



• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo do Processo de Sinterização de Materiais Cerâmicos Leves Metaestáveis

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

Autor

Francisco Torneiro Barbosa Ribeiro

Orientadores

Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro

Júri

Presidente Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes

Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Cristina Louro

Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor José Baranda Ribeiro

Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogais

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Fevereiro, 2013

Ao meu Pai.

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.

À Professora Doutora Cristina Louro, orientadora da dissertação, pelos conhecimentos que me transmitiu, pela sempre pronta ajuda e pelo entusiasmo com que olha este estudo.

Ao Professor Doutor José Baranda Ribeiro, orientador da dissertação, pela disponibilidade que demonstrou para me ajudar ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor João Carlos, pela ajuda na caracterização experimental por SEM/EDS.

À Rita Farinha e ao João Frade, por toda a ajuda com os equipamentos.

Ao Engenheiro Nelson Duarte, do Instituto Pedro Nunes, pelos ensaios de XRD.

À minha família, em especial à minha Mãe e ao Miguel, por fazerem de mim aquilo que eu sou e por serem um pilar fundamental, qualquer que seja o desafio.

Ao meu Pai por ser um exemplo que seguirei para o resto da vida. Apesar de não estar cá para se sentir orgulhoso, a mera imaginação do seu orgulho é para mim todo o incentivo necessário.

Aos meus Amigos de todos os dias, que tornam tudo mais fácil. À Ângela pela amizade, a paciência e o apoio incondicionais.

A todos, OBRIGADO!

Resumo

O presente estudo enquadra-se no desenvolvimento de materiais duros e leves, à base de carboneto de boro, vulgarmente designado por B_4C , para proteção balística.

É objetivo deste trabalho estudar a influência da adição de alumínio (Al), silício (Si) e magnésio (Mg) no processo de sinterização (*Sintering*) do B_4C .

Pretende contribuir-se para o desenvolvimento de uma metodologia laboratorial que retifique as principais desvantagens dos métodos convencionais e permita, simultaneamente, melhorias das propriedades mecânicas e balísticas a aferir função do binómio composição-microestrutura.

Para tal selecionaram-se 9 amostras, resultantes de trabalhos de mestrado precedentes, que foram tratadas termicamente sem pressão num forno horizontal à temperatura de $1200^\circ C$ durante tempos cumulativos de 1, 4 e 7 horas, perfazendo um total de 12 horas.

Os resultados obtidos mostraram diferenças a nível estrutural, morfológico e mecânico dos 3 sistemas estudados, função do teor e do tipo de elemento adicionado ao B_4C . Dos três elementos estudados, o mais favorável parece ser o Al, apesar da formação de borato de alumínio $Al_{18}B_4O_{33}$.

Concluiu-se que a sinterização a $1200^\circ C$ durante 12 horas, não foi suficiente para a obtenção de formas cerâmicas *fully dense*, previamente sinterizadas por Síntese Mecânica (*Mechanical Alloying, MA*) e compactadas por ondas de choque geradas pela detonação de um explosivo (*ShockWave Compactation, SWC*).

Palavras-chave: [Carboneto de Boro], [Sinterização], [Síntese Mecânica], [Compactação Dinâmica], [Solução Sólida], [Metaestável].

Abstract

The present study is inserted in the development of hard and lightweight materials based on boron carbide, commonly known as B_4C , for ballistic protection.

The purpose of this work is to study the influence of the addition of aluminium (Al), silicon (Si) and magnesium (Mg) in the sintering process of B_4C and to check the stability of the solid solutions produced by Mechanical Alloying (MA), after heat treatment.

The objective is to contribute to the development of a laboratory methodology that rectifies the main disadvantages of conventional processing methods and allows, simultaneously, improvement of mechanical and ballistic properties, function of the composition-microstructure.

Therefore, 9 samples were selected, from previous Master Thesis works, and sintered in a horizontal oven at $1200^\circ C$ during cumulative periods (1, 4 and 7 hours), performing a total of 12 hours.

The experimental results obtained for the 3 systems presented some differences on the structural, morphological and mechanical properties, function of the content and type of element added to the B_4C powder. Concerning the three studied elements, Al seems to be the most advantageous on the sintering process, despite the formation of aluminium borate, $Al_{18}B_4O_{33}$.

It was concluded that heat treatment at $1200^\circ C$ for 12 hours was not enough to achieve fully dense ceramic shapes, from the materials chemically optimized by Mechanical Alloying (MA) and compacted by shock waves generated by the detonation of an explosive (Shock Wave Compaction, SWC).

