



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Compactação Dinâmica de Materiais Cerâmicos para Protecção Balística**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

**Autor**

**João Filipe Costa Frade**

**Orientadores**

**Prof. Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro**

**Prof. Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro**

**Júri**

<b>Presidente</b>	<b>Professor Doutor Ricardo Mendes</b> <b>Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra</b> <b>Professor Doutor José Baranda Ribeiro</b> <b>Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra</b> <b>Professora Doutora Cristina Louro</b>
<b>Vogais</b>	<b>Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra</b> <b>Professor Doutor João Carlos Oliveira</b> <b>Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra</b>

**Coimbra, Julho, 2012**

Aos meus pais.

## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Agradeço em primeiro lugar, ao Professor Doutor José Baranda Ribeiro, orientador da dissertação por se mostrar sempre disponível a ajudar-me em todas as tarefas e dúvidas que foram surgindo no decorrer deste trabalho.

À Professora Doutora Cristina Louro, orientadora da dissertação por toda a sua disponibilidade e apoio que foram fundamentais para a realização desta dissertação.

À Rita Farinha e ao Hugo Marques pela ajuda prestada.

À Engenheira Maria João do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, pela disponibilização dos equipamentos FTIR.

À equipa do Laboratório de Ensaios e Desgaste de Materiais do Instituto Pedro Nunes (IPN), em especial ao Mestre Nelson Duarte pelos ensaios de XRD.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) pelo apoio prestado na produção e construção dos setups.

Por último, agradeço à minha família e amigos por me apoiarem ao longo do meu percurso escolar em especial durante esta dissertação.

A todos

OBRIGADO

## Resumo

Este trabalho tem como principal objectivo a criação e optimização de uma configuração para compactação dinâmica, de sistemas à base de carboneto de boro ( $B_4C$ ). A particularidade da nova configuração face à já existente, é o facto de as amostras obtidas serem para a realização de testes balísticos, tendo desta forma dimensões mínimas ( $\phi=50\times 6\text{mm}$ ).

A fase de optimização da configuração decorreu ao longo de um total de 9 ensaios, sendo que posteriormente, foram realizados mais 3 ensaios com sistemas obtidos por síntese mecânica. Estes sistemas consistem em misturas metaestáveis de  $B_4C$  dopado com silício (Si) ou alumínio (Al) com um teor fixo de mistura inicial de 7%at..

Depois de realizadas as compactações dinâmicas propostas, procedeu-se à caracterização das amostras obtidas, assim como da velocidade de detonação, esta com recurso a um ensaio adicional. Constatou-se que não houve segregação de novas fases em nenhum dos sistemas utilizados e a estrutura cristalina romboédrica, característica do  $B_4C$ , foi mantida durante todo o processo de conformação.

**Palavras-chave:** Carboneto de boro; Solução Sólida; Compactação dinâmica, Síntese mecânica, Velocidade de detonação

## Abstract

This work has as main objective, the creation and optimization of a configuration to create pressed samples of boron carbide (B<sub>4</sub>C) by dynamic compaction. The particularity of the new, against, existing configuration, is that the samples are obtained for ballistic testing, and thus the minimum dimensions ( $\varnothing = 50 \times 6$  mm).

The optimizing of the configuration held over a total of 9 tests, and then three more experiments were carried out with mechanical alloying systems. These systems consist of mixtures of B<sub>4</sub>C metastable doped silicon (Si) or aluminum (Al) with a fixed content of the initial mixture of 7% at ..

After completing the dynamic compaction process, we proceeded to characterize the samples, as well as the detonation velocity, using an additional test. It was found that no segregation of new phases in any of the systems used and the rhombohedral crystal structure of B<sub>4</sub>C was maintained throughout the conformation process.

**Keywords** Boron carbide, Solid Solution, Dynamic compaction, Mechanical alloying , Detonation velocity

## Índice

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	viii
Simbologia e Siglas .....	ix
Simbologia.....	ix
Siglas .....	ix
1. Introdução.....	1
2. Estrutura e Propriedades do B <sub>4</sub> C .....	3
2.1. Carboneto de Boro .....	3
2.1.1. Propriedades e aplicações.....	3
2.1.2. Estrutura .....	4
2.1.3. Comportamento ao impacto.....	6
2.1.4. Sistema Boro-Carbono-M, M = Si, Al .....	7
3. Compactação Dinâmica.....	9
3.1. Ondas de choque .....	10
3.2. Configuração.....	12
3.3. Parâmetros do processo .....	14
3.4. Defeitos.....	16
4. Métodos .....	18
4.1. Técnicas de processamento.....	18
4.1.1. Síntese mecânica.....	18
4.2. Técnicas de caracterização.....	20
4.2.1. Velocidade de detonação .....	20
4.2.2. Densidade .....	22
4.2.3. Difracção de raios-X (XRD).....	23
4.2.4. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)....	25
5. Apresentação e Discussão de Resultados .....	26
5.1. Optimização da configuração .....	27
5.2. Determinação da velocidade de detonação .....	39
5.3. Caracterização dos materiais .....	41
5.3.1. Pós elementares .....	41
5.3.2. Compactação dinâmica com B <sub>4</sub> C comercial .....	43
5.3.3. Compactação dinâmica com carboneto de boro após síntese mecânica.....	48
5.3.4. Compactação dinâmica de B <sub>4</sub> C-7M, M=Si e Al .....	53
6. Conclusões.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60
ANEXO – Desenhos das configurações.....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura atómica do $B_4C$ [33] .....	4
Figura 2 – Distribuição estrutural dos icosaedros e da cadeia função do teor em carbono [8]. .....	6
Figura 3 - (a) Imagem de TEM balístico onde se nota a zona cristalina e a zona amorfa. (b) Simulação das estruturas $B_{12}$ e carbono que originam a rotura frágil [9]. .....	7
Figura 4 – Diagramas ternários B-C-Al ( $1400^\circ$ ) e B-C-Si ( $1727^\circ$ ), respectivamente [11]. ..	8
Figura 5 – Representação esquemática da propagação unidimensional de uma onda de choque plana [11]. .....	11
Figura 6 – Configuração cilíndrica e processo de compactação dinâmica [12]. .....	13
Figura 7 – Diferentes tipos de frentes de ondas de choque. (a) Pressão constante o que favorece uma compactação uniforme, (b) Pressão a decrescer da periferia para o centro provocando compactação deficiente no centro, (c) Pressão crescente da periferia para o centro o que provoca sobre compactação no centro do provete [13]. .....	13
Figura 8 – Diferentes tipos de defeitos que ocorrem na compactação dinâmica referentes à configuração cilíndrica [11]. .....	16
Figura 9 – Circuito eléctrico para determinar a velocidade de detonação.....	21
Figura 10 – Disposição do ensaio experimental para determinar a densidade das amostras. ....	22
Figura 11 – Analogia entre a célula hexagonal e romboédrica [16]......	24
Figura 12 - Configuração A.....	28
Figura 13 – Vista em corte de toda a configuração A. ....	28
Figura 14 – Configuração A após detonação.....	29
Figura 15 - Vista em corte de toda a configuração B. ....	30
Figura 16 – Configuração B a) antes e b) após detonação. ....	30
Figura 17 - Vista em corte de toda a configuração C. ....	31
Figura 18 – Configuração C após ensaio experimental com pequenas quantidades de pó compactado.....	31
Figura 19 – a) Representação esquemática da configuração D em perspectiva. b) Configuração construída e carregada com a emulsão explosiva pronta a detonar. c) Vista em corte da configuração D. ....	32
Figura 20 – Configuração D após o ensaio experimental.....	32
Figura 21 – Configuração E. a) Setup após detonação b) disco de carboneto de boro, compactado.....	33
Figura 22 – Cone utilizado na configuração F. ....	34
Figura 23 – Configuração F.....	35

Figura 24 – Disco de carboneto de boro resultante do ensaio 6.....	35
Figura 25 – Configuração G.....	36
Figura 26 – Configuração G após detonação.....	36
Figura 27 – Esquema dos acessórios a utilizar aquando da compactação estática na configuração H.....	37
Figura 28 – Configuração H.....	37
Figura 29 – Configuração H após compactação dinâmica.....	38
Figura 30 - Disco de carboneto de boro obtido no ensaio 8.....	38
Figura 31 – a)Localização das sondas de velocidade. b)Díodo com enrolamento de fio de cobre isolado com verniz.....	39
Figura 32 – Sinais relativos à descarga dos condensadores.....	40
Figura 33 - Morfologias e respectivos difractogramas de raios-X dos pó de a) B <sub>4</sub> C, b) Si e de c) Al.....	42
Figura 34 – Desconvolução de picos de difractogramas raio-X do pó B <sub>4</sub> C comercial.....	43
Figura 35 – Provetes P8 e P9 após compactação dinâmica.....	44
Figura 36 – Amostra 8 a). Amostra 9 b).....	45
Figura 37 - Proвете do ensaio 10 de B <sub>4</sub> C comercial, após compactação dinâmica em configuração cilíndrica e respectivas secções de corte [14].....	46
Figura 38 – Difractogramas de raio-X: Carboneto de boro comercial antes e após compactação dinâmica.....	47
Figura 39 – Comparação da evolução estrutural dos provetes P8, P9 e G10.....	47
Figura 40 – Evolução do tamanho de grão das amostras compactadas comparativamente ao pó comercial.....	48
Figura 41 – Proveste 10 (20 horas de síntese mecânica).....	49
Figura 42 – Proвете E7 (15 horas de síntese mecânica) [14].....	50
Figura 43 – Difractogramas de raios-X de B <sub>4</sub> C, pó comercial e após tempos diferentes de SM.....	51
Figura 44 – Difractogramas de raios-X de B <sub>4</sub> C-SM após compactação dinâmica.....	51
Figura 45 – Variação do tamanho de grão.....	52
Figura 46 - Espectro FTIR do B <sub>4</sub> C, pó comercial e após síntese mecânica.....	53
Figura 47 - Difractogramas de raio-X: dos sistemas de B <sub>4</sub> C:7M, com M=Al e Si, antes e depois de SM.....	55
Figura 48 - Espectros FTIR das misturas B <sub>4</sub> C:7Si e B <sub>4</sub> C:7Al após 72 horas SM.....	55
Figura 49 – Difractogramas de raio-X dos provete 11, 12 e G8.....	57
Figura 50 - Proveste 11 após compactação dinâmica.....	58
Figura 51 – Proвете 12 após compactação dinâmica.....	58



Figura 52 – Provette 8 (B<sub>4</sub>C-Si) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte [14] ..... 58

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Pârametros da curva de Hugoniot [11] .....	12
Tabela 2 – Condições utilizadas no processamento po síntese mecânica. ....	20
Tabela 3 – Condições utilizadas ao longo dos ensaios.....	27
Tabela 4 – Dados relativos à medição da velocidade de detonação .....	40
Tabela 5 – Condições de detonação aquando da medição da velocidade de detonação. ....	41
Tabela 6 – Características dos pós comerciais dadas pelos fornecedores. ....	41
Tabela 7 – Parâmetros – Pó Comercial antes e após detonação.....	43
Tabela 8 – Parâmetros – Pó comercial após síntese mecânica e detonação. ....	49
Tabela 9 – Características dos provetes 11 e 12.....	54

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$\Phi$  – Tamanho de grão

$\phi$  - Diâmetro

u – Velocidade de detonação

u.a. – Unidades arbitrárias

B – Largura a meia altura

$\theta$  – Ângulo de difracção

K – Constante (1)

$\lambda$  – Comprimento de onda da radiação

% at. – Percentagem atómica

Z - impedância de choque do material.

$u_p$  - velocidade de partícula a pressão

### Siglas

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

IPN – Instituto Pedro Nunes

LEDAP – Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio

SM – Síntese Mecânica

XRD –X-Ray Diffraction

ICDD –International Center for Diffraction Data

FTIR –Fourier Transform Infrared Spectroscopy

SEM –Scanning Electron Microscopy

MEOV – Micro Esferas Ocas de Vidro

TMD – Theoretical Maximum Density

HEL – Hugoniot Elastic Limit

FWHM - Full width at half maximum

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o desenvolvimento de materiais cerâmicos com intuito de protecção balística tem sido um sector de investigação de elevada importância. Contudo, ao mesmo tempo que se investe em protecção, ocorre também o avanço no campo das armas e projecteis. Os materiais cerâmicos mais utilizados para protecção balística (carboneto de boro, carboneto de silício e óxido de alumínio), dos quais se destaca o carboneto de boro, são excelentes escolhas para a construção de protecções que necessitam de ser leves e fáceis de transportar, essencialmente devido à sua elevada dureza e baixa densidade.

É actualmente do conhecimento comum, entre a comunidade científica, que as propriedades do carboneto de boro ficam bastante aquém do que seria esperado teoricamente. Isto deve-se a uma mudança de fase que ocorre aquando do impacto de projecteis a elevada velocidade. De forma a contrariar esta situação, está em curso uma investigação que visa dopar o carboneto de boro com materiais metálicos leves (Al e Si) através de síntese mecânica. Pretende obter-se soluções sólidas metastáveis, ou seja, com teores de elemento de adição superior ao limite de solubilidade, de modo a suprimir as falhas daquele material cerâmico.

O principal objectivo deste trabalho consiste em desenvolver e otimizar uma geometria alternativa à desenvolvida em trabalhos anteriores (geometria cilíndrica), por recurso à compactação dinâmica. Tal assenta em dois grandes factores, a saber: i) produzir amostras com dimensões próximas das usadas em testes balísticos ( $\phi=50,0\times 6,0\text{mm}$ ) de materiais cerâmicos e ii) reduzir o tempo e/ou temperatura do tratamento térmico posterior de sinterização.

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos, entre eles a presente introdução e a conclusão, relativos ao primeiro e ao sexto capítulos, respectivamente. O segundo e terceiro capítulos são essencialmente de revisão bibliográfica. Optou-se por fazer esta divisão de forma a enquadrar a estrutura e propriedades do  $B_4C$  (Cap. 2) de uma forma distinta das características do processo de compactação dinâmica (Cap. 3). O quarto capítulo é relativo aos métodos utilizados na caracterização da detonação e das amostras

obtidas. Já o quinto capítulo concentra todos os resultados experimentais, incluindo o processo de otimização da *nova* configuração e a caracterização das amostras, função das condições de processamento e da composição química.

## 2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO B<sub>4</sub>C

### 2.1. Carboneto de Boro

O carboneto de boro devido às suas singulares propriedades ocupa um lugar de referência entre os materiais não metálicos, sendo utilizado para as mais diversas aplicações em engenharia. Apesar dos primeiros estudos relacionados com o carboneto de boro datarem de 1858, foi só em 1934 que a fórmula estequiométrica B<sub>4</sub>C tal como hoje é conhecida foi descoberta por Ridgeway [1].

As suas excelentes propriedades no que concerne a elevada dureza (40 GPa), elevado ponto de fusão (2450°C) associados a uma baixa densidade conferem-lhe aplicações em protecção balística. Decorria o ano de 1966 quando foram introduzidas pelo U. S. Army Natick Laboratories, coletes e bancos de helicóptero à prova de bala constituídos por duas placas sobrepostas. Uma delas era de um cerâmico tal como alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carboneto de boro (B<sub>4</sub>C) ou carboneto de silício (SiC), e a outra era normalmente à base de fibra de vidro [2, 3].

Contudo, houve um descontínuamento da produção de protecções à base de carboneto de boro essencialmente devido a dois factores. O seu custo de produção com recurso a técnicas convencionais é elevadíssimo, principalmente devido à sua elevada temperatura de sinterização (~2010°C) e elevada pressão requerida (~30GPa). Associado a isto, está o facto de este tipo de material apresentar problemas relacionados com rotura frágil na presença de projecteis a alta velocidade e de núcleos duros (carboneto de tungsténio).

#### 2.1.1. Propriedades e aplicações

Relativamente às suas aplicações, o carboneto de boro tem vindo a ser utilizado em diversos campos com diversas finalidades. Como se trata de um material com elevado ponto de fusão e estável a elevadas temperaturas é utilizado como material refractário. É também utilizado como revestimento de materiais que estejam expostos a ambientes abrasivos [4], assim como em revestimentos de reactores nucleares [5]. Outra excelente

propriedade aliada às já referidas é o facto de este ser um excelente condutor a elevadas temperaturas, o que lhe confere aplicações relacionadas com electrónica [6].

As principais propriedades do carboneto de boro podem agrupar-se encontram-se do seguinte modo:

- Elevado limite elástico de Hugoniot (HEL=15-20 GPa);
- Elevada dureza (>30GPa);
- Elevado módulo de Young (~460 GPa);
- Elevado ponto de fusão (2450°C)
- Baixa densidade (2,52 g/cm<sup>3</sup>);
- Elevada resistência à erosão;
- Elevada absorção de neutrões

Apesar do excelente conjunto de propriedades, o comportamento balístico deste cerâmico, face ao incremento da velocidade das munições actuais, fica aquém das expectativas. Este comportamento será esclarecido nos pontos seguintes.

### 2.1.2. Estrutura

À temperatura ambiente o carboneto de boro apresenta uma estrutura cristalina romboédrica. Os vértices da célula unitária são ocupados por icosaedros com doze átomos cada um. No centro da célula, encontra-se uma cadeia de três átomos orientada segundo a diagonal espacial (d direcção [111]). Dos doze átomos que constituem o icosaedro, seis ocupam posições denominadas de polares e os restantes as posições equatoriais tal como se verifica na Figura 1.

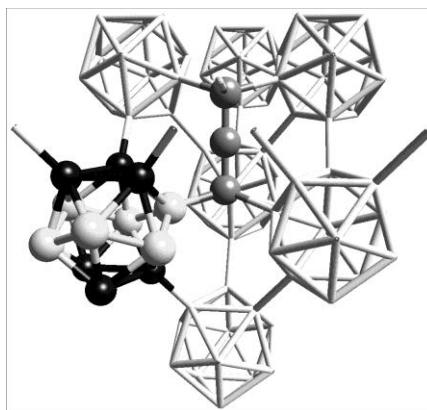


Figura 1 – Estrutura atômica do B<sub>4</sub>C [33]

Os seis átomos das posições polares (forma triangular a preto) estabelecem ligações covalentes com os icosaedros vizinhos, enquanto os das posições equatoriais (posições hexagonais a branco) estabelecem ligações covalentes com os últimos átomos da cadeia principal [7].

Contudo a estrutura romboédrica do carboneto de boro não é de todo consensual entre a comunidade científica. Este facto está relacionado com a quantidade de carbono presente na rede cristalina. O intervalo de homogeneidade do carbono na rede varia entre ~8 at.% e ~20 at.%, sendo que neste intervalo a estrutura mantém-se do tipo romboédrico [8]. Esta elevada gama de solubilidade prende-se com o facto do raio atómico do boro e o carbono serem semelhantes e deste modo facilmente substituíveis um pelo outro. A variação da percentagem de carbono na rede conduz a alterações na estrutura dos icosaedros, existindo duas configurações distintas dos mesmos, B<sub>11</sub>C e B<sub>12</sub>. Relativamente à cadeia principal podem ocorrer diversas configurações tais como CCC, CBC, BCC, B□B e BBC, que combinadas com os icosaedros, formam os polítipos de carboneto de boro [9].

Segundo alguns autores [8], para teores elevados em carbono, a estrutura (B<sub>11</sub>C) CBC é mais frequente do que a (B<sub>12</sub>)CCC, existindo ainda duas variantes dessa estrutura, (B<sub>11</sub>C<sup>e</sup>) e (B<sub>11</sub>C<sup>p</sup>) consoante o local (equatorial ou polar) onde os átomos de boro são substituídos pelos de carbono, sendo no entanto mais frequente que as substituições ocorram nas posições polares.

Ainda que seja mínima, a substituição dos átomos de boro pelos de carbono nos icosaedros induz alterações no parâmetro de malha assim como no ângulo romboédrico. O parâmetro de malha pode variar entre 1,8% e 0,5%, enquanto o ângulo romboédrico pode sofrer alterações entre 1,0% e 0,1% consoante a alteração ocorra numa posição polar ou equatorial respectivamente [8]. Na Figura 2 encontra-se sumariada a variação da distribuição estrutural na cadeia e nos icosaedros em função do teor de carbono. Tal como foi referido anteriormente, é possível verificar que, para elevados teores de carbono, o polítipo (B<sub>11</sub>C)CBC é o mais abundante assim como a configuração CBC para a cadeia principal.

Apesar dos muitos estudos e trabalhos publicados, mantêm-se a discórdia sobre o local preferencial de substituição dos átomos de carbono pelos de boro entre a cadeia principal e os icosaedros. Segundo alguns autores as substituições ocorrem maioritariamente na cadeia principal onde as do tipo CBB aumentam até ser atingido um



equilíbrio que ocorre para B<sub>6,5</sub>C, ou seja 13,3 at.% de carbono. Na presença de concentrações de carbono inferiores àquele valor, as substituições dão-se na sua maioria nos icosaedros obtendo-se uma mistura estequiométrica, rica em boro para 6,7% de carbono [8].

