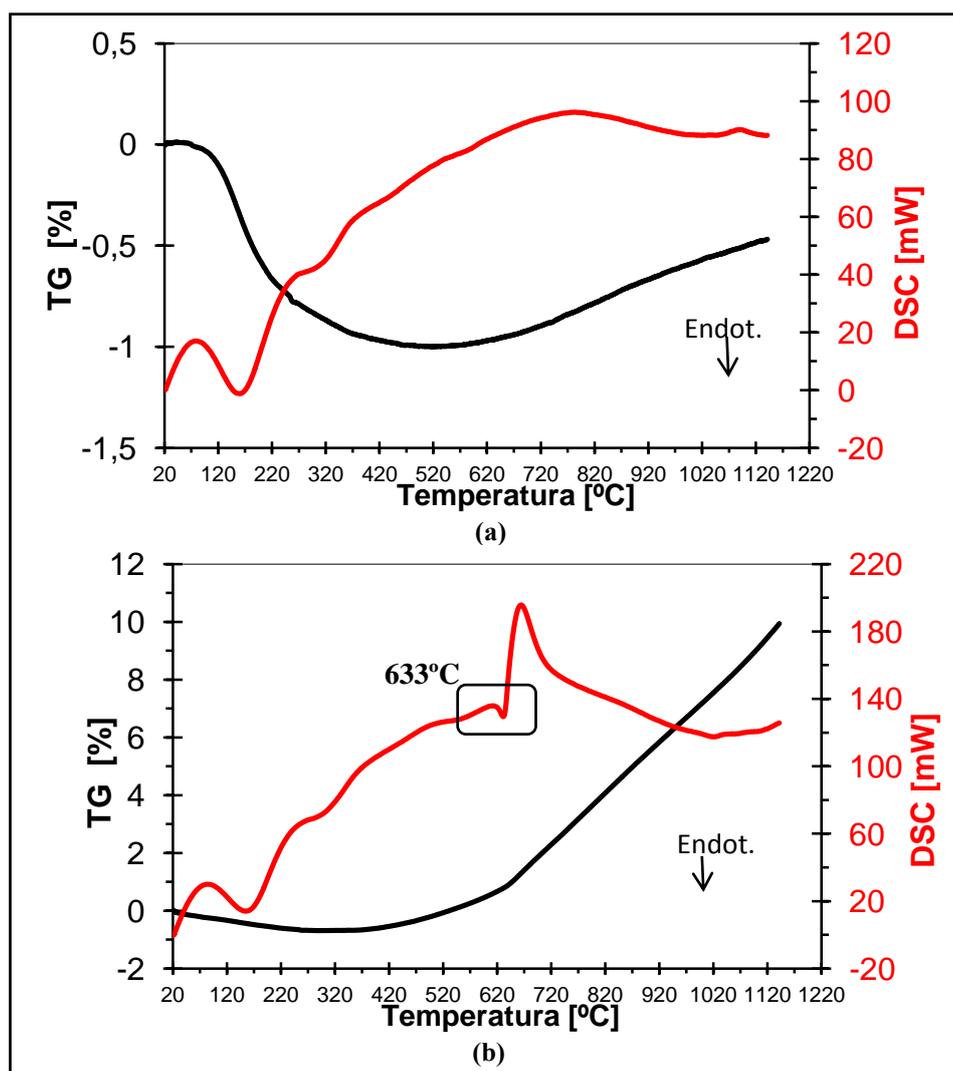


Figura 3.27 - Curvas TGA/DSC dos pós (a) B₄C+25Al e (b) B₄C+50Al.

A análise da evolução TGA/DSC da mistura dopada com 25%at. de Al permite identificar três zonas semelhantes às referenciadas para os sistemas anteriores. Porém, neste caso, verifica-se uma perda de massa de 1%, seguida de um ganho de 0,5%. Este resultado confirma o que foi postulado anteriormente, isto é, o aumento do teor em Al parece estar associado a uma diminuição da perda de massa inicial como resultado no menor estado de contaminação durante o processo de SM. No entanto, contradiz a observação relativamente ao efeito da retardação da reacção de oxidação. Assiste-se agora a uma diminuição deste efeito. A formação de uma fase amorfa de Al_2O_3 poderá estar na origem deste comportamento.