Keywords [Boron Carbide], [Sintering], [Mechanical Alloying], [Shockwave Compaction], [Solid Solution], [Metastable]

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	viii
Simbologia e Siglas	ix
Simbologia.....	ix
Siglas	ix
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Métodos de processamento do carboneto de boro	6
2.1.1. Técnicas Tradicionais	8
2.1.2. Técnicas Inovadoras	12
3. Parte experimental	16
3.1. Materiais	16
3.2. Tratamento Térmico	17
3.3. Técnicas de caracterização.....	18
3.3.1. Microscopia ótica	18
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento.....	19
3.3.3. Difração de Raios-X	20
3.3.4. Ultramicroindentação	21
4. Apresentação e discussão de resultados	23
4.1. Caracterização morfológica	24
4.1.1. Sistema Singular B ₄ C	24
4.1.2. Sistemas B ₄ C-M, M = Al, Si, Mg.....	30
4.2. Caracterização Estrutural	43
4.2.1. Sistema Singular B ₄ C	43
4.2.2. Sistema B ₄ C-xAl, x= 2,5; 7; 15%at.....	45
4.2.3. Sistema B ₄ C-7Si	47
4.2.4. Sistema B ₄ C-Mg.....	48
4.3. Caracterização Mecânica	48
5. Conclusões.....	50
6. Referências Bibliográficas.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio B-C [8].....	3
Figura 2 - Banda amorfa produzida por impacto de projétil a velocidade hipercrítica (907m/s) [10].....	4
Figura 3 - Diagrama ternário B-C-Si [8]	6
Figura 4 - Fases genéricas do processo de sinterização [17].....	7
Figura 5 - Componentes chave do processo de HIP. Um material poroso é submetido a uma pressão isostática (P) atuando na sua fronteira por um gás a uma temperatura (T) durante um tempo (t). A pressão efetiva nos contactos entre partículas aumenta com o aumento de (P). [22].....	10
Figura 6 – Configurações de detonação: a) Configuração cilíndrica [4]; b) Configuração plana [3].....	15
Figura 7 – Equipamento utilizado no tratamento térmico: a) Vista geral do forno horizontal e bombas de vácuo; b) Barquinha de Al ₂ O ₃ com as 9 amostras; c) Ciclo térmico utilizado neste trabalho.....	17
Figura 8 - Equipamento de microscopia eletrónica de varrimento equipado com espectrómetro de dispersão de energia.....	20
Figura 9 - Difractómetro de Raios-X.....	21
Figura 10 – a) Equipamento de ultramicroindentação; b) Parâmetros utilizados.....	22
Figura 11 - Amostra 1, B ₄ C; a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	24
Figura 12 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 1;a) estado inicial; b) 1200°C/5h;c) 1200°C/12h.....	25
Figura 13 - Distribuição granulométrica e despectiva análise EDS das amostras 1 e 2.	26

Figura 14 - Amostra 2, B ₄ C-MA a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	28
Figura 15 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 2, B ₄ C-MA; a) estado inicial; b) 1200°C/5h; c) 1200°C/12h.....	29
Figura 16 - Variação percentual da dimensão média das amostras após 1200°C/12h	29
Figura 17 - Amostra 3, B ₄ C-7Al; a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	30
Figura 18 - Amostra 4, B ₄ C-7Si; a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	31
Figura 19 - Amostra 5, B ₄ C-7Mg; a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	31
Figura 20 - Distribuição granulométrica e morfologia inicial dos pós de B ₄ C e Si...	32
Figura 21 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 3, B ₄ C-7Al;.....	33
Figura 22 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 4, B ₄ C-7Si;.....	34
Figura 23 - Redução de fissuras na amostra 5: a) 1200°C/5 hora; b) 1200°C/12 horas.	34
Figura 24 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 5, B ₄ C-7Mg;	35
Figura 25 - Amostra 6, B ₄ C-2,5Al: a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	36
Figura 26 - Amostra 7, B ₄ C-15Al: a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h	36
Figura 27 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 6, B ₄ C-2,5Al: a) estado inicial;.....	38
Figura 28 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 7, B ₄ C-15Al: a) estado inicial;.....	39
Figura 29 – Fissura presente na amostra 7, B ₄ C-15Al: a) zona escura em que não se verifica alteração da composição química; b) detalhe da fissura; c) zona clara rica em alumínio.	39