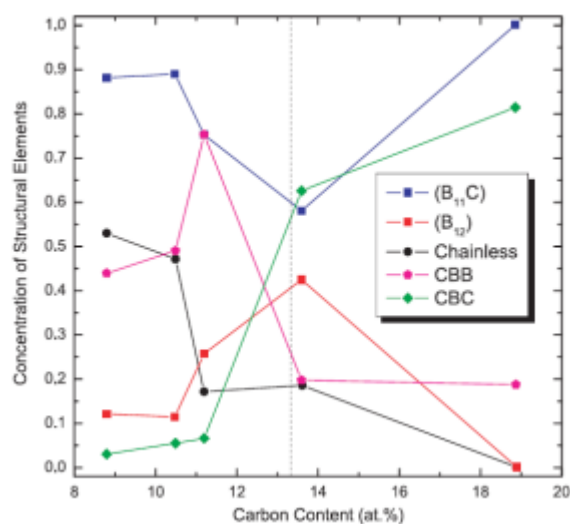


Figura 2 – Distribuição estrutural dos icosaedros e da cadeia função do teor em carbono [8].

### 2.1.3. Comportamento ao impacto

Um dos parâmetros fundamentais para avaliar um material de acordo com a sua aplicabilidade em protecção balística, é o Limite Elástico de Hugoniot (HEL). Esta propriedade representa a tensão dinâmica uniaxial máxima que o material suporta sem sofrer deformação plástica.

O carboneto de boro possui o mais elevado HEL de entre os materiais cerâmicos (aproximadamente 15-20 GPa), o que lhe confere, teoricamente, bom comportamento balístico. Contudo, tal não se verifica na prática, pois o seu comportamento é do tipo frágil imediatamente após o HEL. Esta falha tem sido detectada na presença de projectéis a velocidades superiores a 900m/s [9], sendo associada à formação de pequenas bandas amorfas com 2-3 nm de largura, tal como indicado na Figura 3.

A fractura frágil do carboneto de boro ocorre com maior facilidade na presença de B<sub>12</sub>(CCC), que apenas suporta uma pressão de cerca de 6 GPa até ocorrer formação de grafite. De forma a entender esta situação podemos, numa primeira fase, relacionar a

energia de activação necessária, para substituir átomos nos icosaedros ou na cadeia principal, concluindo que os átomos dos icosaedros estabelecem ligações com seis átomos, sendo cinco deles pertencentes ao próprio icosaedro, número de ligações esse, superior à dos átomos da cadeia.

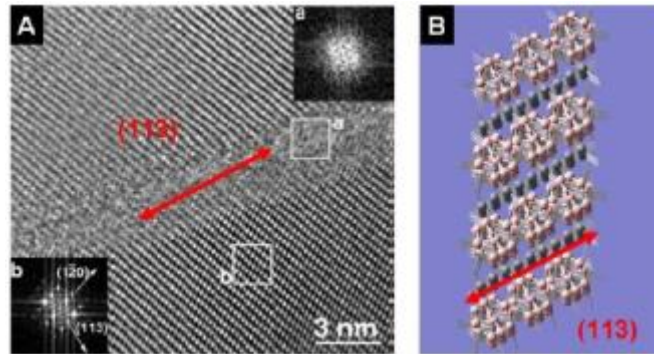


Figura 3 - (a) Imagem de TEM balístico onde se nota a zona cristalina e a zona amorfa. (b) Simulação das estruturas B<sub>12</sub> e carbono que originam a rotura frágil [9, 34].

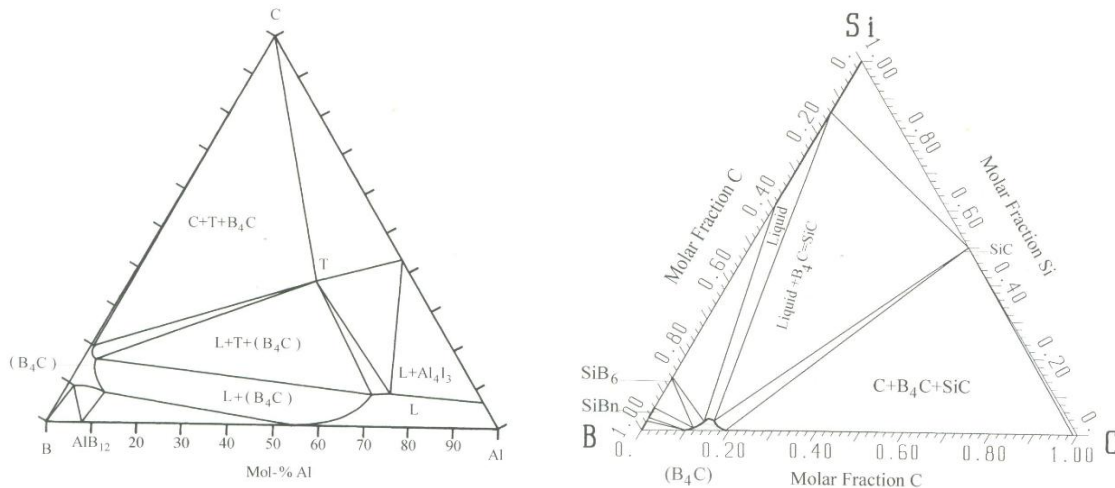
É portanto expectável que os átomos da cadeia sejam mais facilmente substituídos [9]. Por sua vez, enquanto que o polítipo (B<sub>11</sub>C)CBC para segregar grafite necessita que um átomo seja transferido do icosaedro para a cadeia principal, o polítipo B<sub>12</sub>(CCC) não necessita de nenhuma alteração na estrutura dos icosaedros para se transformar em B<sub>12</sub> e grafite, necessitando apenas que a cadeia principal (CCC) rode sobre o vector [001] e deste modo fique alinhada com o plano (113), processo esse que envolve uma quantidade de energia bastante reduzida (associado a uma pressão dinâmica de 6GPa) [8].

Para evitar este problema esta a ser estudada no DEM, a possível inserção na rede cristalina do carboneto de boro de materiais leves como, alumínio, silício ou magnésio, por recurso à Síntese Mecânica (SM), com o objectivo de estes ocuparem posições na cadeia principal, evitando, assim, a ocorrência de cadeias do tipo CCC. Neste trabalho vamos apenas incidir no estudo dos sistemas de carboneto de boro dopado com alumínio ou com silício.

#### 2.1.4. Sistema Boro-Carbono-M, M = Si, Al

Tal como referido anteriormente, o sítio preferencial para ocorrerem substituições é a cadeia principal, sendo este o local ideal para acomodar os átomos maiores, tais como o alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), arsénio (As) e oxigénio (O) sem que ocorram distorções na rede cristalina. Contudo, são apenas conhecidas soluções

sólidas de carboneto de boro com átomos de Al ou Si cuja solubilidade em equilíbrio é de apenas cerca de 2,5%at. [10], como se pode concluir da análise da Figura 4.



**Figura 4 – Diagramas ternários B-C-Al (1400°) e B-C-Si (1727°), respectivamente [11].**

Segundo a literatura [10], os átomos de Al ocupam preferencialmente a posição central da cadeia principal, enquanto os de Si ocupam um terço das posições do carbono nos extremos da cadeia. Como o Si tem um raio atómico superior ao B e ao C, é também sugerido que este forme uma cadeia de 2 átomos Si-Si, substituindo desta forma a cadeia inicial de 3 átomos [9]. Um facto impressionante está relacionado com este elemento, uma vez que segundo Fanchini e Chowalla, introduzindo 2 a 7 at% de Si na rede do carboneto de boro, conseguir-se-ia teoricamente uma material cujo HEL seria superior a 40 GPa, sendo deste modo o valor mais elevado de entre os materiais conhecidos [9, 34].

### 3. COMPACTAÇÃO DINÂMICA

Os materiais cerâmicos são conhecidos pelas suas propriedades singulares, principalmente devido à sua elevada dureza, baixa densidade e igualmente importante, o facto de serem quimicamente inertes e refractários. Processar materiais cerâmicos através de sinterização tem duas grandes desvantagens, relacionadas com a temperatura/tempo: i) valores de T bastante elevados, associando custos energéticos também demasiado elevados e ii) valores de T próximos do valor do ponto de fusão, que ao originar o mecanismo de difusão a elevadas temperaturas e prolongado é inevitável que ocorra crescimento do tamanho de grão e alteração da composição química.

Como os sistemas em estudo ( $B_4C-Si$  e  $B_4C-Al$ ) são sistemas metastáveis, é impossível sujeitá-los a temperaturas elevadas sem ocorrer perda das propriedades iniciais. Desta forma, é necessário recorrer a outro método que permita diminuir ao máximo, o tempo e temperatura de sinterização, ou se possível eliminá-lo por completo, sendo a compactação dinâmica o método escolhido para esse efeito.

Comparando os dois modos de processamento, estático e dinâmico, é possível estabelecer essencialmente três diferenças entre eles, a saber:

- comparando o tempo necessário que os dois processos tomam, é possível notar que o intervalo de tempo da compactação dinâmica é da ordem dos microssegundos, enquanto o da compactação estática é da ordem dos minutos;
- relativamente ao volume de pó a ser compactado, na compactação estática apenas é possível compactar uma pequena espessura de pó muito por causa do atrito originado entre as partículas assim como também pelo facto de para maiores espessuras serem necessários equipamentos capazes de produzir pressões muito elevadas. Na compactação dinâmica, a onda de choque propaga-se progressivamente pela espessura total, compactando assim todo o volume;
- outra grande diferença entre os 2 métodos, prende-se com a velocidade adquirida pelas partículas: enquanto na compactação estática a velocidade das partículas é próxima de zero, na compactação dinâmica as partículas atingem velocidades da ordem das centenas de metros por segundo. Desta forma as partículas adquirem uma energia denominada de micro-cinética e daí advém fenómenos relacionados com a fusão de partículas. Depois da onda de choque passar a distribuição de temperaturas

no pó é bastante heterogénea, provocando fusões localizadas seguidas de arrefecimentos rápidos devido ao gradiente de temperatura elevado. Este fenómeno é de extrema importância já que faz com que o tempo de sinterização seja eliminado ou reduzido drasticamente.

Do exposto, pode-se concluir que a compactação dinâmica surge como boa alternativa para colmatar as falhas e as limitações da compactação estática. Para melhor entender este método, é numa primeira fase, necessário analisar a propagação da onda de choque através de um material poroso. A velocidade da onda num meio, cuja densidade inicial pode variar entre 30 e 80%, como é o caso dos pós cerâmicos, é muito inferior aos valores registados para outros materiais (tais como aço ou alumínio). Deste modo, a densidade inicial do pó é um factor decisivo numa boa compactação, já que a velocidade de propagação da onda de choque no meio vai depender em grande parte deste factor e esta é determinante para se obter uma boa compactação [11].

### **3.1. Ondas de choque**

Para a optimização de um processo que envolva ondas de choque é necessário compreender a forma como as mesmas se comportam durante o processo de compactação em cada tipo de material. Uma onda de choque consiste numa descontinuidade onde propriedades como a velocidade ( $U_s$ ), a velocidade de partícula ( $u_p$ ), a pressão ( $P$ ), a temperatura ( $T$ ) e a energia ( $E$ ), variam de forma abrupta. Para formular matematicamente uma onda de choque recorre-se às equações da conservação de massa, da quantidade de movimento e de energia. Tal formulação é normalmente acompanhada de algumas simplificações, tais como, o facto de se considerar uma onda de choque unidimensional, a propagar-se a uma velocidade constante e em regime permanente. De referir ainda que a velocidade das partículas ( $u_p$ ) difere da velocidade da onda de choque ( $U_s$ ), sendo que  $u_p$  representa a velocidade que as partículas adquirem na sequência da passagem da onda de choque. Com base na Figura 5, que esquematiza o efeito que a onda de choque provoca ao atingir determinado plano e recorrendo às equações da conservação, tem-se:

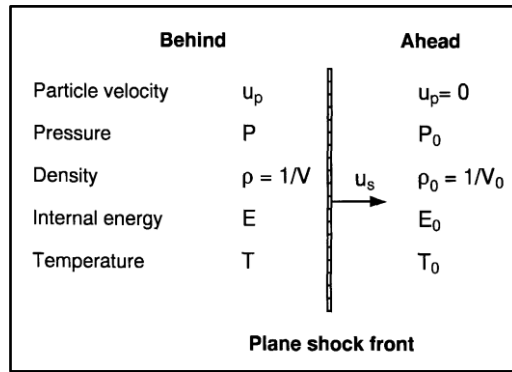


Figura 5 – Representação esquemática da propagação unidimensional de uma onda de choque plana [11].

-Conservação da massa:

$$\rho_0 \cdot U_s = \rho \cdot (U_s - u_p) \quad (1)$$

-Conservação da quantidade de movimento:

$$P - P_0 = \rho_0 \cdot U_s \cdot u_p \quad (2)$$

-Conservação da energia:

$$E - E_0 = \frac{(P - P_0) \cdot (V_0 - V)}{2} \quad (3)$$

O sistema destas 3 equações, denominadas de Rankine-Hugoniot [11] tem inerente 5 incógnitas ( $E$ ,  $\rho$ ,  $P$ ,  $U_s$ ,  $u_p$ ), pelo que é necessário recorrer a outra equação de modo a obter-se apenas uma incógnita. A mais usual é a equação de Hugoniot:

$$U_s = C_0 + s \cdot u_p \quad (4)$$

onde,  $C_0$  (velocidade do som no material) e  $s$  (constante adimensional), são constantes do material no qual se propaga a onda de choque.

A equação de Hugoniot é uma função de duas das 5 variáveis anteriormente referenciadas, sendo  $U_s$  e  $u_p$ , parâmetros relativamente fáceis de medir em laboratório. Na tabela 1 encontram-se sumariados os valores dos parâmetros de Hugoniot de alguns materiais.

Por último, outro parâmetro importante a ter em conta aquando da compactação dinâmica com recurso a ondas de choque é a impedância de choque do material ( $Z$ ), equação 5, que corresponde ao produto entre a densidade inicial do material e

a velocidade da onda de choque, sendo que a velocidade da onda de choque pode ser considerada a mesma que a velocidade do som no material em questão.

$$Z = \rho_0 u_s \quad (5)$$

Desta forma, o material a compactar tem uma grande influência na propagação da onda de choque. Com base na curva de Hugoniot expressa em  $P-u_p$ , é possível calcular a impedância de choque através de uma recta que passa pela origem e por um ponto da curva. De acordo com a definição de impedância e considerando que a pressão no material antes da onda de choque passar é próximo de zero quando comparada com a pressão depois de a mesma passar, pode actualizar-se a equação (2):

$$P = \rho_0 \cdot U_s \cdot u_p \rightarrow P = Z \cdot u_p \quad (6)$$

Tendo em conta que os materiais porosos têm baixas impedâncias, facilmente se conclui que a pressão induzida nestes casos tende a ser baixa.

**Tabela 1 – Pârametros da curva de Hugoniot [11]**

Material	C [Km/s]	S [-]
Al	5,333	1,356
Fe	4,630	1,330
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,930	1,500
B <sub>4</sub> C	14,000	1,000
H <sub>2</sub> O	1,650	1,920

### 3.2. Configuração

O processamento de pós cerâmicos recorrendo a ondas de choque é bastante promissor na medida em que, teoricamente, poderão ser compactados sem perderem as suas propriedades iniciais. Ainda que alguns materiais possam ser processados convencionalmente, os custos energéticos associados a todo o processo desincentivam a prática dos mesmos.

Relativamente à compactação dinâmica, podemos denominar o método de directo ou indirecto, consoante a onda de choque é gerada directamente pela detonação de um explosivo ou pelo impacto de um qualquer projectil a alta velocidade. Usualmente, no primeiro caso, o explosivo envolve o material a compactar, enquanto no segundo caso, uma chapa (*flyer plate*) por exemplo, é acelerada de encontro ao pó. Dentro de cada um destes dois métodos de acordo com a configuração utilizada, assim é designado o método de compactação, podendo ser dividido em três grupos distintos, sendo eles, configuração cilíndrica, configuração plana e configuração esférica [11].

A configuração mais utilizada em compactação dinâmica é a cilíndrica, sendo esta a geometria de partida para este trabalho. Nessa configuração é usado um tubo metálico de espessura reduzida, (menos de 2mm) e com diâmetro de aproximadamente 13mm onde é colocado o pó, confinado com recurso a duas tampas metálicas nas extremidades. Este tubo metálico é colocado concentricamente no interior de um tubo de PVC de maior diâmetro, (cerca de 50mm), estando o volume entre os dois preenchido com a composição explosiva. A detonação é iniciada na parte superior do provete de PVC, propagando-se axialmente a todo o explosivo e dando origem a uma onda de choque que vai compactando o pó no interior do tubo de cima para baixo e de dentro para fora. A Figura 6 representa, de forma simplificada, toda a configuração assim como o processo de compactação.

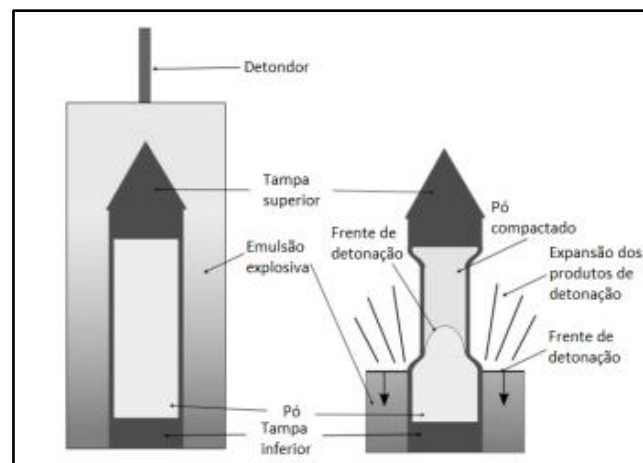


Figura 6 – Configuração cilíndrica e processo de compactação dinâmica [12].

A onda de choque/compactação pode tomar três formas distintas durante o processo de compactação, tal como se ilustra na Figura 7.

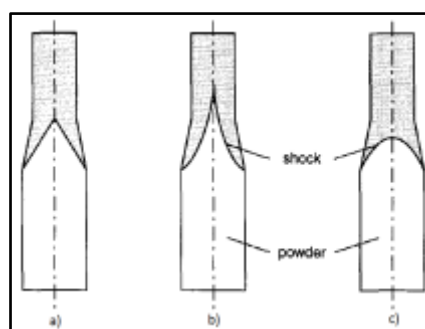


Figura 7 – Diferentes tipos de frentes de ondas de choque. (a) Pressão constante o que favorece uma compactação uniforme, (b) Pressão a decrescer da periferia para o centro provocando compactação deficiente no centro, (c) Pressão crescente da periferia para o centro o que provoca sobre compactação no centro do provete [13].



Se a forma da frente da onda de choque for semelhante à representada na Figura 7 a), estamos na presença de um processo em que a pressão é uniforme em todo o provete visto que a dissipação de energia é compensada pela redução de volume. No caso (b), podemos notar que a pressão não é suficientemente compensada pela redução de volume, havendo neste caso uma compactação deficiente no centro, já que a pressão diminui da periferia para o centro. O caso (c) é precisamente o oposto, ou seja, a pressão aumenta da periferia para o centro, ocorrendo sobre compactação, o que é prejudicial pelo facto de poder dar origem a um defeito grave que é o aparecimento do “cone de Mach”.

### 3.3. Parâmetros do processo

Para que o processo de compactação seja bem-sucedido, é necessário compreender os parâmetros que estão envolvidos no mesmo. Existem essencialmente três grupos em que podem ser feitas alterações, a saber:

*Explosivo*: velocidade de detonação, volume de explosivo

*Tubo metálico*: Diâmetro interior e exterior, tipo de metal.

*Pó a compactar*: Composição química, densidade inicial, tamanho das partículas, dureza, quantidade de gás presente no pó.

Segue-se uma breve explicação sobre cada um dos parâmetros.

#### **Explosivo**

Os explosivos dividem-se em dois grupos: ideais e não ideais, sendo os segundos correspondem àqueles em que a reacção não está concluída antes das ondas de rarefacção começarem a fazer sentir o seu efeito expansivo sobre os produtos de detonação. Estes explosivos caracterizam-se por possuírem uma velocidade de detonação inferior face aos denominados de ideais, o que faz com que sejam bastante utilizados em processos de compactação [12].

A emulsão explosiva utilizada neste trabalho faz parte dos explosivos não ideais e consiste numa mistura de nitrato de amónio e nitrato de sódio em solução aquosa, emulsionada com uma mistura de hidrocarbonetos (óleos e ceras). Contudo, esta solução necessita de ser sensibilizada para detonar. Para tal são usadas micro esferas ocas de vidro (MEOV). As MEOV servem também para controlar a velocidade de detonação da

emulsão, sendo normalmente utilizadas numa gama que varia entre 3 e 15% em massa (3% corresponde à velocidade mais rápida).

### **Tubo metálico**

Tal como já referido, o pó a compactar é introduzido num tubo metálico, normalmente de espessura reduzida. O tubo serve para transmitir a onda de choque sem interferir no processo de densificação. Apesar de tudo, quando o diâmetro do tubo é muito pequeno ou a sua espessura é demasiado elevada, a energia necessária para a sua deformação deve ser contabilizada, usando-se para tal a seguinte expressão [10]:

$$F = \frac{2 \cdot \sigma_y \cdot t}{d} \quad (7)$$

onde F, representa a resistência à deformação do tubo,  $\sigma_y$ , é a tensão limite de elasticidade, t, a espessura do tubo e d, o diâmetro.

### **Pó a compactar**

Há várias características a ter em conta no que concerne ao pó a compactar.