A curva respeitante à amostra dopada com 50%at. de Al revela um pico endotérmico com valor máximo de fluxo de calor situado a 633°C que, de acordo com a mistura de fases inicial do sistema B_4C -50Al, pode estar relacionada com a fusão da fase CFC ($T_f^{\text{Al}} = 660^\circ\text{C}$). De facto, aquando da caracterização das misturas produzidas por SM, figura 3.28, verificou-se que a fase CFC ainda era detectável após 15 horas de SM.

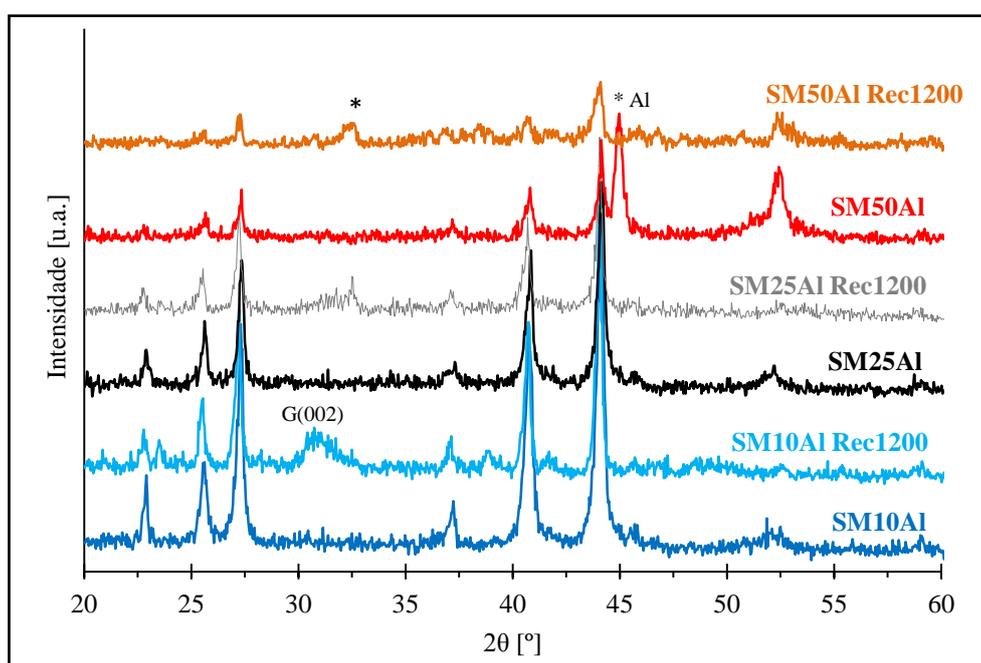


Figura 3.28 – Difractogramas de raios X das amostras antes e após aquecimento até 1200°C .

É ainda possível indexar, na figura 3.28, fases oxidadas (assinaladas com o símbolo *) nos difractogramas das misturas, quer após a SM, quer após tratamento térmico em concordância com as evoluções TG/DSC. Verifica-se ainda uma diminuição da intensidade

dos picos de difracção após aquecimento e o aumento da largura a meia altura, factores indicativos de uma diminuição da ordem estrutural. Da análise dos difractogramas de raios X parece haver uma relação entre a diminuição dos picos de difracção relativos a estas fases e o aumento do teor em Al, pois a intensidade dos picos de difracção diminui nas misturas com teores mais altos de dopante.

O efeito do tratamento térmico a nível dos grupos funcionais da estrutura romboédrica também foi avaliado. Na figura 3.29 apresentam-se os resultados FTIR de algumas amostras após tratamento de 1200°C. A análise desta figura sugere que a dopagem do material cerâmico com teores crescentes em Al parece inibir a formação de fases B-O. De notar a diminuição da intensidade das bandas relativas à vibração de distensão/contractão da ligação B-O, obtendo-se mesmo um espectro que não regista aqueles modos de vibração para a mistura com 25%at.Al comparativamente às restantes. Esta análise está de acordo com a evolução obtida por TGA/DSC à qual se registaram os menores ganhos de massa. Uma vez mais, não é possível concluir sobre a eliminação das cadeias CCC. Importa, no entanto, reforçar a grande estabilidade térmica da estrutura romboédrica das misturas obtidas neste estudo por SM durante 15 horas para teores de Al até 25%at..