Figura 30 - Amostra 8. B ₄ C-7Al: a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	40
Figura 31 - Amostra 9. B ₄ C-7Si: a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	41
Figura 32 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 8, B ₄ C-7Al: a) estado inicial;.....	41
Figura 33 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 9, B ₄ C-7Si: a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.....	42
Figura 34 - Evolução estrutural em função do tempo de tratamento térmico,	44
Figura 36 - Evolução estrutural em função do tempo de tratamento térmico:	46
Figura 35 - Reações termodinâmicas para o sistema ternário Al-B-C entre 800 e 1400°C [37].....	46
Figura 37 - Evolução estrutural da a) amostra 4 e b) amostra 9	47
Figura 38 –a) Evolução estrutural da amostra 5, B ₄ C-7Mg; b) Diagrama ternário B-C-Mg (corte isotérmico a 727°C) [39]	48
Figura 39 - Evolução da dureza das amostras após tratamento térmico a 1200°C.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Variação da densidade obtida na sinterização com aditivos. Tamanho da partícula: 0,5 µm. [23]	11
Tabela 2 - Condições de processamento por Síntese Mecânica [3, 4, 31]	16
Tabela 3 -- Condições de processamento por Compactação Dinâmica [3, 4].....	16
Tabela 4 - Parâmetros dos tratamentos térmicos.	18
Tabela 5 – Características dos provetes submetidos a tratamento térmico de 1200°C/12h [3, 4, 31].	23

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

D – Velocidade de Detonação

T – Temperatura

T_f – Temperatura de fusão

P – Carga máxima de indentação

h – Profundidade de Indentação

ρ – Densidade

rpm – Rotações por Minuto

Siglas

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*,

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

HEL – *Hugoniot Elastic Limit*

HIP – *Hot Isostatic Pressing*

HP – *Hot Pressing*

ICDD – *International Center for Diffraction Data*

IPN – Instituto Pedro Nunes

LEDAP - Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio

MA – *Mechanical Alloying*

MEOV – Micro Esferas Ocas de Vidro

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SPS – *Spark Plasma Sintering*

SWC – *Shock Wave Compaction*

TMD – *Theoretical Maximum Density*

XRD – *X-Ray Diffraction*

1. INTRODUÇÃO

O carboneto de boro (B_4C) é considerado o material ideal na área da blindagem balística, nomeadamente em coletes à prova de bala devido às suas excelentes propriedades mecânicas associadas a uma baixa densidade (inferior à do Al). Contudo, o seu processamento é bastante dispendioso e difícil, exigindo industrialmente temperaturas/pressões muito elevadas e ainda a utilização de aditivos. De referir que baixos rendimentos de sinterização conduzem a materiais porosos, que fraturam mais facilmente, pondo em risco a sobrevivência de qualquer soldado.

Desde a invenção das primeiras armas desenvolvem-se, paralelamente, formas de proteção contra elas. Com a vertiginosa evolução sofrida pelas tecnologias de armamento militar, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais e métodos que permitam acompanhar eficazmente as ameaças que todos os dias vão surgindo. Neste âmbito, ganham elevada importância os cerâmicos duros como o carboneto de boro (B_4C) ou a alumina (Al_2O_3) que, devido à sua elevada dureza, baixa densidade e altos limites elásticos de Hugoniot, se tornam materiais chave em proteção balística.

O B_4C , inserido no grupo dos materiais duros não metálicos, apresenta excelentes propriedades mecânicas que fariam prever que este fosse um dos materiais mais apropriados ao uso em proteção balística. De facto, o comportamento deste é satisfatório na gama de velocidades de projéteis mais comum em armamento ligeiro. Contudo, a evolução do armamento militar leva a um aumento significativo na velocidade atingida pelos projéteis. Verificou-se que para velocidades a partir dos 850m/s, dá-se uma mudança importante nos mecanismos de fragmentação. Este fenómeno foi atribuído a uma amorfização da estrutura do B_4C , provocada pelo impacto [1].

Os métodos convencionais de processamento do carboneto de boro para material balístico apresentam dois principais problemas: o elevado custo de produção devido às extremas condições de pressão e temperatura requeridos pelo processo de sinterização ($2100^\circ C < T < 2200^\circ C$; $30 \text{ MPa} < P < 40 \text{ MPa}$) [2], e o facto, referido anteriormente, de o material falhar para velocidades mais elevadas dos projéteis.

Com o objetivo de colmatar estas falhas, encontra-se em curso, no DEM, uma investigação que passa pela dopagem do B_4C com materiais metálicos (Al, Si e Mg)

recorrendo à síntese mecânica, de forma a obter soluções metastáveis. Seguidamente, como método alternativo de processamento, o material é sujeito a compactação dinâmica, realizada no LEDAP. Estas técnicas foram já otimizadas por alunos do DEM em trabalhos anteriores [3, 4].