#### ***Densidade em verde:***

A densidade inicial ou em verde, depende de uma série de factores associados à prensagem do pó no provete. Entre esses destacam-se: o tamanho e distribuição granulométrica das partículas, a natureza do material das partículas, a relação altura×diâmetro do provete e a pressão usada no processo. Não é totalmente lícito afirmar-se que maiores densidades em verde conduzem a melhores resultados após a compactação por explosivo. Pode é afirmar-se que, baixas densidades em verde conduzem a maus resultados, dada a grande quantidade de gás que se acumula no espaço inter-partículas. Este é um dos parâmetros mais importantes na compactação por detonação. Dele dependem parâmetros, tais como a velocidade de detonação e impedância de choque que por sua vez influencia directamente a pressão atingida durante o processo.

#### ***Tamanho e forma das partículas:***

O tamanho das partículas e a sua forma influencia bastante a densidade inicial, uma vez que quanto mais regulares e pequenas forem, maiores valores de densidade serão conseguidos. Caso o tamanho das partículas seja elevado, existe maior probabilidade de entre elas ser acumulado ar que por sua vez é prejudicial à compactação.

***Gás intersticial:***

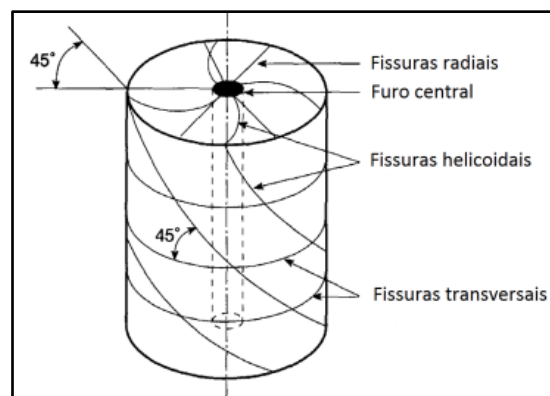
Aquando da pré-compactação (modo manual) ocorre a introdução ar entre as partículas de pó. Este é um parâmetro que pode conduzir a resultados negativos, já que, quando a onda de choque passa pelo local onde se encontra o gás, vai passar para um estado de pressão elevado. Ora, após a onda passar, essa energia é libertada, podendo provocar a formação de fissuras no tubo ou a destruição de todo o provete. É portanto necessário, após o enchimento, colocar os *setups* numa câmara de vácuo para que ocorra a desgaseificação.

**3.4. Defeitos**

Os defeitos surgem quando a combinação dos parâmetros anteriormente descritos não está otimizada. Existem essencialmente quatro tipos de defeitos, tal como se ilustra na Figura 8, a saber [11]:

***Fissuras em espiral:***

As fissuras em espiral são devidas à convergência da onda de choque. Quando a onda de choque atinge o provete compacta primeiro o pó da periferia e só depois o do centro. Quando a zona central é compactada, a zona periférica sofre tensões e quando o material não é suficientemente dúctil dá-se a formação de fissuras ao longo da superfície. De modo a minimizar a ocorrência deste tipo de defeito deve utilizar-se uma densidade inicial elevada e se possível aumentar a ductilidade do material, dopando o mesmo com algum tipo de material dúctil ou de outra forma, aquecer todo o provete antes do ensaio experimental.



**Figura 8 – Diferentes tipos de defeitos que ocorrem na compactação dinâmica referentes à configuração cilíndrica [11].**

***Defeitos transversais:***

Os defeitos transversais ocorrem principalmente em provetes bastante compridos, em que o enchimento dos mesmos é feito faseadamente, por prensagens sucessiva. Desta forma é bastante difícil conseguir que a densidade fique uniforme em todo o provete. Nestes casos, a onda de choque ao passar por locais com diferentes densidades, vai provocar efeitos de compactação e expansão diferentes o que provoca fracturas, neste caso, transversais. De forma a contrariar este tipo de defeito, é necessário que a densidade seja elevada e uniforme em todo o provete. Outra forma é dopar o pó com um material que sirva de lubrificante no caso em que tal seja possível.

***Defeitos radiais:***

Os defeitos radiais ocorrem devido a forças de tracção. Estas forças devem-se à chegada da primeira onda de rarefacção que cria uma descontinuidade de pressão e que, por sua vez, origina forças de tração entre a periferia e o centro do provete.

***Defeitos de Mach:***

O defeito de Mach é típico da geometria cilíndrica e deve-se à reflexão irregular da onda de choque, no centro do provete. Quando a onda de choque excede um determinado ângulo ainda desconhecido, ocorre uma reflexão irregular da mesma, originando uma terceira onda, denominada de onda de Mach. Devido à elevada energia envolvida nestas situações, dá-se a formação de um furo no centro do provete para materiais duros e ocorre fundição nos materiais com ponto de fusão inferior. Este tipo de defeito ocorre para velocidades de detonação muito elevadas ou para configurações com quantidades de explosivo excessivas. De forma a contrariá-lo é necessário que o pó a compactar possua uma densidade inicial elevada e o explosivo uma velocidade de detonação adequada.

## 4. MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas todas as técnicas de processamento assim como todas técnicas de caracterização utilizadas durante o decorrer da dissertação.

### 4.1. Técnicas de processamento

#### 4.1.1. Síntese mecânica

A síntese mecânica é uma técnica de processamento de pós com vista à obtenção de estruturas estáveis ou metastáveis. Esta técnica possibilita o processamento de materiais, com pontos de fusão distintos, por exemplo, que seriam impossíveis de processar por outros métodos. Consiste em submeter o pó a um processo de deformação mecânica através de colisões com esferas de material duro, dentro de um recipiente com atmosfera controlada. O moinho mais comum (moinho planetário) consiste num recipiente metálico animado com um movimento de translação associado a um de rotação para que deste modo as bolas colidam aleatoriamente com o pó e não tenham a tendência de ficarem solidárias com o recipiente. Durante o processo, no recipiente ocorrem fenómenos de aglomeração, soldadura e fractura de partículas sobre uma atmosfera inerte para evitar a ocorrência de oxidação. Os materiais resultantes deste processo possuem uma elevada densidade de deslocações o que lhes confere propriedades únicas. As propriedades finais do pó processado, dependem de uma grande variedade de factores destacando-se:

- a) Tipo de moinho;
- b) Recipiente do moinho ou taça;
- c) Velocidade de rotação;
- d) Tempo de síntese;
- e) Razão entre a massa de bolas e a de pó;
- f) Atmosfera utilizada na síntese;
- g) Agentes controladores do processo;

**a) Tipo de moinho**

Neste trabalho foi utilizado um moinho de bolas planetário, (Pulverisette 6 - Fritsch). Existem no entanto, moinhos vibratórios (SPEX) e de desgaste ou atrito (attritor).

**b) Recipiente do moinho ou taça**

Os materiais mais utilizados no fabrico de taças e bolas para moinhos são o aço inoxidável, aço ao cromo temperado ou aço temperado. Este é um factor bastante importante pelo facto de durante o tempo de síntese haver a possibilidade de incorporação do material da taça ou das bolas na mistura que está a ser processada. Essa possibilidade aumenta com as velocidades de moagem e/ou tempos de síntese.

**c) Velocidade de rotação**

A velocidade de rotação está directamente relacionada com a energia transmitida à mistura. Elevadas velocidades têm associadas elevadas temperaturas, o que por sua vez aumenta o processo de difusão e contaminação da mistura. A velocidade excessiva pode ter outro inconveniente que é o facto de as bolas se tornarem solidárias com a taça e deste modo realizarem uma moagem deficiente.

**d) Tempo de síntese**

O tempo de síntese tem de ser seleccionado de modo a ser atingido o nível de homogeneização da mistura, a nível morfológico, químico e estrutural, pretendido. Tempos de síntese mais elevados conduzem a homogeneizações melhores, contudo a contaminação o grau de contaminação da mistura aumenta nestas situações.

**e) Razão entre a massa de bolas e a de pó**

Quanto maior for a massa das bolas relativamente à massa do pó, mais favorecidos serão os fenómenos de aglomeração/soldadura e fractura das partículas.

Geralmente, a relação óptima entre a massa de bolas e a massa de pó, situa-se no intervalo, 10:1 e 20:1. Contudo, este parâmetro depende do volume da taça do moinho pois é necessário que as bolas se possam movimentar livremente para assim se dar uma bom homogeneização. A taça deve ficar com cerca de 50% do seu volume livre para deste modo facilitar a mobilidade das bolas.

**f) Atmosfera utilizada na síntese**

A atmosfera utilizada durante a síntese tem elevada importância no processo de contaminação. De modo a evitar qualquer contaminação ou formação de óxidos e nitretos favorecido pela presença de ar, deve preencher-se a taça com gás inerte depois de evacuar

o ar existente. Para contrariar este tipo de problemas é usual utilizar uma atmosfera de azoto durante a síntese, no entanto poderia utilizar-se também hélio ou árgon.

#### g) Agentes controladores do processo

Quando estamos na presença de materiais dúcteis, tais como o alumínio, que têm tendência para se aglomerarem em volta das bolas ou mesmo nas paredes da taça, a síntese mecânica não se dá da melhor forma. Para contrariar isto utiliza-se muitas vezes aditivos que normalmente são compostos orgânicos à base de carbono, oxigénio e hidrogénio que tendo um ponto de fusão baixo, decompõe-se facilmente, sendo depois absorvidos pelas partículas baixando desta forma a sua tensão superficial e assim a tendência para formar aglomerados. Os principais agentes controladores utilizados são o ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol.

Tal como já referido, o moinho utilizado ao longo deste trabalho, foi um moinho planetário da marca Pulverisette 6 da marca Fritsch. Este equipamento permite a programação de vários parâmetros, tais como, tempo de síntese, tempo de pausa entre cada ciclo e velocidade de rotação. A taça e as esferas são de aço ao cromo temperado e revenido. Neste trabalho utilizou-se sempre a mesma relação de peso entre bolas e pó, (15:1) sendo que cada bola pesava em média 30,49 g.

Para além do pó  $B_4C$  comercial, estudaram-se ainda mais dois sistemas,  $B_4C-Al$  e  $B_4C-Si$ , utilizando-se sempre a mesma percentagem atómica do elemento de adição, 7%. Na tabela 2 encontra-se condensada toda a informação relativa à síntese mecânica.

**Tabela 2 – Condições utilizadas no processamento po síntese mecânica.**

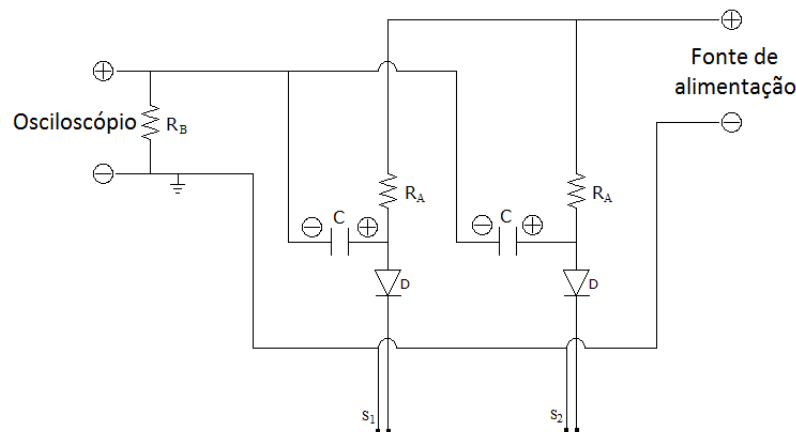
	$m_{B_4C}$ [g]	$m_M$ [g]	Velocidade de rotação [rpm]	Tempo de síntese [h]	Tempo de síntese/Pausa [min]	Tempo de paragem [h]
$B_4C$	30,500	-	300	20	15/10	1 [10h]
$B_4C-Al$	29,419	1,121	300	72	15/10	2 [24-48h]
$B_4C-Si$	29,376	1,124	300	72	15/10	2 [24-48h]

## 4.2. Técnicas de caracterização

### 4.2.1. Velocidade de detonação

Durante o processo de compactação dinâmica foi medida a velocidade de detonação, com base na montagem indicada na Figura 9. Foram utilizadas 6 sondas de ionização, separadas por uma determinada distância e colocadas sobre uma linha vertical ao longo do tubo de PVC. As sondas são constituídas por um conjunto de componentes eléctricos e por mecanismo responsável por desencadear o sinal propriamente dito ao ser

atingido pela onda de choque. O circuito é alimentado por uma fonte de alimentação que fornece uma tensão de 20 volts. Ao polo positivo da fonte de alimentação é ligada uma resistência e um diodo em série assim como um condensador em paralelo (Figura 9). A resistência  $R_A$ , de valor elevado ( $2,2 \text{ M}\Omega$ ) quando comparada com o valor das resistências de descarga  $R_B$  ( $47 \text{ }\Omega$ ), faz com que o tempo característico de carga do condensador seja muito superior ao tempo de descarga. Assim quando a onda de detonação passa pela sonda  $S_1$ , (por exemplo) o circuito eléctrico é fechado por acção mecânica ou ionizante da onda de detonação. O condensador  $C_1$  ( $100\text{pF}$ ) descarrega a armadura positiva, através do diodo, para a terra, sendo que a armação da carga negativa da outra armadura do condensador vai dar origem a um pico de corrente que, ao atravessar a resistência  $R_B$  dá origem a um pico de tensão negativo. A presença dos diodos é necessária para evitar que na eventualidade do circuito se manter fechado em diversas sondas, simultaneamente, a carga de uns condensadores não ir para outros. Na extremidade livre do diodo é enrolado um fio de cobre isolado com verniz, de modo a que o mesmo fique com cerca de 7mm de comprimento dentro do tubo de PVC. O fio de cobre é ligado em série com os das outras sondas e liga ao polo negativo da fonte de alimentação. Aos terminais do osciloscópio é ligada uma resistência, sendo depois o polo positivo ligado ao terminal dos condensadores ainda livres e o terminal negativo, ao fio de cobre com o qual se fez o enrolamento.



**Figura 9 – Circuito eléctrico para determinar a velocidade de detonação.**

O resultado obtido no osciloscópio consiste num gráfico em que é representada a variação de tensão ao longo do tempo (Figura 32). Conhecidas as distâncias a que são colocadas as sondas e sabendo o instante de tempo em que se dá a descarga do



condensador, é possível calcular a velocidade dividindo o intervalo de tempo pela distância entre as sondas.

#### 4.2.2. Densidade

Para verificar a eficácia do processo de compactação dinâmica é fundamental verificar a alteração de densidade, antes e depois do mesmo. Para tal recorreu-se à norma ASTM (B 311 – 93), indicada para materiais metálicos e materiais duros impermeáveis.

A preparação e disposição de todos os componentes é tal como está representado na Figura 10. Em cima do prato da balança é colocada uma base à qual será presa uma haste metálica. Na extremidade oposta da haste metálica é suspenso, através de um arame ( $\phi \sim 0,15mm$ ), um cesto, neste caso de rede, dentro do qual será colocada a amostra. A determinação de densidades é realizada a partir da diferença da leitura dos valores da massa para a amostra não emersa e emersa em água. Na verdade essa diferença corresponde à massa do volume de água deslocado pela amostra, o que conhecida a massa específica da água nos permite determinar facilmente o volume da amostra.

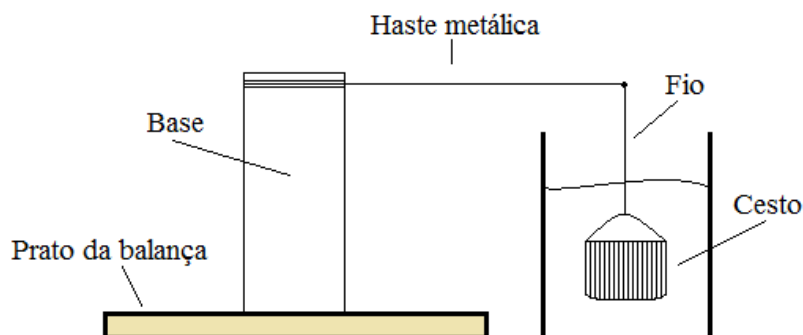


Figura 10 – Disposição do ensaio experimental para determinar a densidade das amostras.

No caso de amostras não impermeáveis, como é o caso dos materiais em estudo, foi necessário envernizá-las. O procedimento experimental envolveu as seguintes fases:

- Limpar bem as amostras com um pincel;
- Pesar as amostras;
- Envernizar as mesmas com um verniz cuja densidade seja conhecida;
- Pesar as amostras depois de envernizadas;
- Colocar as amostras dentro do cesto, tal como representado na Figura 10, de forma a determinar o seu peso quando emersas em água.

Depois de conhecidos estes dados, é possível através da seguinte expressão, determinar a densidade da amostra.

$$D = \frac{m_1}{m_2} \times \left[ \frac{m_2 - m_3}{m_2} + \frac{\frac{m_1}{m_2} - 1}{\rho_{\text{verniz}}} \right]^{-1} \quad (8)$$

Onde:

$D$  – Densidade da amostra [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ];

$m_1$  – Massa da amostra em ar [g];

$m_2$  – Massa da amostra depois de envernizada [g];

$m_3$  – Massa da amostra emersa em água [g];

$\rho_{\text{verniz}}$  – Densidade do verniz [ $1,24 \text{ g}/\text{cm}^3$ ].

Relativamente à densidade da água, foi considerado um valor fixo de  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$  (à temperatura ambiente).

#### 4.2.3. Difracção de raios-X (XRD<sup>1</sup>)

Para comparar o efeito da síntese mecânica e da compactação dinâmica sobre o arranjo estrutural do  $\text{B}_4\text{C}$  e das misturas obtidas por SM, recorreu-se à difracção de raio-X. A técnica consiste em fazer incidir no material a analisar um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido, e analisar depois a radiação que é difractada pelos átomos da amostra.

Através da comparação entre as distâncias interplanares ( $d$ ) calculadas a partir da radiação difractada e os valores das fichas padrão (ICDD) é possível determinar as fases presentes na amostra. Para além da distância entre planos, também os parâmetros de malha e o tamanho de grão podem ser determinados pela análise cuidada dos espectros.

O tamanho de grão foi calculado com recurso à fórmula de *Scherrer* [12]:

$$\Phi = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (9)$$

Sendo,  $\Phi$  - tamanho de grão ( $\text{\AA}$ ),  $K$  - constante ( $= 1$ )  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação ( $\text{\AA}$ ),  $B$  - largura a meia altura (rad),  $\theta$  - ângulo de difracção ( $^\circ$ ).

Por recurso ao programa *Origin*, fez-se desconvolução dos picos por ajuste a funções do tipo *Voigt* que consistem na convulção de uma função *Cauchy* (relativa ao tamanho de grão) com uma função *Gauss* (relativa às micro-tensões) [16]. Os parâmetros

<sup>1</sup> Do inglês “X-ray Diffraction”.

estruturais da fase romboédrica,  $a_R$  e  $\alpha_R$  (equações 13 e 14), foram obtidos a partir dos parâmetros de uma célula hexagonal, conforme o procedimento indicado na literatura [32] e ilustrado na Figura 11.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \times \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a_H^2} \right) + \frac{l^2}{c_H^2} \quad (10)$$

$$a_H = \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + hk}{\frac{3}{4} \times \left( \frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c_H^2} \right)}} \quad (11)$$

$$c_H = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{4}{3} \times \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{c^2} \right)}} \quad (12)$$

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c_H^2} \quad (13)$$

$$\alpha_R = \cos^{-1} \left( \frac{2 \left( \frac{c_H}{a_H} \right)^2 - 3}{2 \left( \frac{c_H}{a_H} \right)^2 + 6} \right) \quad (14)$$

Em que,  $h$ ,  $k$  e  $l$ , correspondem aos índices de Miller,  $a_H$  e  $c_H$ , aos parâmetros de malha de uma célula hexagonal e  $a_R$  e  $\alpha_R$  os parâmetros de malha de uma célula romboédrica.

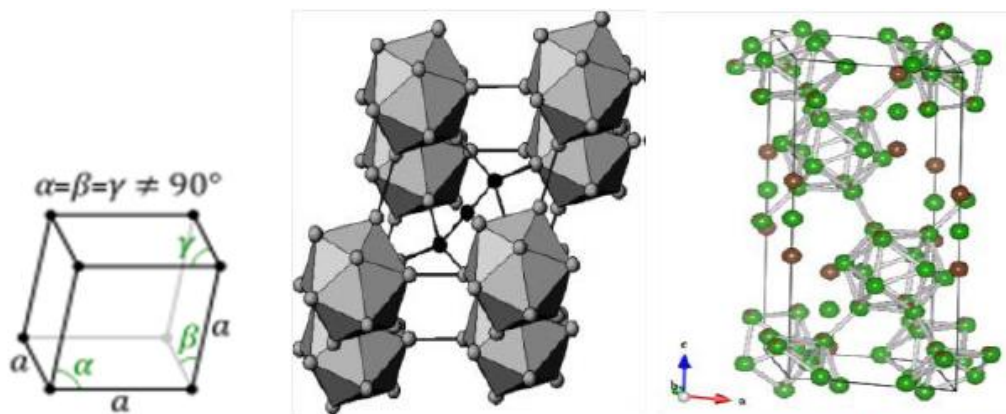


Figura 11 – Analogia entre a célula hexagonal e romboédrica [16].

Para o presente trabalho foi utilizado um difractor de raios-X da marca Philips, modelo X'Pert e com goniómetro PW 3020/00. Os ensaios foram realizados num

---

intervalo de difracção  $2\theta$  entre 15 e 80°, com um passo de 0,04° e aquisição de 1 segundo. Relativamente à tensão de aceleração, utilizou-se 40KV com uma intensidade de corrente de 35 mA.