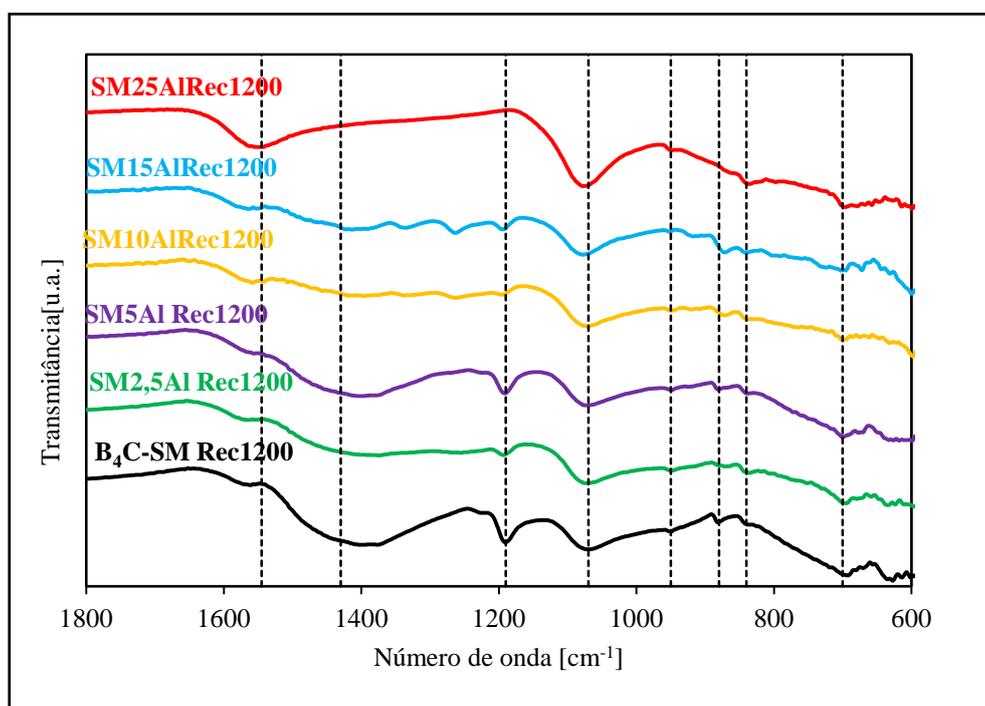


Figura 3.29 - Espectros FTIR das misturas após TGA/DSC até 1200°C.

4. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como principal motivação a produção de cerâmicos leves à base de B_4C dopados com Al, com vista a uma possível aplicação na área da balística.

Como a solubilidade de metais no B_4C é muito limitada, recorreu-se à técnica de Síntese Mecânica de forma a obter-se uma gama alargada de composições, isto é de 2,5 a 50%atAl. As misturas foram posteriormente sujeitas a tratamento térmico em atmosfera de árgon até 1200°C.

Assim, as principais conclusões a retirar deste trabalho são:

- As morfologias dos pós elementares, B_4C e Al, eram distintas;
- 15 horas de SM foram suficientes para eliminar a fase CFC até teores de 25%atAl;
- Verificou-se por difracção de raios X, espectroscopia FTIR e Raman que a estrutura romboédrica do B_4C manteve-se após SM e após tratamento térmico até 1200°C e que apenas o sistema $B_4C+50\%atAl$ exibiu a fase elementar relativa ao elemento de adição, ainda que, todos os sistemas exibam contaminações de óxidos.
- Ainda que não se possa aferir se houve ou não formação de soluções sólidas por SM, não se detectaram novas fases nem qualquer outro composto previsto nos diagramas de equilíbrio para temperaturas até 1200°C;
- Não foi possível confirmar a redução do polítipo minoritário, $B_{12}(CCC)$, responsável pela instabilidade do B_4C quando sujeito a pressões de compressão.