#### **4.2.4. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR<sup>2</sup>)**

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica não destrutiva que consiste em fazer incidir um feixe de radiação infravermelha na amostra a analisar. Como as ligações químicas da amostra têm diferentes frequências de vibração, aquando da interacção da radiação infravermelha com as mesmas, cada grupo funcional presente na amostra absorve radiação numa determinada frequência. Os dados obtidos são depois comparados com bandas de absorção padrão de modo a identificar os grupos funcionais presentes.

Os ensaios FTIR foram realizados num espectrómetro da marca Jasco, modelo FTIR-4200 pertencente ao Departamento de Engenharia Química da FCTUC, em modo de transmitância com transformadas de Fourier. O ruído causado pelo espectrómetro foi obtido antes da realização de cada ensaio e automaticamente subtraído ao espectro final. O intervalo de varrimento usado foi entre 550 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com acumulação de 64 scans e resolução 4,0 $\text{cm}^{-1}$ .

---

<sup>2</sup> Do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”.

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Como foi mencionado anteriormente, é objectivo deste trabalho otimizar o processo de compactação dinâmica de materiais cerâmicos para protecção balística. A necessidade de obter provetes com dimensões *standard* ( $\phi=50\times 6\text{mm}$ ) para futuros testes balísticos levou a que outro tipo de configuração de compactação que não a configuração cilíndrica convencional fosse desenvolvido. A ideia é obter amostras com as dimensões finais necessárias sem haver necessidade de recorrer a corte ou polimento, para assim ser apenas necessário proceder à sinterização e posteriormente à realização dos ensaios balísticos. Outra razão pela qual não se tentou construir uma geometria capaz de produzir amostras cilíndricas de maiores comprimentos para depois as seccionar de acordo com as dimensões necessárias, foi o facto de em trabalhos anteriores se ter verificado que desta forma as secções não tinham as mesmas características, havendo, inclusive, defeitos na maioria delas [14].

Durante o processo de optimização da nova geometria, foi sempre utilizado pó de carboneto de boro comercial. Optimizada a geometria, foram então testadas 3 misturas obtidas por síntese mecânica, num total de 4 sistemas, a saber:

- $\text{B}_4\text{C}$  – Comercial ( $\text{B}_4\text{C}$ -pó);
- $\text{B}_4\text{C}$  – Após 20 horas de síntese mecânica ( $\text{B}_4\text{C}$ -SM);
- $\text{B}_4\text{C-Si}$  – Após 72 horas de síntese mecânica ( $\text{B}_4\text{C-7Si}$ );
- $\text{B}_4\text{C-Al}$  – Após 72 horas de síntese mecânica ( $\text{B}_4\text{C-7Al}$ ).

O processo de desenvolvimento da geometria envolveu vários passos. Enquanto algumas decisões passaram pelo próprio processo de compactação em si, outras estiveram relacionadas com a necessidade de o *setup* ser o mais prático possível, quer na fase de construção, quer na fase de descapsular o disco de material compactado. Os pontos mais relevantes, tidos em conta neste trabalho, foram os seguintes:

- a) Evitar a perda da amostra durante a compactação dinâmica;
- b) Obter amostras com elevada densidade e isentas de defeitos;
- c) Reduzir ao máximo o número de componentes do *setup*;
- d) Reduzir o tempo de construção e preparação do *setup*;
- e) Tornar rápida e simples a fase de descapsular a amostra.

Desta forma, ao longo de um total de 13 geometrias foram feitas diversas alterações, conseguindo-se o primeiro bom resultado no oitavo ensaio. Na tabela 3 encontram-se sumariadas as condições relativas a todos os ensaios realizados no que concerne à emulsão explosiva e aos materiais usados.

**Tabela 3 – Condições utilizadas ao longo dos ensaios.**

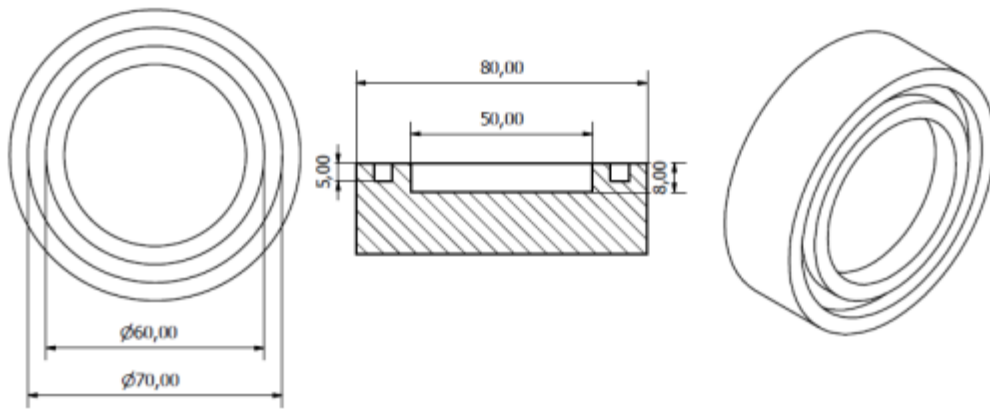
	Carboneto de boro			Emulsão explosiva		
	Tipo de pó	$\rho$ Verde [%TMD]	m [g]	m [g]	MEOV [%]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
Ensaio 1	B <sub>4</sub> C Comercial	60	23,8	160	10	1,046
Ensaio 2			23,8	385	5	1,055
Ensaio 3			23,8		15	0,688
Ensaio 4			23,8		10	0,849
Ensaio 5			23,8	170	15	0,741
Ensaio 6		36	14,0	330	10	0,841
Ensaio 7			17,9	225		0,769
Ensaio 8			22,4			0,813
Ensaio 9			60	21,9		335
Ensaio 10	B <sub>4</sub> C SM	23,7	1,046			
Ensaio 11	B <sub>4</sub> C-7Si	23,7	0,924			
Ensaio 12	B <sub>4</sub> C-7Al	23,7	1,045			
Ensaio 13	B <sub>4</sub> C Comercial	65	23,7		1,075	

## 5.1. Optimização da configuração

- **Ensaio 1: Configuração A**

O primeiro ensaio passou por uma longa fase de estudo uma vez que era completamente diferente da configuração cilíndrica já optimizada e utilizada em trabalhos anteriores [14]. O ponto de partida foi projectar o componente onde se daria a compactação do cerâmico propriamente dita. Mamalis *et al* [15] desenvolveu uma investigação que consistia no estudo numérico e experimental relacionado com a produção de supercondutores à base de Y-Ba-Cu-O. Nesse estudo foi utilizada uma geometria que serviu de base para o presente trabalho. A partir de um varão em aço, torneou-se uma caixa, onde seria colocado o material em pó e concentricamente, foi também torneada uma ranhura, tal como indicado na Figura 12.

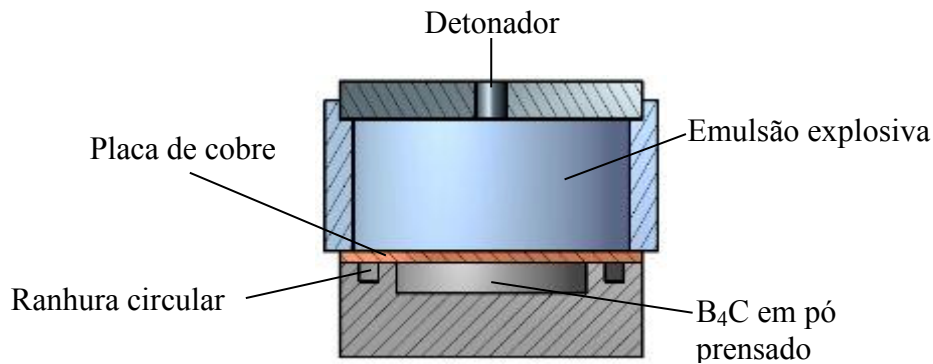
Em cima da base metálica (Figura 12) foi colocado um disco em liga de Cu com o mesmo diâmetro, cuja função é a de separar a emulsão explosiva colocada dentro do tubo de PVC.



**Figura 12 - Configuração A.**

Para melhor visualização apresenta-se na Figura 13 a vista em corte da primeira configuração usada neste trabalho [Anexo].

O expectável seria que a detonação provocasse uma onda de choque plana quando atingisse a chapa em Cu e desta forma esta fosse projectada em direcção ao pó (previamente prensado). Deste modo pretendia-se evitar a perda de material quando a onda de choque reflectisse ao atingir o topo inferior da base metálica e salvaguardava-se a amostra de pó, caso o provete fosse projectado de encontra as paredes da camara de explosão.



**Figura 13 – Vista em corte de toda a configuração A.**

Para o processo de compactação dinâmica foram utilizadas as condições sumariadas na Tabela 3. O valor máximo da densidade inicial em verde foi de 60%, sendo para isso necessário uma pressão de 60 toneladas, que corresponde ao valor máximo atingido pela prensa do DEM-FCTUC.

Os resultados obtidos neste ensaio não foram de todo os esperados. Com a detonação, a base metálica cedeu pela ranhura cujo objectivo era facilitar a ligação da

chapa de cobre e como tal não aconteceu, verificou-se a perda da quase totalidade do pó. Como houve algumas dúvidas relativas á presença ou não de uma pequena camada de pó, optou-se por seccionar a base metálica, verificando-se a existência apenas de uma pequena camada de carboneto de boro que não estava compactado. Na Figura 14 encontra-se um esquema do que aconteceu ao provete assim como uma fotografia do estado em que o mesmo ficou depois da compactação dinâmica.

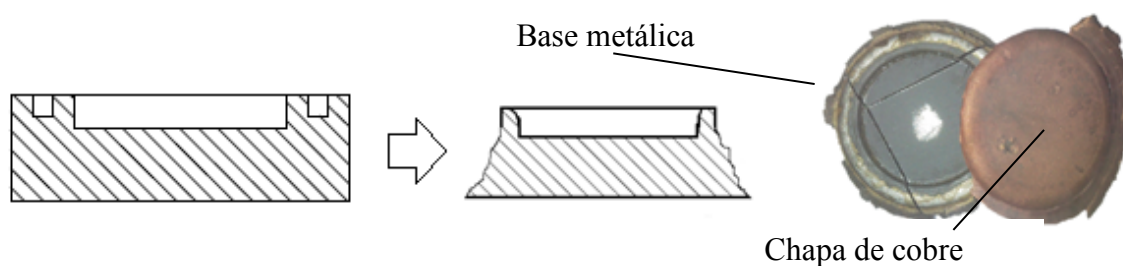


Figura 14 – Configuração A após detonação.

- **Ensaio 2: Configuração B**

Como a configuração A não demonstrou resultados favoráveis, fizeram-se algumas alterações tanto a nível da base metálica como do explosivo. A nível da base metálica optou-se por aumentar a sua altura para desta forma ser possível construir uma caixa interior com maior profundidade ( $\varnothing 50 \times 18 \text{mm}$ ), de modo a colocar em cima do pó um disco metálico servindo o mesmo de pistão e em cima desse mesmo disco, outro disco mas este de cobre semelhante ao utilizado na configuração A (Figura 15). O objectivo neste caso era que o disco de cobre ficasse de tal forma deformado com a onda de choque, que evitasse a perda do pó.

Relativamente à emulsão explosiva, optou-se por aumentar para o dobro a sua quantidade mantendo no entanto a mesma percentagem de MEOV e assim aproximadamente a mesma densidade de emulsão explosiva (Tabela 3). Mantendo as mesmas condições iniciais tais como a densidade inicial do pó face ao primeiro ensaio, era esperado que aumentando a massa de explosivo, o pistão metálico e a chapa de cobre ficassem totalmente soldados evitando a perda do pó.

De modo a evitar a reflexão da onda de choque, tal como se verificou no ensaio 1, colocou-se o *setup* em cima de um cilindro de argila ( $\varnothing = 150 \times 50 \text{mm}$ ) para deste modo a energia da onda ser dissipada neste material e se evitasse a reflexão. Contudo, a massa de



explosivo foi excessiva, provocando a total desintegração do *setup* tal como ilustra a Figura 16 [Anexo].

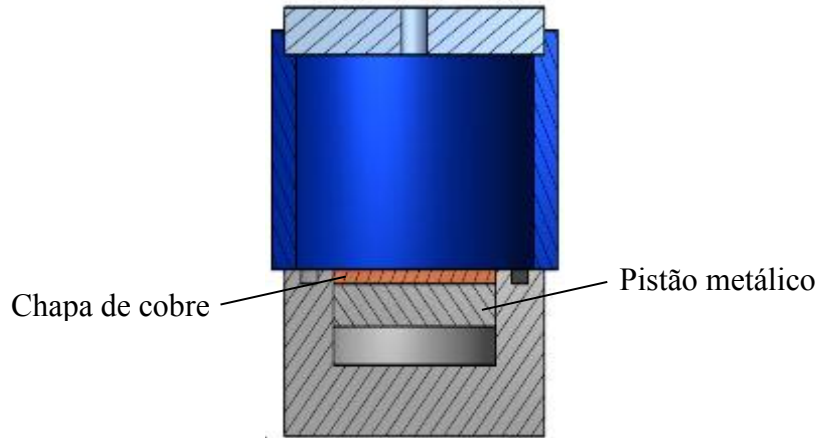


Figura 15 - Vista em corte de toda a configuração B.



Figura 16 – Configuração B a) antes e b) após detonação.

- **Ensaio 3: Configuração C**

Mantendo a mesma quantidade de emulsão explosiva mas aumentando a quantidade de MEOV (Tabela 3) para desta forma diminuir a velocidade de detonação e construindo a base metálica exactamente igual à da configuração B, apenas com uma alteração que consiste em colocar o disco de cobre tal como na configuração A (Figura 17) [Anexo]. Optou-se por colocar a chapa de cobre tal como no primeiro ensaio visto que se pensa ser mais provável a soldadura da mesma nestas condições, perspectivando-se desta forma bons resultados.

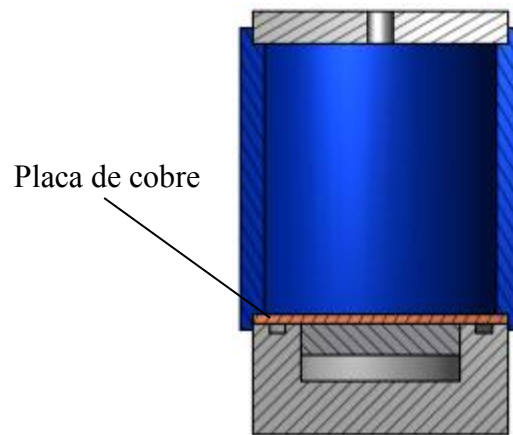


Figura 17 - Vista em corte de toda a configuração C.

Neste ensaio já não houve a perda total do pó nem a desintegração da base metálica. Tal como ilustra a Figura 18, já foi possível recolher umas pequenas quantidades de pó compactado. No entanto o disco de cobre ficou apenas parcialmente soldado à base metálica, não conseguindo assim evitar a perda da maior parte do pó.

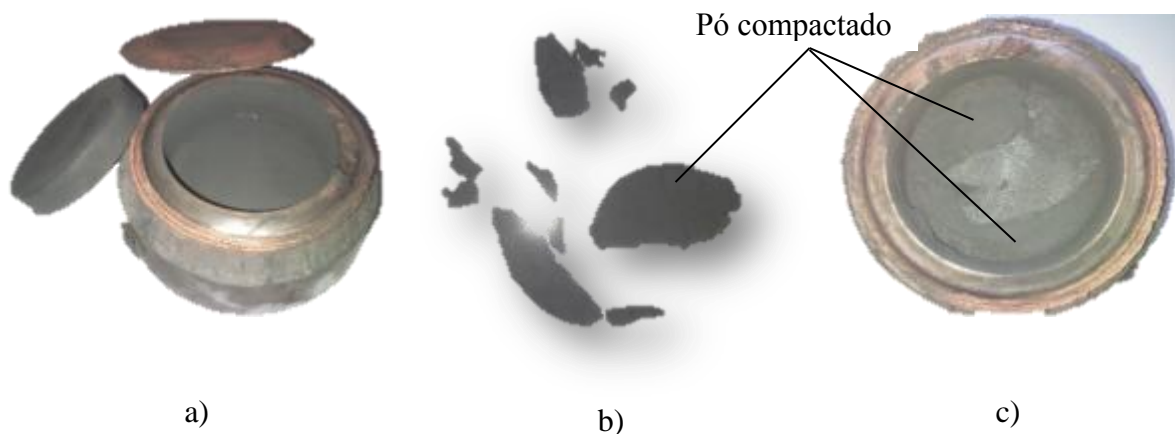
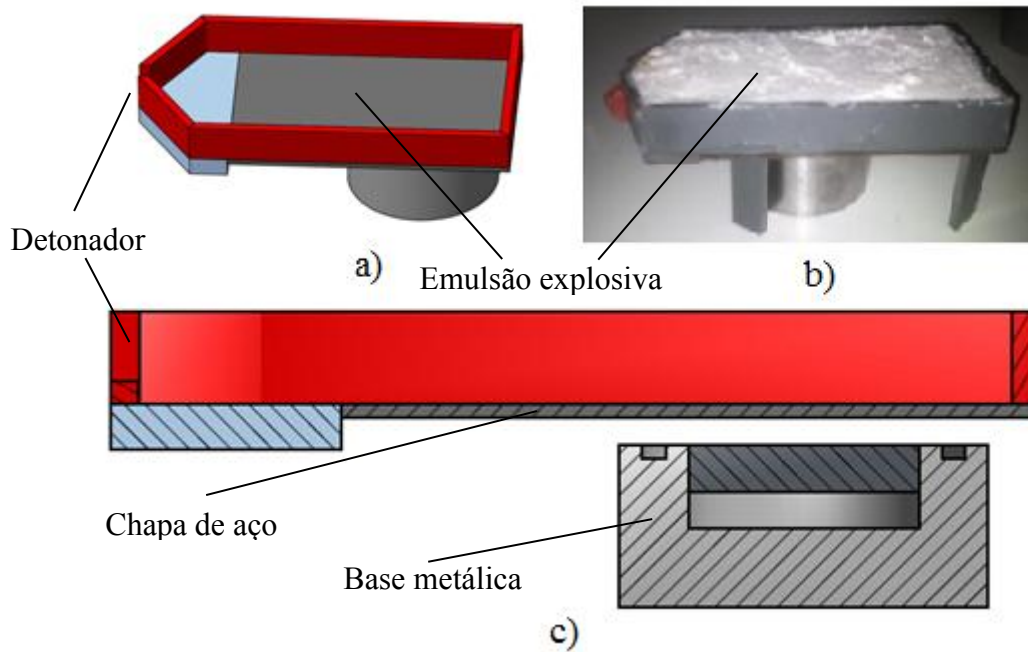


Figura 18 – Configuração C após ensaio experimental com pequenas quantidades de pó compactado.

- **Ensaio 4: Configuração D**

Nos três ensaios anteriores, a onda de choque foi iniciada de cima para baixo, atingindo a base metálica de forma plana, toda ela quase ao mesmo tempo. Na configuração D, optou-se por iniciar a onda de choque lateralmente, tal como representa a Figura 19. A placa que substitui o disco de cobre utilizado em ensaios anteriores, foi colocada agora a uma altura de cerca de três vezes a sua espessura face ao topo superior da base metálica. A emulsão explosiva foi colocada por cima da mesma tal como indicado na Figura 19 b). A detonação ao ser iniciada do lado esquerdo vai fazer com que a placa seja projectada de encontro a base metálica (igual à utilizada no ensaio 3) [Anexo].



**Figura 19 – a) Representação esquemática da configuração D em perspectiva. b) Configuração construída e carregada com a emulsão explosiva pronta a detonar. c) Vista em corte da configuração D.**

Nesta situação a placa atinge a base metálica progressivamente da esquerda para a direita e desta forma pretende-se evitar que a onda de choque incida de uma só vez na base evitando a cedência da mesma.

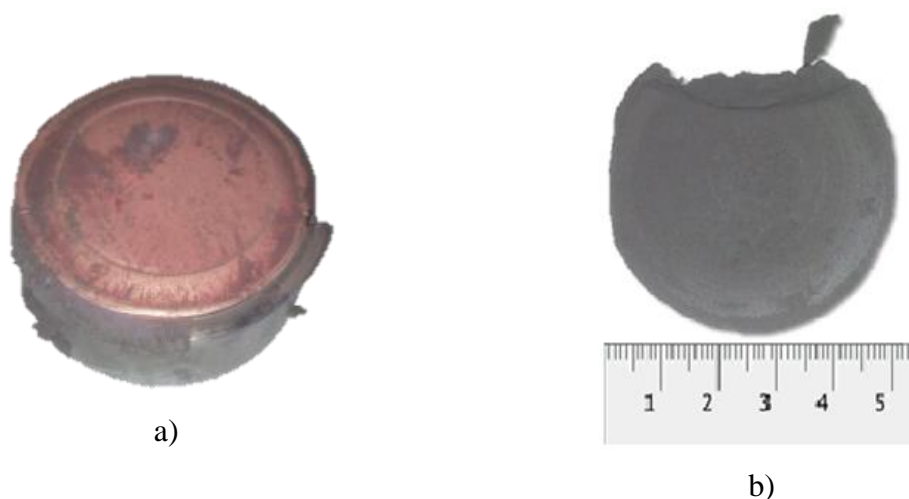
Optou-se por utilizar uma emulsão com uma quantidade de MEOV inferior à do ensaio 3 (Tabela 3) visto que a detonação se dá de modo diferente, dissipando-se mais energia nesta situação. Esta alteração no confinamento da emulsão explosiva e da iniciação da detonação, não surtiu os efeitos previstos. Tudo leva a crer que a quantidade e densidade da emulsão explosiva foram as mais adequadas pelo facto de a base metálica não se ter deformado em demasia. Contudo, quando a chapa de aço embateu na base metálica deu-se a rotura da mesa ao longo de todo o perímetro da base, tal como ilustra a Figura 20.



**Figura 20 – Configuração D após o ensaio experimental.**

- **Ensaio 5: Configuração E**

Decidiu abandonar-se esta nova forma de confinamento da emulsão explosiva e regressar à forma convencional utilizada nos restantes ensaios. No ensaio número 5 optou-se por utilizar uma geometria semelhante à utilizada no ensaio 3, sendo que a única alteração consistiu em diminuir a massa de emulsão explosiva em cerca de 56%, mantendo-se a mesma percentagem de MEOV e desta forma, uma densidade semelhante (Tabela 3) [Anexo]. Este foi o primeiro ensaio no qual se conseguiu que a chapa de cobre ficasse completamente soldada na base metálica (Figura 21 a)) não havendo perda de material. A separação do pó compactado da base metálica revelou-se, contudo, uma tarefa bastante difícil e durante essa operação o disco do pó compactado acabou por se desintegrar parcialmente.



**Figura 21 – Configuração E. a) Setup após detonação b) disco de carboneto de boro, compactado.**

- **Ensaio 6: Configuração F**

Na configuração F, optou-se por alterar a forma como a onda de choque atingia a base metálica. Nos ensaios anteriores, excepto no nº 4, a onda de choque era iniciada na parte de cima do provete e atingia a base metálica de uma só vez. A grande desvantagem desta metodologia é que quando era utilizada uma velocidade de detonação mais elevada, a base metálica cedia, desintegrando-se por completo em algumas situações.

Na verdade, nas configurações anteriores, a onda de detonação quando atinge a chapa de cobre têm uma forma ligeiramente convexa (divergente) que contribui para que o pistão se solte e o rebordo da base metálica fracture. O que pretendemos fazer com esta configuração foi passar de uma forma convexa para uma forma ligeiramente côncava da

onda de choque. Espera-se que essa forma côncava impedisse que o pistão se soltasse e não levasse à fractura do rebordo da base metálica. O objectivo é, que a onda de choque atingisse numa primeira fase a periferia da base metálica e só depois o centro da mesma. Desta forma pretendia-se criar uma força no sentido da periferia para o centro. Ao fazer isto seria possível utilizar quantidades de emulsão explosiva superiores, assim como velocidades de detonação elevadas sem ocorrer a desintegração do provete.

De modo a conseguir que a onda de choque se propague com maior velocidade na periferia do que no centro, utilizou-se um cone de espuma tal como o representado na Figura 22.

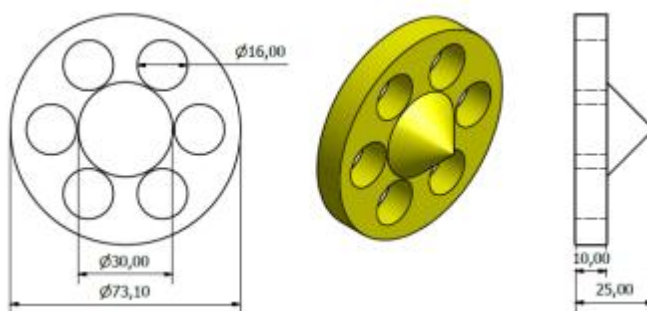


Figura 22 – Cone utilizado na configuração F.

Nesta configuração o diâmetro da caixa onde se coloca o carboneto de boro foi diminuído de 50 para 40 mm. Esta alteração foi feita de modo a aumentar a resistência da base metálica. A instalação do cone foi feita tal como se demonstra na Figura 23, estando localizado sensivelmente a meia altura do tubo de PVC que neste caso está dividido em duas partes apenas para facilitar o enchimento do setup com a emulsão explosiva. Tal como se pode ver pela Figura 22 [Anexo], o cone tem 6 furos que foram preenchidos pela emulsão explosiva. Dado que a velocidade da onda de detonação é obviamente, bastante superior na emulsão explosiva do que na espuma de que é feito o cone, a periferia da base metálica será atingida primeiro do que o centro da mesma.

O teor de emulsão usado foi aproximadamente o dobro do valor empregue no ensaio nº 5 (Tabela 3), no entanto as principais características foram mantidas. Tal como no ensaio anterior, este deu também bons resultados já que a chapa de cobre ficou bem soldada à base metálica e não houve perda de pó. No entanto a amostra retirada estava também mal compactada mostrando-se muito frágil e quebradiça.

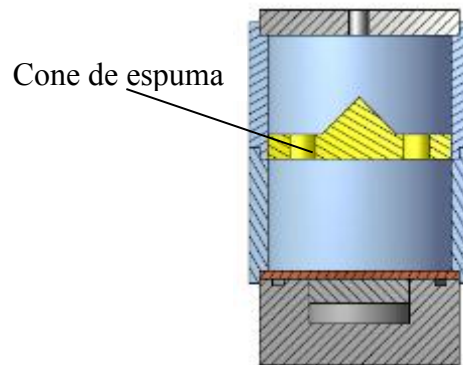


Figura 23 – Configuração F.



Figura 24 – Disco de carboneto de boro resultante do ensaio 6.

Apesar dos resultados obtidos começarem de certa forma a ficar satisfatórios, o método ainda apresenta algumas desvantagens, a saber:

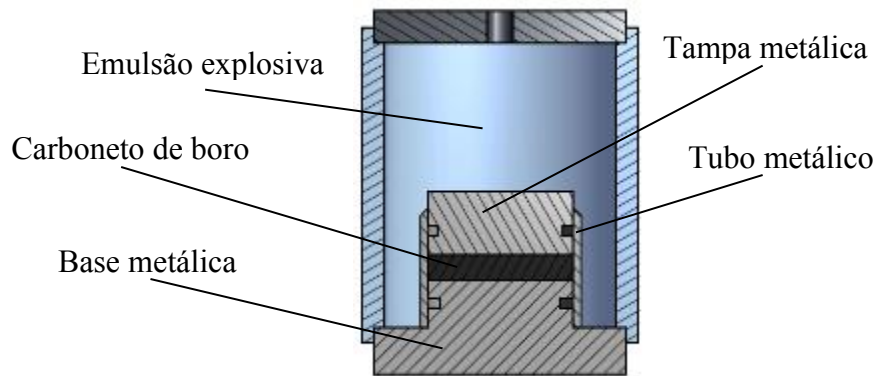
- a densidade final obtida demonstrou-se demasiado baixa;
- a forma como é retirado o disco de carboneto de boro do interior da base metálica é bastante complexa e sensível;
- o fabrico das diferentes peças/componentes é também bastante moroso e dispendioso.

Por estas razões, optou-se por abandonar definitivamente aquele tipo de geometria.

- **Ensaio 7: Configuração G**

A configuração G é bastante distinta de todas as anteriores, contudo o disco de material que se espera obter têm a mesma dimensão das anteriores exceptuando uma (ensaio 6), ou seja, aproximadamente  $\phi=50 \times 7$  mm [Anexo]. Tal como a Figura 25 ilustra, a configuração consistiu numa base metálica na qual foi inserido um tubo metálico, contendo o pó. O tubo metálico foi selado com outra tampa metálica e envolto em emulsão explosiva

que por sua vez foi confinada por um tubo de PVC (semelhante ao utilizado nas geometrias anteriores). De referir que o resultado que se espera é que com a detonação, o tubo metálico fique soldado às tampas com a ajuda da ranhura que cada uma delas possui.

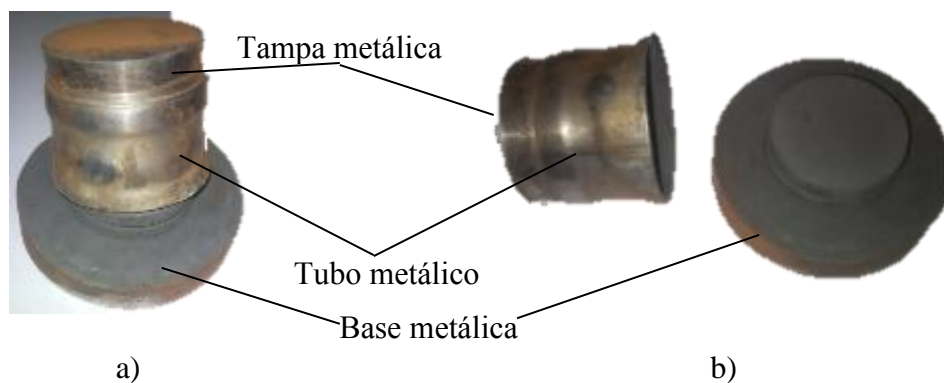


**Figura 25 – Configuração G.**

As condições utilizadas neste ensaio, encontram-se, tal como a dos restantes, sumariadas na Tabela 3. Surgiram vários problemas, sendo o que se revelou mais grave, ocorreu na fase de carregamento e prensagem do pó. O planeado era compactar o pó de  $B_4C$  em verde até uma densidade de 60% TMD. Porém, tal não foi possível já que o tubo começou a deformar, conseguindo-se apenas 35,7% TMD.

Tal como indica a Figura 26, o resultado não correspondeu às expectativas. Tudo leva a crer que existem várias razões para os maus resultados obtidos, entre elas:

- a baixa densidade em verde;
- e a presença de gases no interior do tubo metálico.



**Figura 26 – Configuração G após detonação.**



### • Ensaio 8: Configuração H

De forma a corrigir os problemas obtidos, procedeu-se à realização de algumas alterações. A primeira consistiu em construir um anel em aço para colocar em volta do tubo metálico na zona onde o material é compactado e desta forma evitar que este ceda aquando da prensagem uniaxial de carregamento. Construiu-se ainda outro anel, cuja função é a de facilitar o enchimento do tubo metálico e a colocação da tampa superior.

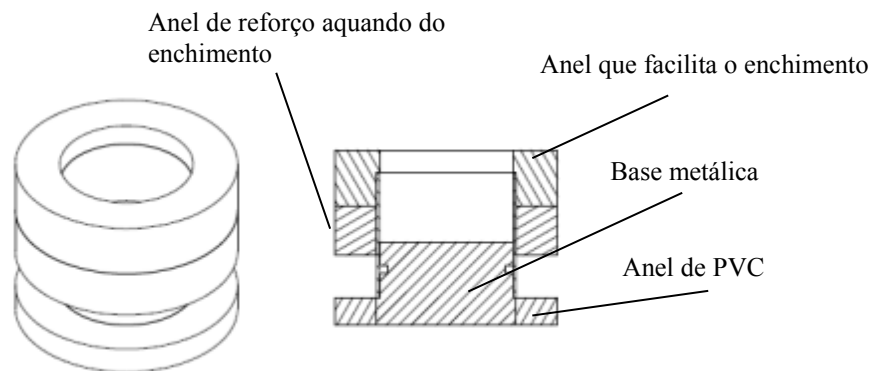


Figura 27 – Esquema dos acessórios a utilizar aquando da compactação estática na configuração H.

Em oposição ao ensaio nº 7 e de modo a tornar a construção do *setup* mais barata, a tampa inferior passou a incluir um anel construído em PVC (Figura 27 e Figura 28) [Anexo]. A outra alteração realizada nesta configuração foi a colocação do conjunto metálico (tampa, tubo e base já com o pó prensado) em vácuo durante ~ 24 horas e proceder à selagem do *setup* metálico com cola epoxy de modo a evitar qualquer infiltração de ar no interior.

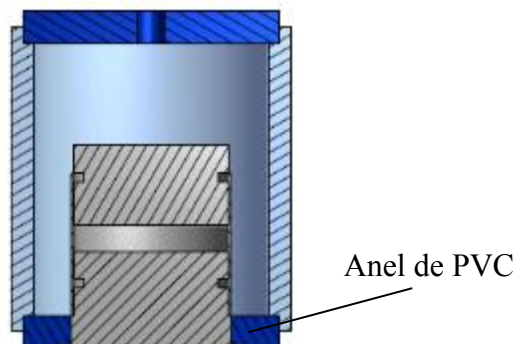


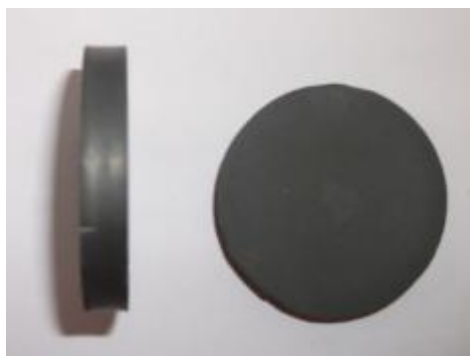
Figura 28 – Configuração H.





**Figura 29 – Configuração H após compactação dinâmica.**

Apesar de a amostra obtida não apresentar quaisquer defeitos macroscópicos visíveis, como se confirma pelas imagens da Figura 30, veio a verificar-se que a densidade final se situava em valores relativamente baixos (65,88 %TMD).



**Figura 30 - Disco de carboneto de boro obtido no ensaio 8.**

- **Ensaio 9: Configuração H**

Como no ensaio nº 8 a densidade obtida ficou um pouco aquém do pretendido, decidiu-se neste ensaio diminuir a percentagem de MEOV para deste modo aumentar a velocidade de detonação (Tabela 3).

Com o ensaio 9 concluiu-se que o *setup* está otimizado. A amostra contudo apresenta-se um pouco danificada na zona periférica (Figura 35 d) e f)) devido em parte à fase de descapsular e também ao facto de o tubo metálico usado na compactação dinâmica se ter revelado um pouco defeituoso. Apesar de tudo optou-se por manter estas condições como as óptimas a utilizar nos ensaios futuros.

No que concerne à fase de construção e preparação, esta é a geometria mais prática de todas as desenvolvidas neste trabalho, sendo aquela que apresenta o menor número de componentes e a mais rápida de construir.

## 5.2. Determinação da velocidade de detonação

Para a medição da velocidade de detonação foi utilizado o circuito referido na secção 4.2.1 (Figura 9). O componente da sonda que é introduzido dentro do tubo de PVC é apenas a parte do díodo em que é feita o enrolamento com fio de cobre tal como ilustra a Figura 31 b). Foram feitos 6 furos com distâncias entre eles diferentes de modo a verificar se o tempo de descarga e por sua vez a intensidade do sinal dos condensadores era afectado pela distância entre as sondas.

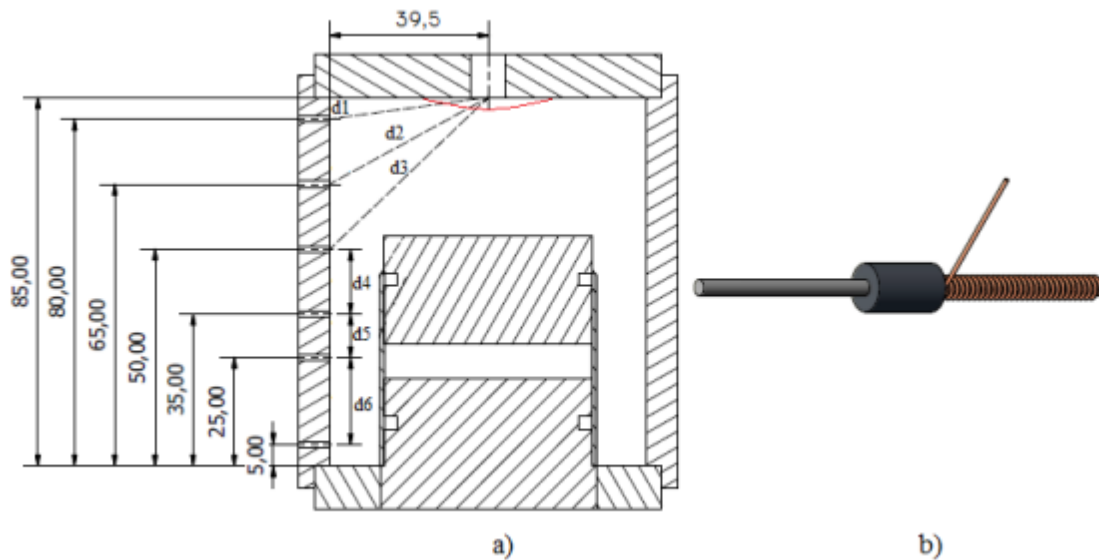


Figura 31 – a) Localização das sondas de velocidade. b) Díodo com enrolamento de fio de cobre isolado com verniz.

Através de relações trigonométricas foram calculadas as distâncias  $d(x)$ , tal como indicado na Figura 31. As três primeiras distâncias ( $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$ ) não foram consideradas segundo a vertical, já que a onda de choque se propaga sobre a forma de arcos concêntricos ao representado a vermelho na Figura 31 a). Como a iniciação da detonação é feita com recurso a explosivo plástico, cuja velocidade de detonação é superior à da emulsão explosiva, seria errado considerar as distâncias entre estas sondas segundo a vertical. Para corrigir esta situação, a distância entre sondas, para efeitos de cálculo de velocidade inicial de propagação, é dada pela diferença  $d_1$  e  $d_2$  avaliadas da forma descrita anteriormente. É expectável que a velocidade da onda de choque seja superior na primeira sonda do que nas restantes, pelo facto de esta estar muito próxima do explosivo de iniciação. Este é portanto, um valor que não traduz de forma rigorosa a verdadeira velocidade da onda de choque.

Na Figura 32 encontra-se a evolução obtida, através do osciloscópio, em que facilmente se identificam os picos relativos à descarga dos condensadores. O terceiro pico ( $\sim 2,5\mu\text{s}$ ) foi desprezado, já que ao ser considerado a velocidade toma valores irrealistas. A razão para esse pico existir deve-se supostamente ao circuito não ter sido completamente destruído de uma só vez, possibilitando duas descargas do condensador. Verificou-se também, a perda do sinal da última sonda, conseguindo-se desta forma apenas 5 sinais.

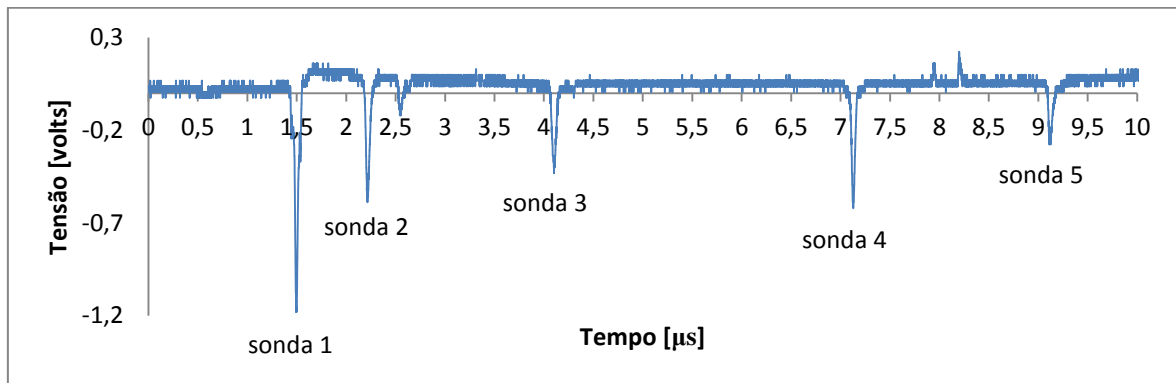


Figura 32 – Sinais relativos à descarga dos condensadores.

Na Tabela 4 encontram-se sumariados os dados relativos às distâncias ilustradas na Figura 31 a) assim como os intervalos de tempo que a onda de detonação demora a percorrer as distâncias entre sondas.

Tabela 4 – Dados relativos à medição da velocidade de detonação

	<b>d(x) [mm]</b>	<b><math>\Delta t</math> [<math>\mu\text{s}</math>]</b>	<b>u [Km/s]</b>
1 → 2	4,600	0,741	6,018
2 → 3	8,501	1,889	4,500
3 → 4	15,000	3,003	4,995
4 → 5	10,000	2,011	4,973
5 → 6	20,000	-	-

Desta forma, tal como mencionado anteriormente, verifica-se que a velocidade de detonação é efectivamente superior nas sondas mais próximas do explosivo iniciador (Tabela 4). Os restantes valores encontram-se em conformidade com o que seria esperado para esta densidade de emulsão explosiva (Tabela 5) e são também semelhantes a valores calculados em trabalhos anteriores [14]. O valor da velocidade que se encontra na Tabela 5, corresponde ao valor médio.

**Tabela 5 – Condições de detonação aquando da medição da velocidade de detonação.**

	Sistema	MEOV [%]	$\rho$ Emulsão [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ Verde [%TMD]	u [Km/s]
Ensaio 13	B <sub>4</sub> C - Comercial	5,000	1,075	65,000	5,122

### 5.3. Caracterização dos materiais

#### 5.3.1. Pós elementares

Ao longo do processo de optimização da configuração para a compactação dinâmica foi apenas utilizado B<sub>4</sub>C comercial sem qualquer tipo de processamento. Depois de optimizada a geometria fizeram-se ensaios com B<sub>4</sub>C e também com os sistemas B<sub>4</sub>C-Al e B<sub>4</sub>C-Si após síntese mecânica. As principais propriedades dos pós comerciais utilizados na SM, estão compiladas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Características dos pós comerciais dadas pelos fornecedores.**

	B <sub>4</sub> C	Al	Si
Fornecedor	Neyco	Cerac	Cerac
Pureza [%]	99,8	99,5	99,9
Densidade teórica [g/cm <sup>3</sup> ]	2,52	2,70	2,33
Temperatura de fusão [°C]	2330	660	1402
Raio atómico [nm]	-	0,182	0,146
d50 [µm]	2,2	82,1	100,0

A análise das figuras obtidas por SEM, Figura 33, revela que as partículas de B<sub>4</sub>C apresentam uma grande heterogeneidade dimensional sendo possível observar dois grupos de dimensões. Apresentam formas irregulares, sendo possível observar nas partículas de maior tamanho, planos de clivagem mais ou menos bem definidos. As partículas de Si apresentam arestas angulares e irregulares, enquanto as de Al ocorrem sob a forma arredondada com elevada rugosidade superficial.