TRABALHO FUTURO

Com base nos resultados e nas conclusões retiradas deste estudo é pertinente neste momento fazer uma análise do trabalho realizado e concluir acerca daquilo que será necessário alterar no futuro a nível do processamento destes materiais. Assim, como trabalhos futuros propõe-se fazer uma nova encomenda do pó elementar B₄C com uma granulometria na gama dos ~44 µm, próxima do valor escolhido para o pó de Al. Ainda que se tenha conseguido eliminar a fase CFC após 15 horas SM, sugere-se que se proceda ao alargamento do tempo de síntese para confirmar a formação de soluções sólidas sobressaturadas. É ainda necessário fazer uma reavaliação dos parâmetros de malha e recorrer a outras técnicas de caracterização para aferir com exactidão a posição do Al na rede cristalina do B₄C. Finalmente, sugere-se a realização de ensaios de espectroscopia Raman aos pós dopados com Al para averiguar sobre a influência deste elemento na formação ou não de carbono amorfo durante a SM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Selection and Application Guide to Personal Body Armor”. National Institute of Justice. November 2001.
- [2] G. Arslan, F. Kara, S. Turan, Reaction Model for the Boron Carbide/Aluminium System, *Key Engineering Materials*, 264-268 (2004) 1059 – 1062.
- [3] W.J. Palfey, Jr., D.A. KOSS, W.R. Blumenthal, The Mechanical Response of Boron Carbide-Aluminum Composites During Compressive Loading, First International Conference on Advanced Materials Processing (ICAMP 2000) 19-23 (2000) Rotorua, New Zealand.
- [4] D. P. Dandekar, J. A. Ciezak, M. Somayazulu, Compression and Associated Properties of Boron Carbide, *Standard Form*, 298 (2008) Rev. 8-98.
- [5] X. Q. Yan, W. J. Li, T. Goto, M. W. Chen, Raman spectroscopy of pressure-induced amorphous boron carbide, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 131905-3.
- [6] Gürsoy Arslan, Ferhat Kara, Servet Turan, Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide–aluminium composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1243 – 1255.
- [7] I. Topcu, H.O. Gulsoy, N. Kadioglu, A.N. Gulluoglu, Processing and mechanical properties of B₄C reinforced Al matrix composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009) 516 – 521.
- [8] Aleksander J. Pyzik, P. Douglas Williams, e Ann McCombs. New Low Temperature Processing For Boron Carbide/Aluminum Based Composite Armor, *The Dow Chemical Company*, (1990).
- [9] Kommel, L., Kimmari, E., MULTIPHASE MICROSTRUCTURE FORMING PURPOSE IN LIGHTWEIGHT COMPOSITES. 6th International DAAAM-2008 Baltic Conference INDUSTRIAL ENGINEERING (2008).
- [10] F. Thévenot, “Boron Carbide – A Comprehensive Review”, *Journal of the European Ceramic Society*, 6 (1990) 205.
- [11] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B₄C Boron Carbide, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 3230.
- [12] L. Gómez, V. Amigó, M. Salvador, D. Busquets, N. Martínez, Características mecánicas y microestructurales de materiales compuestos de matriz aluminio reforzados

con partículas cerámicas de B₄C, desarrollados por vía pulvimetalúrgica, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 23; 50 – 58.

[13] V. Kulikovskiy, V. Vorliceck, P. Bohac, R. Ctvrtlik, M. Stranyanek, A. Dejneka, L. Jastrabik, Mechanical properties and structure of amorphous and crystalline B₄C films, *Diamond & Related Materials*, 18 (2009) 27–33.

[14] Mehri Mashhadi, Ehsan Taheri-Nassaj, Vincenzo M. Sglavo, Pressureless sintering of boron carbide, *Ceramics International*, 36 (2010) 151 – 159.

[15] Cunzhu Nie, Jiajun Gu, Junliang Liu, Di Zhang, Investigation on microstructures and interface character of B₄C particles reinforced 2024Al matrix composites fabricated by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 454 (2008) 118 – 122.

[16] J. Oñoro, M. D. Salvador, L. E. G. Cambronero, High-temperature mechanical properties of aluminium alloys reinforced with boron carbide particles, *Materials Science and Engineering*, A 499 (2009) 421–426.

[17] L. Kommel, R. Veinthal, E. Kimmari, The Formation of Structure and Change of Properties During Heat Treatment of Boron Carbide Composites, *Materials Science*, 9 (2003) 99-101.

[18] Jinkwan Jung, Shinhoo Kang, Advances in Manufacturing Boron Carbide-Aluminum Composites, *Am. Cerum. Six.*, 87 (2004) 47-54.

[19] V. Kulikovskiy, V. Vorliceck, R. Ctvrtlik, P. Bohac, L. Jastrabik, H. Lapsanska, Effect of air annealing on mechanical properties and structure of amorphous B₄C films, *Surface & Coatings Technology*, (2011).

[20] H. Werheit, H. W. Rotter, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, S. O. Shalamberidze, T. G. Abzianidze, G. G. Esadze, FT-Raman spectra of isotope-enriched boron carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 569 – 574.

[21] Helmut Werheit, Udo Kuhlmann, Michael Laux, Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 209 (1994) 181 – 187.

[22] Francesco Mauri, Nathalie Vast, Chris J. Pickard, Atomic Structure of Icosahedral B₄C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 87 (2001) 085506 – 4.

[23] R. Schmechel, H. Werheit, Correlation between structural defects and electronic properties of icosahedral boron-rich solids, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11 (1999) 6803 – 6813.

-
- [24] Terry Hu, Lynn Steihl, William Rafaniello, Timothy Fawcett, David D. Hawn, Joan G. Mashall, Steve J. Rozeveld, Curt L. Putzig, John H. Blackson, William Cermignani, M. Gene Robinson, Structures and properties of disordered boron carbide coatings generated by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 332 (1998) 80 – 86.
- [25] Koun Shirai, Shuichi Emura, Shun-Ichi Gonda, Yukinobu Kumashiro, Infrared study of amorphous $B_{1-x}C_x$ films, *Journal of Applied Physics*, 78 (5) (1995) 3392 – 3400.
- [26] H. Werheit, On excitons and other gap states in boron carbide, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18 (2006) 10655 – 10662.
- [27] Bingqing Wei, Robert Vajtai, Yung Joon Jung, Florian Banhart, Ganapathiraman Ramanath, Pulickel M. Ajayan, Massive Icosahedral Boron Carbide Crystals, *The Journal of Physical Chemistry*, B 106 (2002) 5807 – 5809.
- [28] T. L. Aselage, D. R. Tallant, D. Emin, Isotope dependencies of Raman spectra of $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$, $B_{12}O_2$, and $B_{12+x}C_{3-x}$: Bonding of intericosahedral chains, *Physical Review B*, 56 (1997) 3122-3129.
- [29] ASM Handbook, “Alloy Phase Diagrams”, Volume 3, 10th edition, 1992.
- [30] J.L. He, Z.Q. Shen, E. Wu, Z.Y. Liu, L.L. He, D.L. Yu, L.C. Guo, Q.H. Wu, X.G. Luo, Q.K. Hu, D.C. Li, O. Yanagisawa, Y.J. Tian, Carbon-rich boron carbide in the eutectic product synthesized by resistance heating of B_2CN in graphite, *Journal of Alloys and Compounds*, 437 (2007) 238 – 246.
- [31] Riedel, R., “Handbook of hard ceramic materials”, Wiley-VHC, Weinheim, Alemanha (2000).
- [32] H. Werheit, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, H.W. Rotter, K.A. Schwetz, Some properties of single-crystal boron carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 575 – 579.
- [33] Helmut Werheit, Present knowledge of electronic properties and charge transport of icosahedral boron-rich solids, *Journal of Physics: Conference Series*, 176 (2009) 012019.
- [34] H. Werheit, Are there bipolarons in icosahedral boron-rich solids?, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 186207.
- [35] R. Schmechel, H. Werheit, Structural Defects of Some Icosahedral Boron-Rich Solids and Their Correlation with the Electronic Properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 154 (2000) 61 – 67.
- [36] Helmut Werheit, Udo Kuhlmann, Torsten Lundström, Carbon in β -rhombohedral boron, *Materials Science and Engineering*, B 36 (1996) 204 – 208.