No que concerne à estrutura, e tal como seria de esperar, os elementos de adição Si e Al Figura 33 b) e c) possuem estrutura CFC, em concordância com a ficha-padrão ICDD 05-0565 e ICDD 85-1327, respectivamente. A estrutura do pó cerâmico está em consonância com outros difractogramas de XRD apresentados em diversos trabalhos científicos [17 - 19] e corresponde a um arranjo cristalino romboédrico. A análise deste difractograma, Figura 33 a), permite concluir que os picos de difracção são assimétricos (em oposição ao observado para o Al e Si).

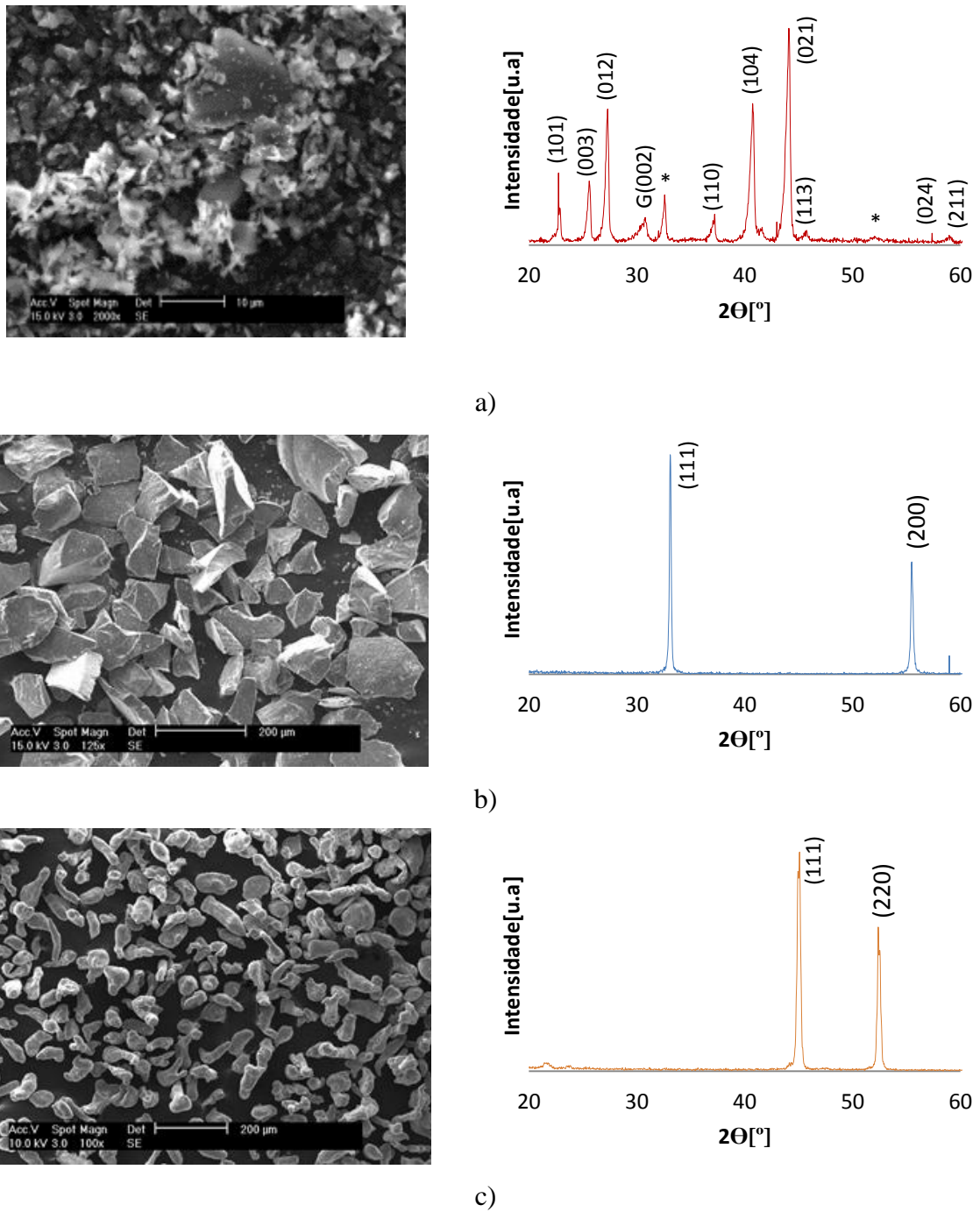


Figura 33 - Morfologias e respectivos difractogramas de raios-X dos pós de a) B4C, b) Si e de c) Al.

Na Figura 34 apresenta-se um exemplo ilustrativo da desconvolução efectuada por ajuste de uma função Voight ao perfil dos dois planos mais intensos.

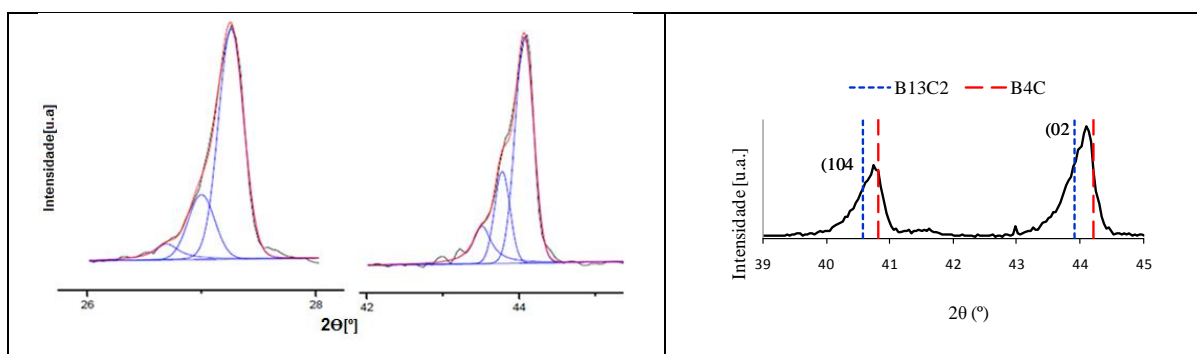


Figura 34 – Desconvolução de picos de difractogramas raio-X do pó B<sub>4</sub>C comercial

Apesar da reduzida diferença de valores de distâncias interplanares é possível indexar simultaneamente duas fases romboédricas de estequiometria distinta: o B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> (ICDD 71-0585) e o B<sub>4</sub>C (ICDD 35-0798). Também outros autores [20] 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.) [16] e, portanto, no domínio monofásico romboédrico B-C. É ainda possível identificar a presença de agentes contaminantes, nomeadamente, a grafite (símbolo G - ICDD 75-1621) e fases contendo oxigénio (símbolo \*), tais como, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 06-0297), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ICDD 23-1034) e B(OH)<sub>3</sub> (ICDD 30-0199).

### 5.3.2. Compactação dinâmica com B<sub>4</sub>C comercial

Como já havia sido mencionado, foram produzidos 2 provetes, P8 e P9, a partir de B<sub>4</sub>C comercial, cujas principais características estão sumariadas na Tabela 7. Incluiu-se, também, nesta tabela os resultados de um provete, denominado G10, obtido em trabalhos anteriores por configuração cilíndrica do mesmo material cerâmico [14].

As amostras obtidas apresentavam-se relativamente bem compactadas, Figura 35, no entanto verificava-se que ao riscar a superfície da amostra com um objecto metálico a camada superficial saía facilmente.

Tabela 7 – Parâmetros – Pó Comercial antes e após detonação.

	Densidade da amostra		Emulsão MEOV [%]	Parâmetros de Rede [nm]					FW HM (021)	Φ [nm]
	Verde [%TMD]	Final [%TMD]		aR	αR	aH	cH	cH/aH		
B <sub>4</sub> C Comercial	-	-	-	5,187	65,550	5,616	12,146	2,163	0,285	39,7
Provete 8	60	65,88	10	5,183	65,569	5,613	12,136	2,162	0,269	43,3
Provete 9	60	66,83	5	5,169	65,694	5,607	12,088	2,156	0,159	78,4
G10 [14]	56	-	5	5,173	65,755	5,616	12,093	2,253	-	39,3

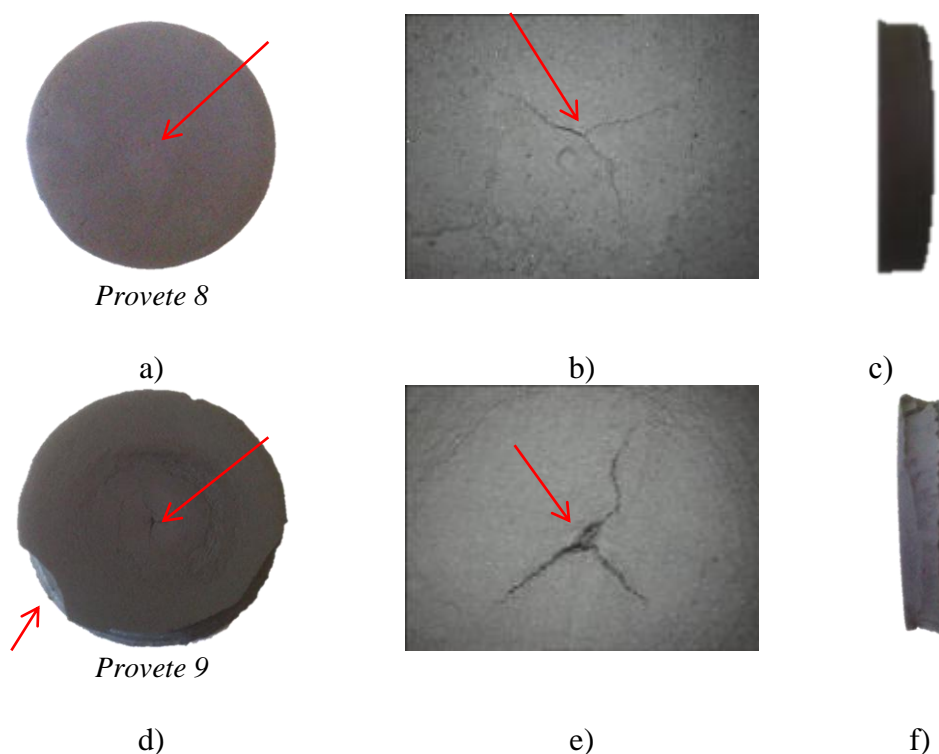


Figura 35 – Provetes P8 e P9 após compactação dinâmica.

A amostra 8 aparentava estar menos compactada do que a 9, no entanto esta última possuía um defeito no centro (Figura 35 e)). Analisando as Figura 35 c) e f) verifica-se que as amostras possuem uma certa concavidade, sendo esta, provavelmente a responsável pelo defeito encontrado. Na amostra 8 a concavidade é mínima e o defeito central também, já na amostra 9, verifica-se exactamente o contrário.

A concavidade observada, deve-se principalmente ao tipo de aço utilizado, já que o mesmo não resistiu à compactação dinâmica sem se deformar. De forma a contrariar esta situação devem utilizar-se tampas metálicas construídas a partir de um aço com menor ductilidade.

Conclui-se que , com 10% de MEOV e com a quantidade de emulsão explosiva utilizada no ensaio 8 (Tabela 3) não se consegue uma compactação adequada, pela baixa densidade final obtida (Tabela 7). A densidade da emulsão explosiva utilizada no ensaio 9 foi um pouco baixa para a percentagem de MEOV utilizada, certamente por erros de preparação da emulsão. Este facto pode justificar a baixa densidade nesse ensaio.

De forma a medir a densidade das amostras ouve a necessidade de partir as mesmas e aquando desta tarefa verificaram-se uns pontos brilhantes no meio da amostra 8, tal como ilustra a Figura 36 a).



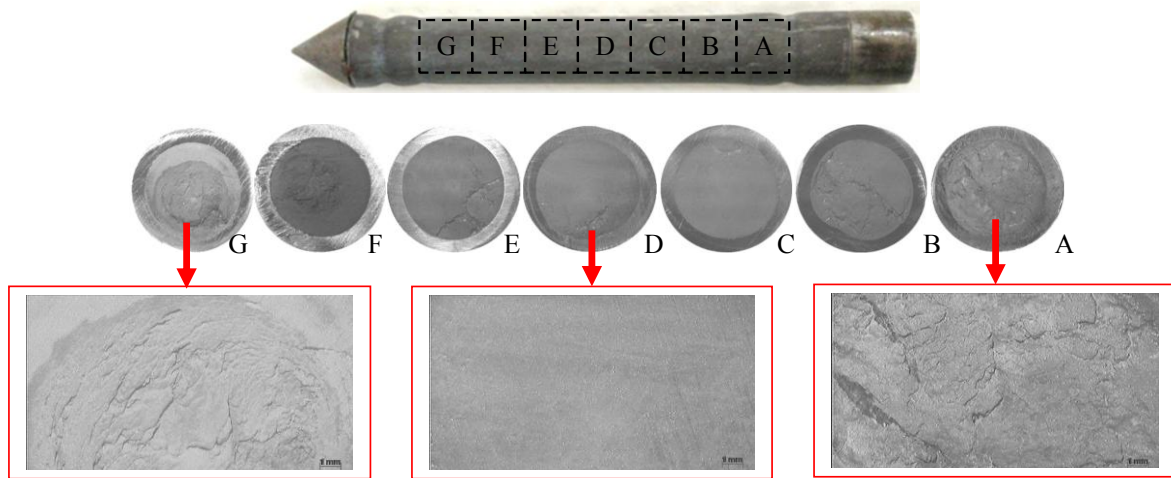
Figura 36 – Amostra 8 a). Amostra 9 b).

Os pontos brilhantes presentes na Figura 36a), formavam uma camada ao longo de grande parte da amostra, fragilizando a mesma. No entanto não foi detectada nenhuma fase para além da romboédrica, correspondente ao pó comercial, na análise por raios-X.

Comparativamente à configuração cilíndrica utilizada em trabalhos anteriores [14] e mostrada na Figura 37, podemos concluir que a amostra 9 é equivalente em termos de aspecto à secção D. Relativamente à densidade, não é possível fazer qualquer tipo de comparação pelo facto de não existirem dados sobre a mesma. Exceptuando a D, as restantes secções do provete da Figura 37 comparativamente ao provete 9, apresentam superfícies aparentemente mais defeituosas, devido provavelmente à densidade em verde inferior (56 TMD%). A percentagem de MEOV nos dois casos foi igual, no entanto a densidade de emulsão explosiva foi inferior no provete da Figura 37 ( $\rho_{\text{emulsão}}=0,894 \text{ g/cm}^3$ ).

Para aferir se as velocidades/pressões de compactação tinham, ou não, induzido alterações estruturais, previstas por outros autores [9], os provetes 8 e 9 foram analisados por difracção de raios-X, Figura 38. Para efeitos comparativos, colocou-se também o XRD do pó comercial. Como se pode concluir a estrutura cristalina das amostras densificadas é a mesma do material em pó, isto é, romboédrica. Contudo, a variação de intensidade dos planos difractados é oposta nos dois compactos, no P8 há um aumento e no P9 verifica-se uma diminuição.





**Figura 37 - Provete do ensaio 10 de  $B_4C$  comercial, após compactação dinâmica em configuração cilíndrica e respectivas secções de corte [14].**

Este comportamento poderá ser atribuído ao efeito do único parâmetro que variou nos dois ensaios, ou seja, a quantidade de material explosivo. O aumento em ~ 35% da massa de emulsão explosiva do P9 face ao P8 (Tabela 3) conduziu a uma diminuição da ordem estrutural. Mais ainda, comparando os resultados das amostras compactadas verifica-se que a que sofreu uma maior redução da ordem estrutural foi a amostra G10 (configuração cilíndrica). Esta evidência, que aponta para uma maior efectividade do processo de compactação no caso da configuração cilíndrica que infelizmente não pode ser verificada através dos valores de densidade (expectavelmente maior para G10), pode estar relacionada com uma maior relação na razão massa de explosivo/massa de pó para esse ensaio.

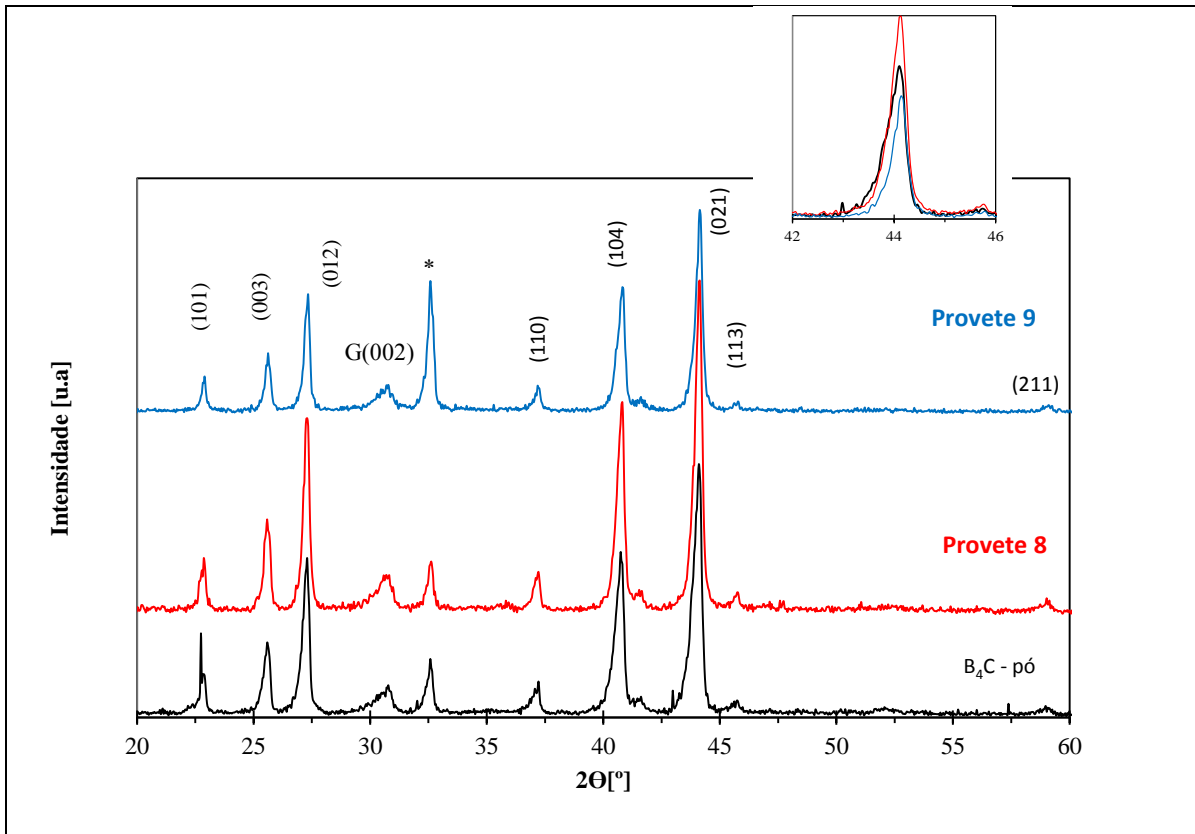


Figura 38 – Difractogramas de raio-X: Carboneto de boro comercial antes e após compactação dinâmica.

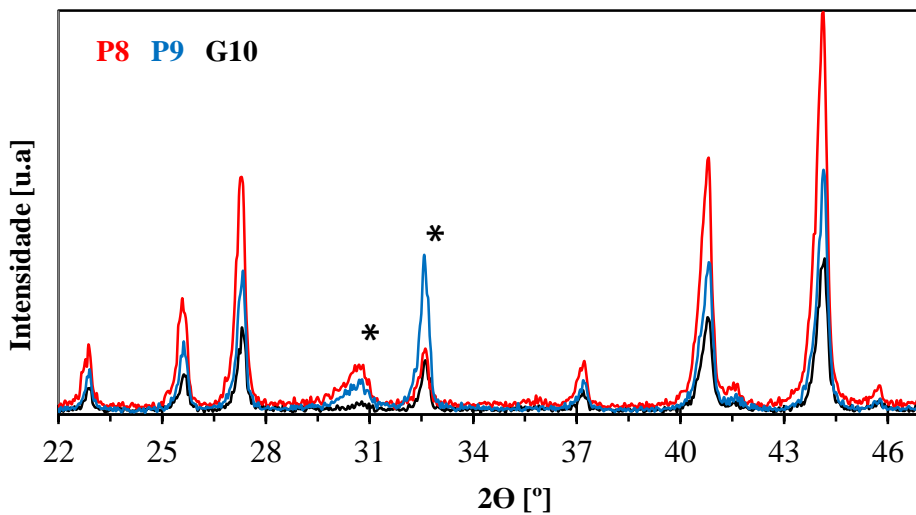


Figura 39 – Comparação da evolução estrutural dos provetes P8, P9 e G10

Analisando a largura a meia altura (FWHM) sumariada na Tabela 7, conclui-se que esta é cerca de 41% superior no P8 face ao P9. Como o tamanho de grão é inversamente proporcional à largura a meia altura, registam-se maiores valores deste parâmetro no P9 (Figura 40). No entanto, comparando com o pó comercial, verifica-se que

a compactação dinâmica induz um aumento do tamanho de grão em ambos os casos. Como o tamanho de grão está relacionado com aumentos de temperatura e como no P9 se utilizou uma maior quantidade de emulsão explosiva (ainda que um percentagem de MEOV inferior) o que se traduz numa explosão com maior libertação de energia, é natural que o tamanho de grão aumente nesta situação.