-
- [37] Giovanni Fanchini, James W. McCauley, Manish Chhowalla, Behavior of Disordered Boron Carbide under Stress, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 035502.
- [38] H. Werheit, T. Au, R. Schmechel, S. O. Shalamberidze, G. I. Kalandadze, A. M. Eristavi, IR-Active Phonons and Structure Elements of Isotope-Enriched Boron Carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 154 (1999) 79 – 86.
- [39] Dattatraya P. Dandekar, Shock Response of Boron Carbide, Army Research Laboratory (2001).
- [40] N. K. Bourne, Shock-induced brittle failure of boron carbide, *International Journal of Impact Engineering*, 35 (2008) 674 – 683.
- [41] T. J. Holmquist, G. R. Johnson, Response of boron carbide subjected to high-velocity impact, *International Journal of Impact Engineering*, 35 (2008) 742 – 752.
- [42] Chen M. W, McCauley J. W., Hemker K. J., Shock-induced localized amorphization in boron carbide, *Science* (2003) 299:1563.
- [43] N. Frage, L. Levin, N. Frumin, M. Gelbstein, M.P. Dariel, Manufacturing B₄C–(Al,Si) composite materials by metal alloy infiltration, *Journal of Materials Processing Technology*, 143 – 144 (2003) 486 – 490.
- [44] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, W. E. Snowden, Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites, *Journal American Ceramic Society*, 72 (5) (1989) 775.
- [45] A. J. Pyzik, L. A. Aksay, in: H. Mostaghaki (Ed.), Processing of Ceramic and Metal–Matrix Composites, Pergamon Press, Elmsford, NY, 1989.
- [46] A.J. Pyzik, D.R. Beaman, Al-B-C Phase Development and Effects on Mechanical Properties of B₄C/Al-Derived Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 305.
- [47] J. C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, C. Esnouf, Chemical reactivity of aluminium with boron carbide, *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 4559.
- [48] H. Okamoto, “Journal of Phase Equilibria and Diffusion” Section III: Supplemental Literature Review Al–B (Aluminum-Boron) Volume 27, Number 2, 195-196.
- [49] George E. Totten, D. Scott Mackenzie, Handbook of Aluminum, Physical Metallurgy and Processes, Volume 1, 2003.
- [50] Joseph M. Capus, Metal Powders – A Global Survey of Production, Applications and Markets to 2010. Elsevier, 4th edition, 2005.
- [51] Li Lu, Man on Lai, Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, 1998.

-
- [52] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, 46, 2001.
- [53] C. Suryanarayana, *Non-Equilibrium Processing of Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1999.
- [54] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, 2004.
- [55] S. Benjamin, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1, 1970, 2943.
- [56] Elisa Maria Ruiz-Navas, Cesar Edil da Costa, Francisco Velasco López e José Manuel Torralba Castelló, *Rev. Metal. Madrid*, 36 (2000) 279.
- [57] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, *Intermetallics*, 4 (1996) 339.
- [58] M. Sherif, El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, Noyes Publications, William Andrew Publishing, New York, 2001.
- [59] C. Suryanarayana, *Powder metal technologies and applications*, ASM Handbook 7, Materials Park, ASM international, 1993.
- [60] G. B. Schaffer, P. G. McCormick, *Metallurgical Transactions A*, 23 (1992) 1285.
- [61] B. D. Cullity, “Elements of X-Ray Diffraction”, Ed. Pueblo Educacion, Havana, 2^a ed. (1980), Cap. 3, pág. 99.
- [62] A. Niederhofer, P. Nesladek, H. D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek, *Surf. Coat. Technol.*, 173 (1999) 120-121.
- [63] H. G. Jiang, M. Ruhle, E. J. Lavernia, *J. Mater. Res.*, 14 (1999) 549.
- [64] M. J. Buerger, William Parrish, The unit cell and space group of tourmaline (an example of the inspective equi-inclination treatment of trigonal crystals), *Journal Mineralogical Society of America*, 22 (1937) 1139-1150.
- [65] R. Morrison, R. Boyde, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, pág. 678.
- [66] International Centre for Diffraction Data, ICDD, Al (85-1327).
- [67] M. Khakbiz, F. Akhlaghi, Synthesis and structural characterization of Al-B₄C nanocomposite powders by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 334-341.
- [68] M.W. Mortensen, P.G. Sørensen, O. Björkdahl, M.R. Jensen, H.J.G. Gundersen, T. Bjørnholm, Preparation and characterization of Boron carbide nanoparticles for use as a novel agent in T cell-guided boron neutron capture therapy, *Applied Radiation and Isotopes*, 64 (2006) 315–324.
- [69] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives, *Materials Letters*, 59 (2005) 2932 – 2935.

-
- [70] A. O. Sezer, J. I. Brand, Chemical vapor deposition of boron carbide, *Materials Science and Engineering*, B79 (2001) 191 – 202.
- [71] L. G. Jacobsohn, M. Nastasi, Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1472 – 1475.
- [72] D. R. Tallant, T. L. Aselage, A. N. Campbell, D. Emin, Boron carbide structure by Raman spectroscopy, *Physical Review*, B 40 (1989) 5649 – 5656.
- [73] International Centre for Diffraction Data, ICDD, B₁₃C₂ (71-0585).
- [74] International Centre for Diffraction Data, ICDD, B₄C (35-0798).
- [75] International Centre for Diffraction Data, ICDD, B₂O₃ (06-0297).
- [76] International Centre for Diffraction Data, ICDD, H₃BO₃ (23-1034).
- [77] International Centre for Diffraction Data, ICDD, B(OH)₃ (30-0199).
- [78] Qian-Cheng Ma, Effect of additives introduced by ball milling on sintering behavior and mechanical properties of hot-pressed B₄C ceramics, *Ceramics International*, 36 (2010) 167–171.
- [79] Y.Q. Li, T. Qiu, Oxidation behaviour of boron carbide powder, *Materials Science and Engineering*, A 444 (2007) 184–191.
- [80] A. Yu. Kuznetsov, A. S. Pereira, J. Haines, L. Dubrovinsky, V. Dmitriev, P. Pattison, Structural changes and pressure-induced chemical decomposition of boric acid, Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG, Karlsruhe/Germany (2005).
- [81] S. Labruquère, H. Blanchard, R. Pailler, R. Naslain, Enhancement of the oxidation resistance of interfacial area in C/C composites, Part I: oxidation resistance of B–C, Si–B–C and Si–C coated carbon fibres, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1001–1009.
- [82] United Scientific – Analytical Instrument division, X-ray Critical absorption and emission energies in KeV, P.O. Box 1389, Mountain view, CA 94042.
- [83] International Centre for Diffraction Data, ICDD, grafite (75-1621).
- [84] H. Werheit, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, H.W. Rotter, K.A. Schwetz, Some properties of single-crystal boron carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 575–579.
- [85] Dipankar Ghosh, Ghatu Subhash, Chee Huei Lee, Yoke Khin Yap, Strain-induced formation of carbon and boron clusters in boron carbide during dynamic indentation, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 061910-3.