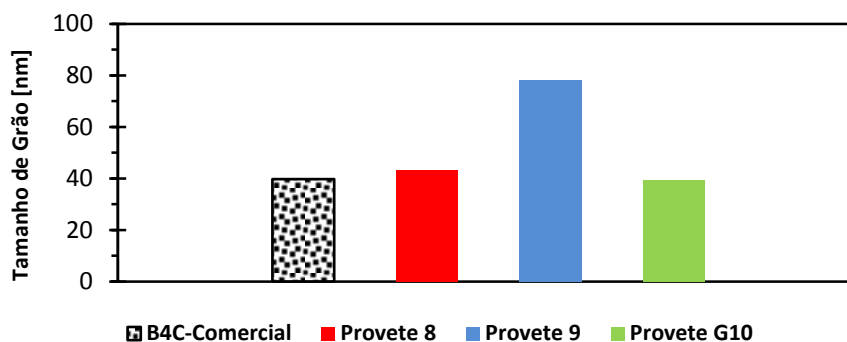


Figura 40 – Evolução do tamanho de grão das amostras compactadas comparativamente ao pó comercial.

Consequência da compactação dinâmica são também os ligeiros desvios dos picos (Figura 38 b)). Estes desvios são causados por tensões residuais provocados pela compactação dinâmica. Verifica-se que no P9 o desvio é superior, fruto, tal como já referido, da quantidade superior de emulsão.

### 5.3.3. Compactação dinâmica com carboneto de boro após síntese mecânica.

Um dos objectivos deste trabalho passa, pela obtenção de compactos finais isentos de macro defeitos e o mínimo de porosidade possível. Sabendo que de entre os factores influentes na obtenção de cerâmicos *nearshape* é a forma e a distribuição de tamanhos de partículas, optou-se por sujeitar o pó de  $B_4C$  a 20 horas de sínteses mecânica. À semelhança de resultados anteriores [16] a ideia é conseguir distribuições não unimodais e partículas de forma mais esférica, em oposição às características exibidas pelo cerâmico Figura 33 a). De facto, foi possível aumentar a densidade inicial do provete 10 em 5% (Tabela 3) comparativamente aos provetes 8 e 9 (de pó comercial). A grande diferença está relacionada com a maior capacidade das partículas de menores dimensões ocuparem os espaços vagos entre as de maior dimensão

Tabela 8 – Parâmetros – Pó comercial após síntese mecânica e detonação.

	Densidade da amostra		Emulsão MEOV [%]	Parâmetros de Rede [nm]					FW HM (021)	$\Phi$ [nm]
	Verde [% TMD]	Final [% TMD]		aR	$\alpha$ R	aH	cH	cH/aH		
<b>B<sub>4</sub>C Comercial</b>	-	-	-	5,187	65,550	5,616	12,146	2,163	0,285	39,7
<b>B<sub>4</sub>C-20h SM</b>	-	-	-	5,191	65,553	5,620	12,155	2,163	0,420	31,2
<b>Provete 10</b>	65	83,031	5	5,183	65,609	5,616	12,130	2,160	0,315	44,6
<b>E7 [14]</b>	55	-	10	5,169	65,669	5,605	12,091	2,157	-	44,6

A amostra obtida no provete 10 (Figura 41) foi a que registou valores de densidade final mais elevados (Tabela 8). Comparativamente ao provete 9, registaram-se duas alterações que influenciam este resultado, sendo que a primeira foi a densidade inicial mais elevada e a segunda, a densidade da emulsão explosiva superior (Tabela 3). O problema da concavidade registada nas amostras 8 e 9 não se verificou, tal como o defeito central. Relativamente ao aspecto superficial, a amostra 10 apresenta uma superfície relativamente lisa e sem defeitos, verificando-se apenas umas ligeiras fissuras (Figura 41 c) e d)) que aparentemente não comprometem a integridade e dureza da amostra.

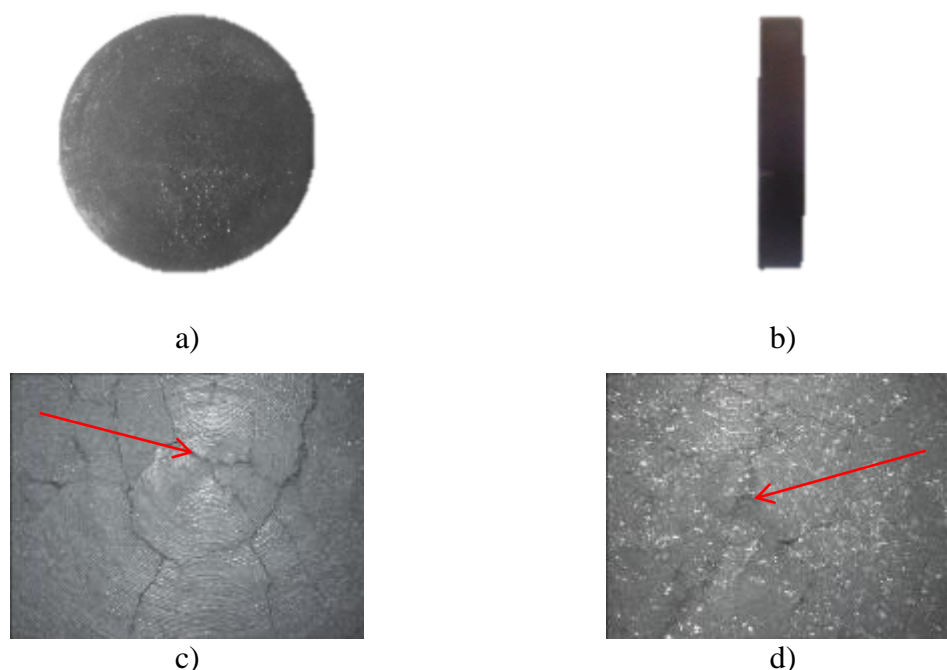


Figura 41 – Provete 10 (20 horas de síntese mecânica).

Comparativamente ao provete da Figura 42, do qual se destaca a secção E7 [14], verifica-se que a amostra 10 está em bastante melhores condições. A secção E7

apresenta superfícies irregulares o que pode demonstrar compactação deficiente. É necessário ter em conta que a densidade em verde utilizada neste caso (E7) foi de apenas 55% de encontra os 65% utilizados na amostra 10. Outro factor importante é a densidade da emulsão explosiva que foi cerca de 15% superior no ensaio 10.

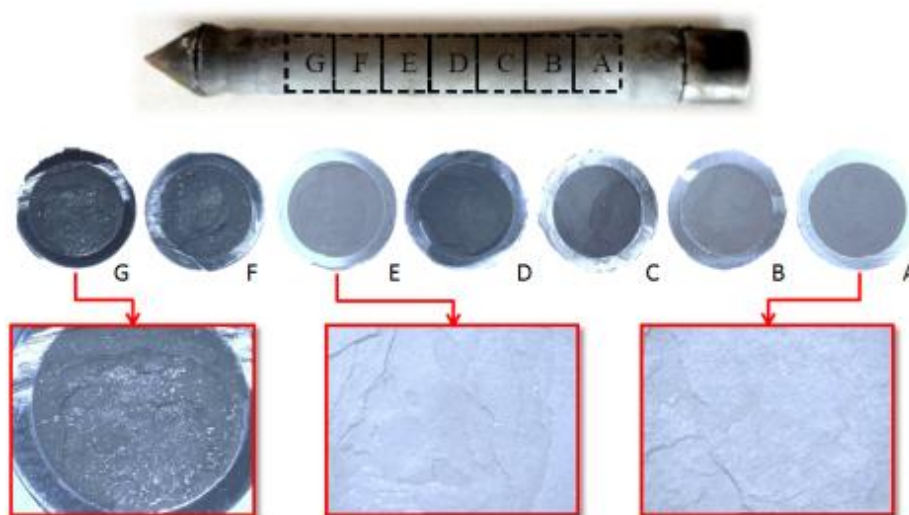


Figura 42 – Provete E7 (15 horas de síntese mecânica) [14]

A Figura 43 mostra a evolução estrutural correspondente a diferentes tempos de SM do pó comercial. A análise desta figura permite tirar várias conclusões, a saber:

- não são detectados novos picos de difracção para além dos observados na amostra original;
- a relação de intensidade entre picos para tempos diferentes de SM é similar à da amostra original e à prevista pelas fichas *ICDD*;
- observa-se uma redução da assimetria dos picos de difracção em relação ao pó original acompanhada por uma diminuição de intensidade e de um aumento da largura a meia altura com o aumento do tempo de SM (figura em inserto na Figura 43);

As variações observadas permitem pois concluir que a fase romboédrica do  $B_4C$  é estável após 20 horas de SM e que as tensões promovidas pelas bolas durante a síntese não são suficientes para promover qualquer alteração estrutural. Porém, há claramente uma diminuição do tamanho de grão e portanto uma diminuição da ordem estrutural.

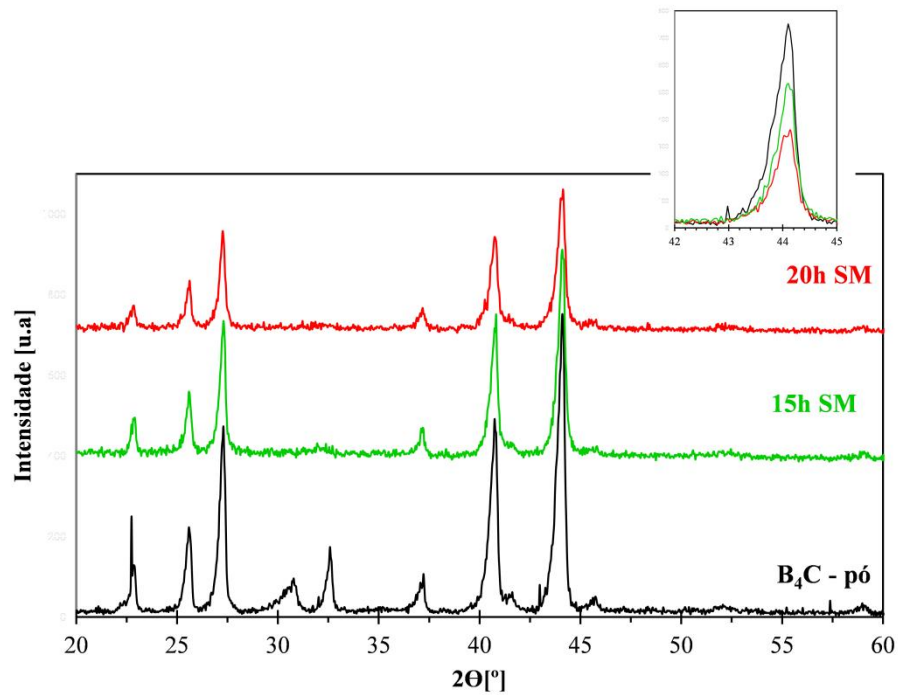


Figura 43 – Difractogramas de raios-X de B<sub>4</sub>C, pó comercial e após tempos diferentes de SM

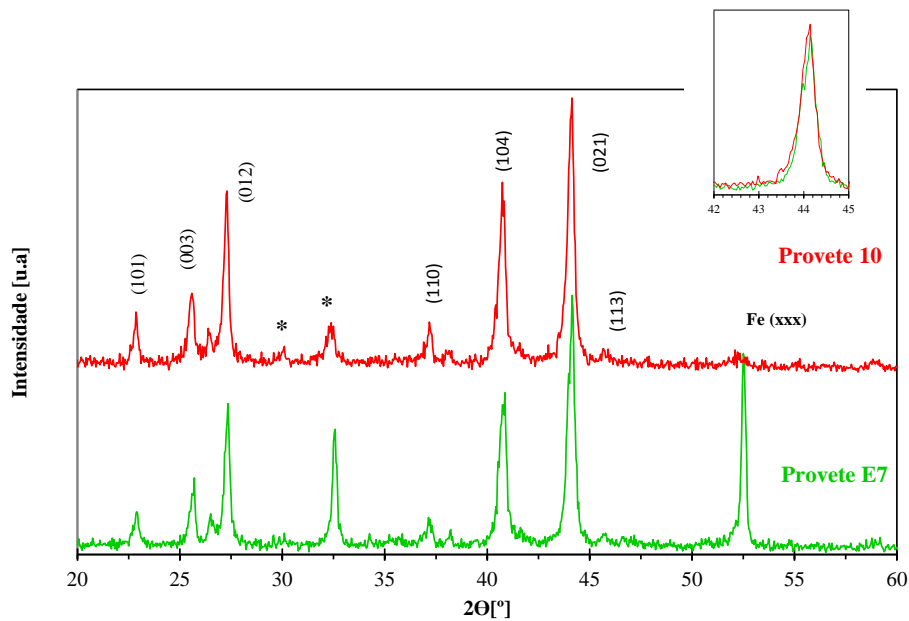


Figura 44 – Difractogramas de raios-X de B<sub>4</sub>C-SM após compactação dinâmica.

Pela análise da Tabela 8, da Figura 44 e da Figura 45, verifica-se que tal como esperado, o tamanho de grão diminui com a síntese mecânica, aumentando depois com a compactação dinâmica de modo idêntico ao que se verificou também com o pó comercial. Os parâmetros estruturais da célula romboédrica sofrem algumas alterações ainda que bastante pequenas. Verifica-se um ligeiro aumento do ângulo  $\alpha_R$  assim como do parâmetro

a<sub>R</sub> com a síntese mecânica, o que pode explicar o desaparecimento dos óxidos e da grafite por incorporação na célula, alterando desta forma as suas dimensões. Depois da compactação dinâmica, observam-se novamente óxidos nos difractogramas e da mesma forma o parâmetro a<sub>R</sub> diminuiu.

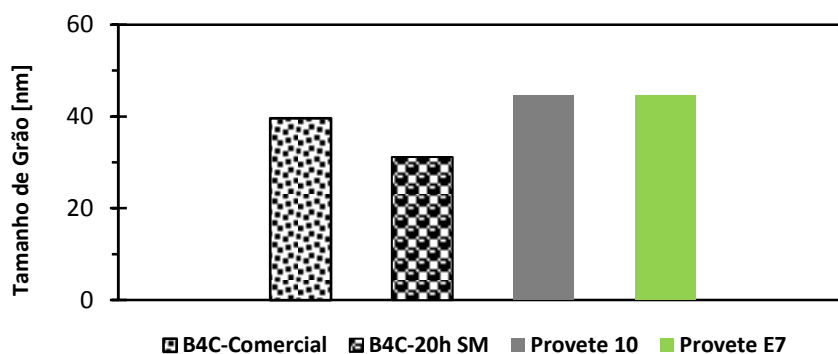


Figura 45 – Variação do tamanho de grão.

Os grupos funcionais da estrutura romboédrica do carboneto de boro, icosaedros e cadeia central de 3 átomos, podem ser identificados por espectroscopia FTIR. A Figura 46 apresenta os espectros obtidos, em modo transmitância, relativos ao pó comercial B<sub>4</sub>C antes e após síntese mecânica.

Relativamente ao pó comercial, os modos de vibração obtidos estão de acordo com os referenciados na literatura [21 - 24] podendo sumariar-se do seguinte modo:

- i) na gama 500-1000 cm<sup>-1</sup> (baixos n° de onda), é possível distinguir diferentes bandas correspondentes às vibrações dos inter- e intra – icosaedros;
- ii) a forte vibração observada a 1070 cm<sup>-1</sup> é característica da ligação B-C de distensão/contracção dos icosaedros;
- iii) no cristal B<sub>12</sub>C<sub>3</sub> existe uma forte banda IR a 1080 cm<sup>-1</sup> que traduz as vibrações inter-icosaédricas, cujo comprimento de onda aumenta com o aumento do teor em C até 20%at.;
- iv) 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/contracção da cadeia central.

Trabalhos de outros autores [25 - 28] mostram que é possível distinguir as cadeias do tipo C-B-C das do tipo C-B-B, correspondendo a valores de ~ 1560 cm<sup>-1</sup> e ~ 1580 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, ou seja, fases ricas em C exibem uma tendência para n° de onda menores.

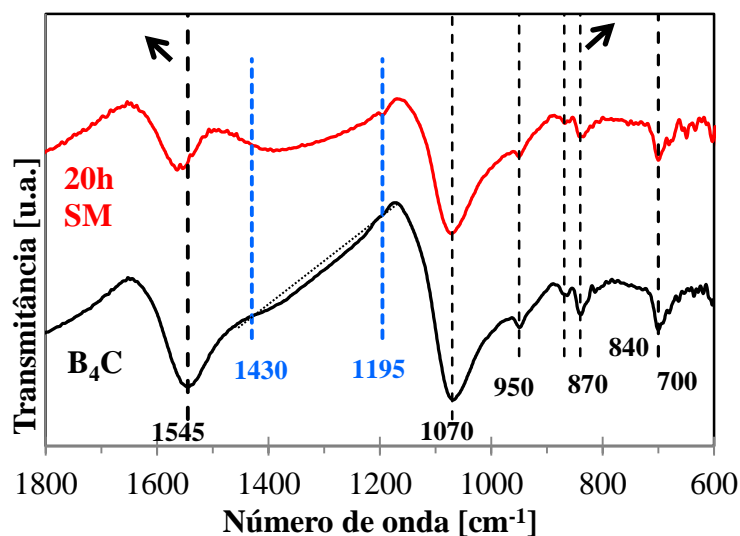


Figura 46 - Espectro FTIR do  $B_4C$ , pó comercial e após síntese mecânica

Pela análise do espectro relativo ao pó  $B_4C$  após 20 horas de síntese, pode concluir-se que a intensidade das bandas relativas aos baixos comprimentos de onda, responsáveis pela vibração das ligações inter e intra-icosaédricas, diminui ligeiramente. A intensidade da vibração B–C intra-icosaédrica ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) diminui durante a síntese e, simultaneamente, verifica-se um deslocamento desta banda para valores de  $n^\circ$  de onda 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  $n^\circ$  de onda superiores ( $\sim 1555\text{ cm}^{-1}$ ). Com efeito, o espectro FTIR exhibe, 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 a evolução estrutural mostrada na Figura 44.

#### 5.3.4. Compactação dinâmica de $B_4C$ -7M, M=Si e Al

A adição de elementos leves ao  $B_4C$  por SM, visa, como foi já mencionado previamente, à obtenção de soluções sólidas  $B_4(C,M)$  com  $M = Al, Si$ . Das misturas obtidas após 72 horas de SM, a partir da adição do mesmo teor, 7% at. M, ao pó comercial, produziram-se 2 provetes, P11 e P12. As principais características estão compiladas na Tabela 9.

A solubilidade de metais no  $B_4C$  é muito baixa, sendo o valor limite de solubilidade, em equilíbrio, de apenas 2,5%at.Al / Si [29]. A selecção daquele valor (7%



at.M) prende-se com os resultados obtidos por outros autores [9]. Assim, se o processo de SM for eficaz prevê-se a formação de soluções sólidas metaestáveis.

**Tabela 9 – Características dos provetes 11 e 12.**

	Densidade da amostra		Emulsão MEOV [%]	Parâmetros de Rede [nm]					Φ [nm]
	Verde [% TMD]	Final [% TMD]		aR	αR	aH	cH	cH/a H	
<b>B<sub>4</sub>C-pó</b>	-			5,187	65,550	5,616	12,146	2,163	39,7
<b>B<sub>4</sub>C-SM</b>	-	-	-	5,191	65,553	5,620	12,155	2,163	31,2
<b>B<sub>4</sub>C:Si-SM</b>		-		5,170	65,687	5,608	12,092	2,156	32,4
<b>Provete 11</b>	65	81,094	5	5,177	65,664	5,613	12,110	2,157	60,0
<b>B<sub>4</sub>C:Al-SM</b>		-		5,183	65,595	5,615	12,131	2,160	31,2
<b>Provete 12</b>	65	79,987	5	5,182	65,595	5,614	12,130	2,161	46,7
<b>G8 [14]</b>	55		10	5,169	65,669	5,605	12,091	2,157	44,6

Tomando como padrões os difractogramas de raios-X apresentados na Figura 33, pode afirmar-se genericamente, pela análise da Figura 47, que:

- i) as fases CFC, relativas aos elementos de adição Si e Al, não são detectáveis após 72 horas de síntese;
- ii) não há difracção de novos planos após síntese, para além dos observados no cerâmico original;
- iii) há uma redução da assimetria dos picos de difracção em ambos os sistemas, B<sub>4</sub>C:7Si e B<sub>4</sub>C:7Al, relativamente às misturas originais, acompanhada por uma diminuição de intensidade e de aumento da largura a meia altura; factores indicativos de uma diminuição de ordem estrutural, tal como se havia observado para o pó B<sub>4</sub>C após 20 horas de SM;
- iv) as fases grafite (G) e de contaminação (\*), presentes nas misturas iniciais, desaparecem ao fim de 72 horas de SM.