-
- [86] P. Wang, H. Fujii, S. Orimo, M. Udagawa, Preliminary study on mechanically milled hydrogenated nanostructured B₄C, *Journal of Alloys and Compounds*, 363 (2004) L3 – L6.
- [87] Koun Shirai e Shuichi Emura, Lattice Vibrations of Boron Carbide, *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (1997) 93-96.
- [88] H. Werheit, T. Au, R. Schmechel, *Journal of Solid State Chemistry*, 154 (1999) 79-86.
- [89] Koun Shirai, Central and Noncentral Forces on the Lattice Dynamics of Boron-Rich Solids, *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (1997) 215-223.
- [90] Vladislav Domnich, Yury Gogotsi, Michael Trenary, Takaho Tanaka, Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 3783 – 3785.
- [91] H Werheit, V Filipov, U Schwarz, M Armbrüster, A Leithe-Jasper, T Tanaka e S O Shalamberidze, On surface Raman scattering and luminescence radiation in boron carbide, *J. Phys.: Condens. Matter*, 22 (2010) 045401 – 045408.
- [92] Dimitar D. Radev, Boriana Mihailova, Ludmil Konstantinov, Raman spectroscopy study of metal-containing boron carbide-based Ceramics, *Solid State Sciences*, 4 (2002) 37–41.
- [93] J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein, Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands, *Physical Review B Condensed Matter*, 39 (1989) 13053 – 13060.
- [94] L. G. Jacobsohn, R. D. Averitt, C. J. Wetteland, R. K. Schulze, M. Nastasi, L. L. Daemen, Z. Jenei, P. Asoka-Kumar, Role of intericosahedral chains on the hardness of sputtered boron carbide films, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4173 – 4175.
- [95] Giovanni Fanchini, Varun Gupta, Adrian B. Mann, Manish Chhowalla, In Situ Monitoring of Structural Changes in Boron Carbide Under Electric Fields, *Journal of the American Ceramic Society*, (2008) 1–4.
- [96] X. Q. Yan, Z. Tang, L. Zhang, J. J. Guo, C. Q. Jin, Y. Zhang, T. Goto, J.W. McCauley, M.W. Chen, Depressurization Amorphization of Single-Crystal Boron Carbide, *Physical Review Letters*, 102 (2009) 075505.
- [97] H. Werheit, R. Schmechel, U. Kuhlmann, T.U. Kampen, W. Mönch, A. Rau, On the reliability of the Raman spectra of boron-rich solids, *Journal of Alloys and Compounds*, 291 (1999) 28–32.

-
- [98] U. Kuhlmann, H. Werheit, Raman effect of boron carbide ($B_{4.3}C$ to $B_{10.37}C$), *Journal of Alloys and Compounds*, 205 (1994) 87-91.
- [99] V. Domnich, Y. Gogotsi, M. Trenary, T. Tanaka, Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals, *Applied Physics Letters*, 81 (2002) 3783.
- [100] Junjie Guo, Ling Zhang, Takeshi Fujita, Takashi Goto, Mingwei Chen, Pressure-induced depolarization and resonance in Raman scattering of single-crystalline boron carbide, *PHYSICAL REVIEW B*, 81, (2010) 060102.
- [101] Junjie Guo, Ling Zhang, Takeshi Fujita, Takashi Goto, Mingwei Chen, Pressure-induced depolarization and resonance in Raman scattering of single-crystalline boron carbide, *Physical Review B*, 81 (2010) 060102.
- [102] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 14095.
- [103] A.C. Ferrari, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 14 (2004) 87.
- [104] J. P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behaviour of a boron carbide based material in dry and wet oxygen, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63 (2001) 507 – 515.
- [105] Alfeu S. Ramos, Simone P. Taguchi, Erika C.T. Ramos, Vera L. Arantes, Sebastião Ribeiro, High-energy ball milling of powder B–C mixtures, *Materials Science and Engineering A*, 422 (2006) 184–188.
- [106] Cunzhu Nie, Jiajun Gu, Junliang Liu, Di Zhang, The influence of mixing manner on microstructure and mechanical performance of $B_4CP/2024Al$ Composites, *Key Engineering Materials*, 351 (2007) 195-200.
- [107] J. Abenojar, F. Velasco, M.A. Martínez, Optimization of processing parameters for the $Al + 10\% B_4C$ system obtained by mechanical alloying, *Journal of Materials Processing Technology*, 184 (2007) 441–446.
- [108] M. Khakbiz, F. Akhlaghi, Synthesis and structural characterization of $Al-B_4C$ nanocomposite powders by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 334–341.
- [109] Nadine Le Bolay, On agglomeration phenomena in ball mills: application to the synthesis of composite materials, *Powder Technology*, 130 (2003) 450-455.

-
- [110] R. Schmechel, H. Werheit, K. Robberding, IR Active Phonon Spectra of B–C–Al Compounds with Boron Carbide Structure, *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (1997) 254-259.
- [111] H. Neidhard, R. Mattes, H. J. Becher, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 26 (1970) 315.
- [112] Pauline M. Barros, I. Valéria P. Yoshida, Marco A. Schiavon, Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 3444–3450.
- [113] K. V. Shah, Effect of B₂O₃ addition on microhardness and structural features of 40Na₂O-10BaO-xB₂O₃-(50-x)P₂O₅ glass system, *Bull. Mater. Sci.*, 29 (2006) 43-48.