Assim, devido à extensão dos limites de solubilidade no estado sólido por SM, os resultados estruturais obtidos parecem indicar que há formação de soluções sólidas metaestáveis do tipo B<sub>4</sub>(C,Si) e B<sub>4</sub>(C,Al) ao fim de 72 horas de síntese.

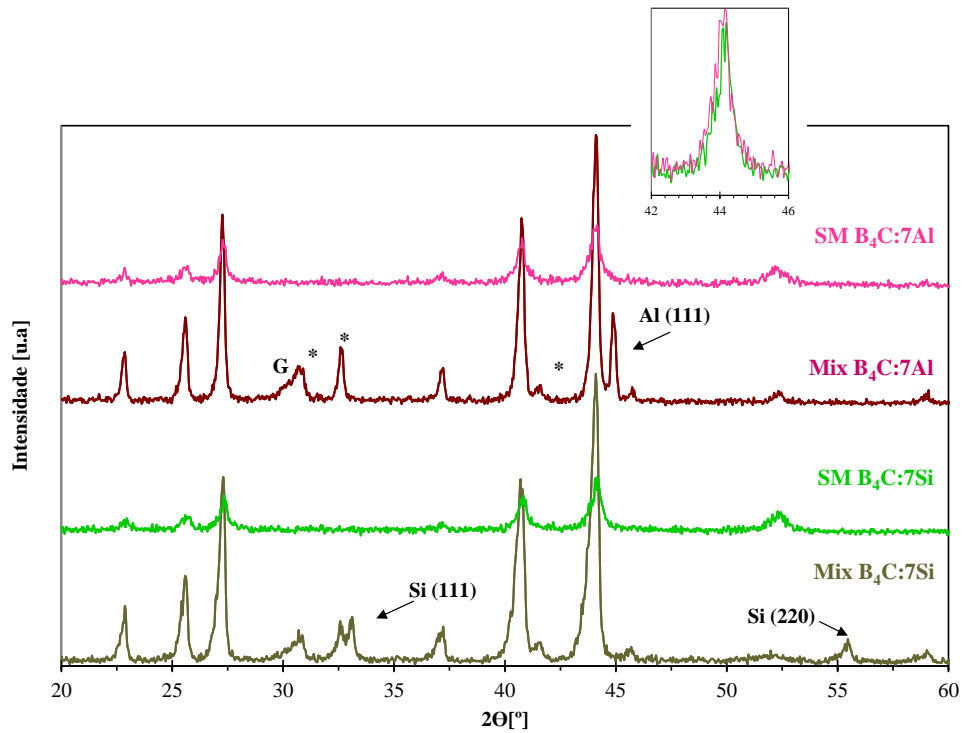


Figura 47 - Difractogramas de raio-X: dos sistemas de B<sub>4</sub>C:7M, com M=Al e Si, antes e depois de SM

Porém, a análise por difracção de raios-X não é conclusiva relativamente às posições que o Al e Si podem ocupar na rede romboédrica. Assim, recorreu-se à espectrometria por FTIR, encontrando-se na Figura 48 os espectros obtidos.

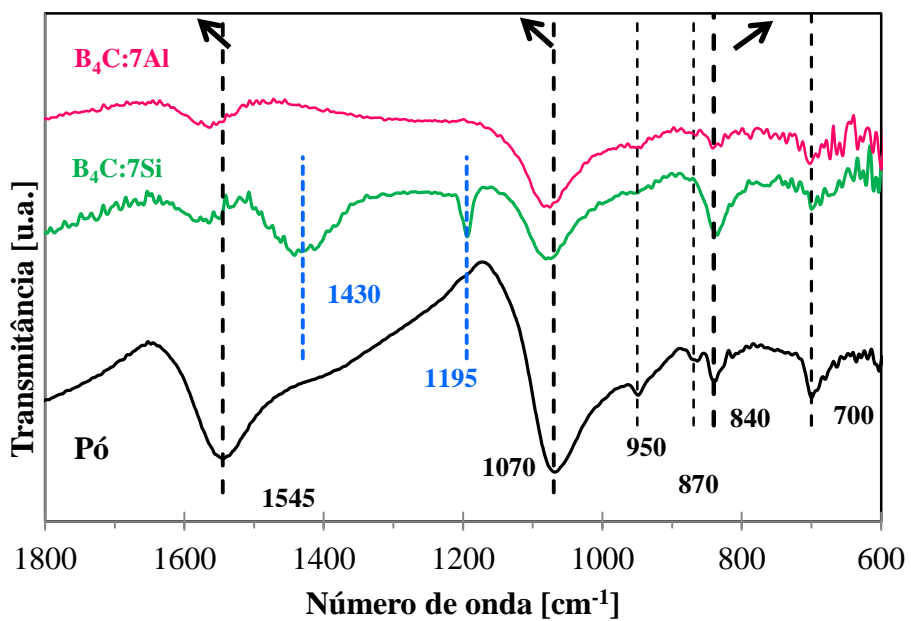


Figura 48 - Espectros FTIR das misturas B<sub>4</sub>C:7Si e B<sub>4</sub>C:7Al após 72 horas SM

Os espectros FTIR obtidos evidenciam todos os fonões característicos da estrutura romboédrica, ou seja, independentemente do tipo de elemento de adição, as duas misturas analisadas neste trabalho exibem frequências em modo de transmitância similares às obtidas para o pó  $B_4C$ . Identificam-se assim, os modos de vibração dos icosaedros situados entre  $500$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  e para valores de frequência superiores a  $1100\text{ cm}^{-1}$  ocorrem, normalmente as vibrações dos átomos individuais constitutivos da cadeia. Estes resultados confirmam os de XRD, pois há diminuição das bandas relativas aos icosaedros e às cadeias, o que se traduz numa diminuição da ordem estrutural. Em oposição ao sistema  $B_4C:7Si$ , que apresenta duas bandas para  $\sim 1430$  e  $1195\text{ cm}^{-1}$  devido ao efeito das ligações B-O e B-OH em conformidade com a análise por XRD (Figura 49), a mistura  $B_4C:7Al$  está isenta deste tipo de contaminação. Tal mostra o poder antioxidante de amostras contendo Al. Porém, não se consegue aferir se existe ou não formação de carbono amorfo nas misturas obtidas por SM.

Do ponto de vista das considerações estruturais, parece ser, em princípio, a completa ausência de cadeias atômicas de três átomos, o modelo de estrutura para a acomodação dos átomos de Al e Si na estrutura romboédrica. Ao conhecimento do autor, só foi possível encontrar na literatura um trabalho relativo à dopagem de  $B_4C$  com Al [30]. R. Schmechel *et al* prevêem a existência de cadeias atômicas do tipo Al-Al para soluções sólidas  $B_4(C,Al)$  para teores em Al até ao valor máximo de solubilidade  $\sim 2,5\%$  at e deverá estar organizada na perpendicular ao eixo c. O mesmo se aplica à presença de Si, prevendo-se a formação de cadeias de 2 átomos Si-Si. Estes resultados confirmam a estrutura destes compostos ternários como proposto por Neidhard *et al.* [31]. Estes autores assumem que, no máximo, pode ser acomodado um átomo de Al por célula unitária, que adota 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 Al substituem átomos de B na cadeia principal, enquanto os átomos de Si substituem os de C [30]. No entanto, para que tal acontecesse esperava-se que a distorção induzida pelo Al ou pelo Si na cadeia central fosse mais evidente do que a observada (Figura 48), pelo que, não é possível aferir se os elementos de adição se encontram ou não na cadeia central.

A evolução estrutural das amostras compactadas relativas aos provetes P11 e P12, encontra-se na Figura 49. Para efeitos comparativos colocou-se, também, nesta figura o

difractograma obtido na configuração cilíndrica da mistura B4C-7Si [14] e denotado como amostra G8. Tal como para o pó comercial, também neste caso é evidente a perda de ordem estrutural após detonação, aliada a uma baixa intensidade de picos de difracção. De salientar que os planos difractados para baixos ângulos, correspondentes aos de menor intensidade de acordos com a ficha ICDD, baixam significativamente em altura. Esta evidência é bastante menor no provete G8.

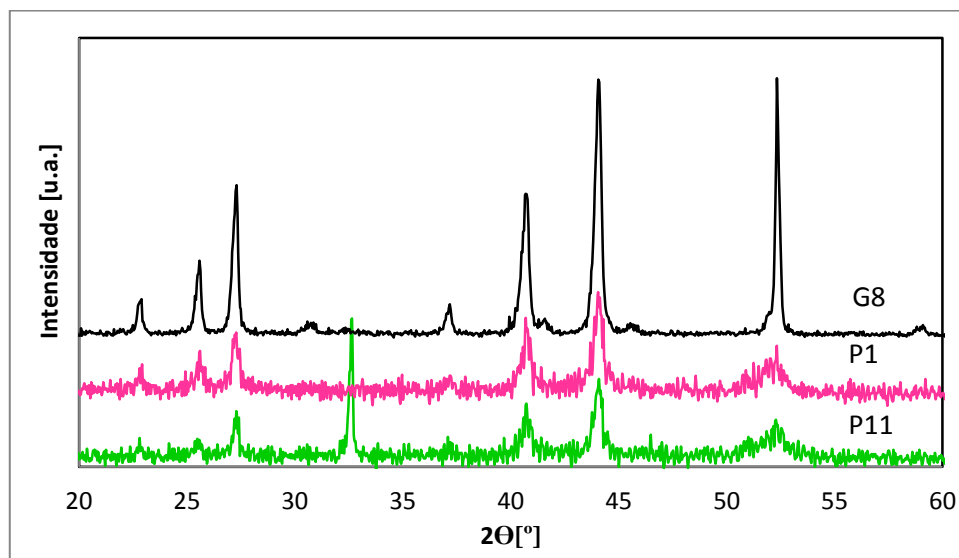


Figura 49 – Difractogramas de raio-X dos provete 11, 12 e G8.

Para melhor compreender esta evolução estrutural apresentam-se nas Figura 50 e Figura 51 as imagens relativas ao aspecto final dos provetes 11 e 12, respectivamente. Como se pode concluir, contrariamente ao que se tinha verificado na amostra 10, estas encontram-se bastante partidas. A zona central das duas amostras encontrava-se bastante partida pelo que facilmente se desintegraram. Nestas amostras, o efeito do aço do provete é mais vincado. Contudo, o valor de densidade obtido é relativamente elevado (Tabela 9) aproximando-se do valor registado na amostra 10. Assim, apesar dos defeitos evidentes a compactação final foi bastante efectiva.

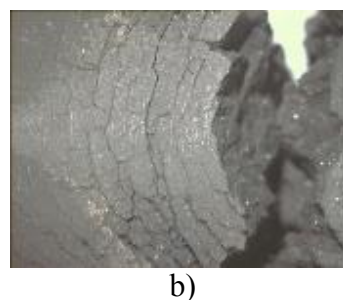
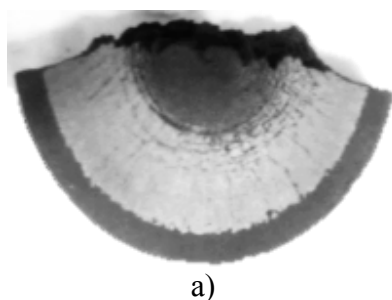




Figura 50 - Proveste 11 após compactação dinâmica

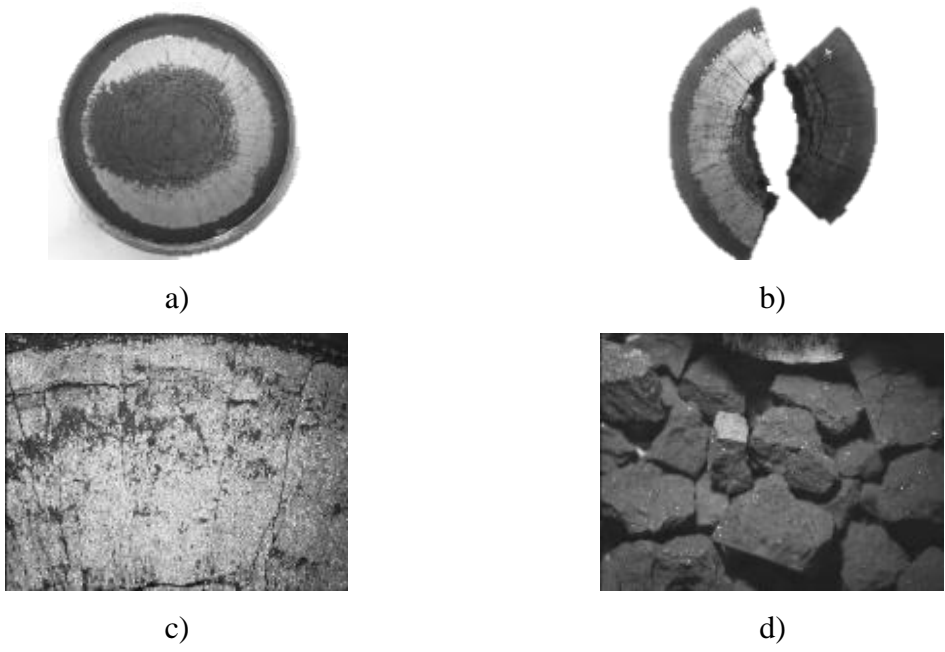


Figura 51 – Proveste 12 após compactação dinâmica.

Aparentemente, o provete exibido na Figura 52 está em bastante melhores condições que os provetes obtidos nesta dissertação. No entanto há que ressaltar que as amostras da Figura 52 encontram-se ainda encapsuladas, não sendo desta forma possível fazer qualquer tipo de comparação.

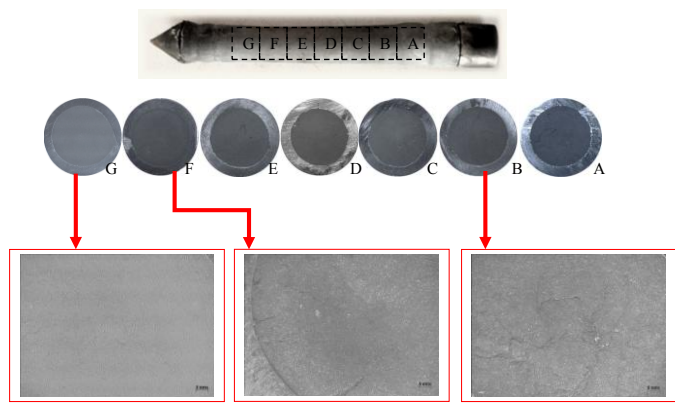


Figura 52 – Proveste 8 ( $B_4C-Si$ ) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte [14]

## 6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação aludiu sobre o desenvolvimento de *setup* para futuros testes balísticos, recorrendo à compactação dinâmica por explosivos e respectiva caracterização das amostras obtidas. Foram estudados 4 sistemas, um elementar e 3 otimizados por síntese mecânica.

Pode afirmar-se que o desenvolvimento e a optimização da *nova* configuração, comparativamente à configuração cilíndrica foram bem-sucedidos.

Ficou provado que com carboneto de boro comercial e utilizando uma emulsão explosiva com 10% de MEOV (ensaio 8) se obtinham amostras sem defeitos aparentes, contudo com relativa baixa densidade. Diminuindo a percentagem de MEOV para 5% e utilizando o mesmo pó, já se encontravam alguns defeitos ainda que aparentemente insignificantes. No entanto, o ensaio 10 foi feito nas mesmas condições do 9, mas com carboneto de boro sujeito a síntese mecânica verificando-se nesta situação bons resultados.

Usando os sistemas com adição de elementos metálicos ao cerâmico,  $B_4C-7Si$  e  $B_4C-7Al$ , a partir das misturas de pós elementares para um tempo de síntese de 72 horas, obtiveram-se amostras compactas mas exibindo vários macrodefeitos. Apesar destes resultados ficarem aquém do espectável, devido ao número elevado de fissuras que conduziu à desagregação da pastilha de 50 mm de diâmetro, é importante realçar que a análise por XRD e por FTIR revelaram a não formação de novas fases, nem segregação dos elementos de adição. A estrutura romboédrica do  $B_4C$  foi mantida, quer após SM, quer após compactação dinâmica.

Porém, muito há ainda a fazer. Importa determinar se os átomos de Al e de Si estão ou não colocados na cadeia principal da rede e ainda aferir quais os parâmetros mais importantes no processo de compactação não-convencional. Só após sinterização dos compactos obtidos se poderá concluir se é a densidade final ou a ausência de fissuras que determinarão a obtenção de formas cerâmicas *fully dense*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Thévenot, F., “Boron Carbide – A Comprehensive Review”, *Journal of the European Ceramic Society*, 205 (1990).
- [2] B. Matchen, “Applications of Ceramics in Armor Products”, *Key Engineering Materials Vols. 122-124* (1996) 333-344
- [3] P. J. Hazell, “Ceramic armour: past, present and future challenges”, *New Design Concepts in Light-Weight Armour for Vehicles*. (2011).
- [4] Jagannadham, K. et al. “Laser physical vapor deposition of boron carbide films to enhance cutting tool performance”, *Surface and Coating Technology*, 203 (2009) 3151-3156.
- [5] Buzhinskij, O.I. et al. “The performance of thick B<sub>4</sub>C coatings on graphite divertor tiles in the DIII-D tokamak”, *Journal of Nuclear Materials*, 233-237 (1996) 787-790.
- [6] Hwabg, Seong-don et al. “Fabrication of boron-carbide/boron heterojunction devices”. *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 1495.
- [7] R. Lazzari et al. “Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral B<sub>4</sub>C Boron Carbide,” *Physical review letters*, 83 (1999).
- [8] Vladislav Domnich et al. “Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011)
- [9] Giovanni Fanchini, et al. “Behavior of Disordered Boron Carbide under Stress”, *Physical Review Letters*, 97 (2006) 035502.
- [10] Riedel, R. “Handbook of Hard Ceramic Materials”, WILEY-VHC, *Wienheim, Alemanha*. (2000),
- [11] Carton, E.P., “Dynamic compaction of ceramics and composites”, *Delft University Press*, Netherlands (1997).
- [12] A. R. Farinha, et al. “Behavior of explosive compacted/consolidated of nanometric copper powders”, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 235–238.
- [13] R. Pruemmer et al. “Explosive Compaction of Powders & Composites”, 1st ed., *Science Publishers*, (2006), 87–89.
- [14] Costa, A. R., “Consolidação dinâmica de cerâmicos leves à base de B<sub>4</sub>C”, *Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, Especialização Sistemas de Produção*, DEM-FCTUC, (2011)

- [15] A. G. Mamalis et al. “Fabrication of metal/sheathed high- $T_C$  superconducting composites by explosive compaction/cladding: numerical simulation” *Materials Science and Engineering* B90 (2002) 254-260
- [16] Pinto, S. M. F., “Estudo do Sistema Metaestável  $B_4C$ -Al Obtido por Síntese Mecânica”, *Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica Especialização em Engenharia de Materiais*, DEM-FCTUC, (2011).
- [17] I. Topcu, et al. “Processing and mechanical properties of  $B_4C$  reinforced Al matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, 482 (2009) 516 – 521.
- [18] M. Khakbiz et al. “Synthesis and structural characterization of Al- $B_4C$  nanocomposite powders by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 334 – 341.
- [19] J. E. Zorzi et al. “Hardness and wear resistance of  $B_4C$  ceramics prepared with several additives”, *Materials Letters*, 59 (2005) 2932 – 2935.
- [20] Gursoy Arlsan et al. “Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 1243 – 1255.
- [21] D. P. Dandekar et al. “Compression and Associated Properties of Boron Carbide”, *Standard Form*, 298 (2008) 8-98.
- [22] R. Lazzari et al. “Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral  $B_4C$  Boron Carbide”, *Physical Review Letters*, 83 (1999) 3230.
- [23] Helmut Werheit et al “Solid solutions of silicon in boron-carbide-type crystals”, *Journal of Alloys and Compounds*, 209 (1994) 181 – 187.
- [24] M.W. Mortensen et al. “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.
- [25] P. Wang et al. “Preliminary study on mechanically milled hydrogenated nanostructured  $B_4C$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, 363 (2004) L3 – L6.
- [26] Koun Shirai e Shuichi Emura, “Lattice Vibrations of Boron Carbide”, *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (1997) 93-96.
- [27] H. Werheit et al. “Journal of Solid State Chemistry”, (1999) 79-86.
- [28] Koun Shirai, “Central and Noncentral Forces on the Lattice Dynamics of Boron-Rich Solids”, *Journal of Solid State Chemistry*, 133 (1997) 215-223.



- [29] Riedel, R. “Handbook of hard ceramic materials”, WILEY-VHC, Wienheim, Alemanha. (2000)
- [30] R. Schmechel et al. “IR Active Phonon Spectra of B–C–Al Compounds with Boron Carbide Structure”, *Journal of Solid State Chemistry* (1997) 254-259.
- [31] H. Neidhard et al.. Sect. B, 26 (1970) 315.
- [32] 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*, (1937) 1139-1150
- [33] Francesco Mauri et al. “Atomic Structure of Icosahedral B<sub>4</sub>C Boron Carbide from a First Principles Analysis of NMR Spectra”, *Physical review letters*, 87 (2001).
- [34] Chen, M et al. “Shock-induced localized amorphization in boron carbide”, *Science*, (2003).

## **ANEXO – DESENHOS DAS CONFIGURAÇÕES**