O objetivo do estudo que se segue consiste na análise comparativa dos efeitos do tratamento térmico nas amostras já compactadas, no que concerne a:

- Caracterização morfológica (fendas, inclusões, estado de agregação, etc.);
- Caracterização estrutural (aparecimento de novas fases)
- Caracterização mecânica (medição da dureza)

Este trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos, entre eles a presente introdução. O segundo capítulo faz uma revisão bibliográfica relevante, nomeadamente no que toca aos métodos de processamento do B_4C , quer sejam tradicionais, quer sejam inovadores. O terceiro capítulo comporta a descrição de materiais e técnicas utilizadas nos tratamentos térmicos realizados ao longo deste trabalho. Faz, ainda, referência às técnicas de caracterização usadas no decorrer do estudo. O quarto capítulo pretende apresentar e comentar os resultados obtidos, dos quais retiramos as conclusões apresentadas no Cap. 5. O sexto capítulo enumera a bibliografia consultada no decorrer deste estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar de descoberto em 1858, apenas na década de 1930 a fórmula estequiométrica do carboneto de boro foi descoberta por R. Ridgeway. Após o ano de 1950 foram realizados diversos estudos centrados na sua estrutura e propriedades [2]. Só posteriormente este começou a ser utilizado como meio de proteção balística, sendo introduzido em 1967 em assentos e coletes nos helicópteros que atuavam na guerra do Vietname [5]. A sua elevada dureza (>30 GPa) e alto limite elástico de Hugoniot (~ 17 GPa), associados à sua leveza ($\rho = 2,52$ g/cm³ [2]) fazem deste um dos materiais por excelência utilizado em proteções à prova de bala [1].

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 (direção [111]). Este facto está relacionado com a quantidade em C presente na rede cristalina, já que o carboneto de boro é uma solução sólida, como se pode observar no diagrama de fases na Figura 1.

No domínio alargado de ~ 8 até $\sim 20\%$ at.C, o carboneto de boro existe como composto de fase única estável [6], já que o B e o C são isótopos facilitando a mútua substituição. A estrutura mais estável é a romboédrica com uma estequiometria de $B_{13}C_2$, $B_{12}C_3$ ou B_4C , e ainda outras fases com estequiometria aproximada à $B_{12}C_3$. Apesar da variação de composição química, este composto é vulgarmente designado por B_4C . Existem ainda outras fases B-C que, por serem metaestáveis, não são referidas nos diagramas de fases. São elas o $B_{50}C_2$, $B_{50}C$, $B_{48}C_3$, $B_{51}C$ e o $B_{49}C_3$ com estrutura tetragonal e o B_8C que tem uma estrutura ortorrômbica. [7].

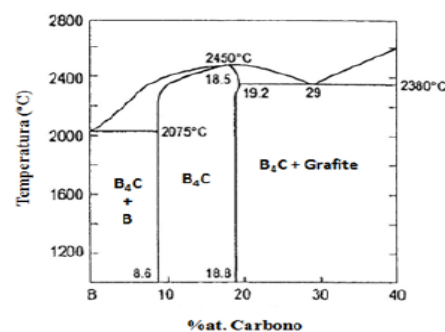


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio B-C [8].

Uma das configurações mais conhecida para o carboneto de boro é a $B_{12}(CCC)$, assumindo os átomos de boro as posições nos vértices dos icosaedros e os átomos de carbono as da cadeia central, permitindo então que a estequiometria do $B_{12}C_3$ resulte. Porém, a maioria das publicações referentes a esta temática aponta, para a existência de diferentes politipos de B_4C , diferindo na posição dos átomos de boro e de carbono nos icosaedros e na cadeia central, resultando inúmeras configurações atômicas pela combinação dos dois tipos de icosaedros (B_{12} ou $B_{11}C$) com diferentes arranjos na cadeia central, do tipo: CCC, CBC, CCB, BCB e BBC.

Ainda que as suas propriedades indiquem que o B_4C é um dos materiais mais eficazes para a utilização em proteção balística, sabe-se que o material não é capaz de deter eficazmente projéteis com velocidade superior a 850 m/s. De facto, verifica-se uma perda de resistência para pressões acima do limite elástico de Hugoniot (HEL) que é quase catastrófica para valores de pressões de ~ 40 GPa [9]. No estudo publicado na revista *Science* em Março de 2003, Chen *et al.* [10] atribuem a falha ao impacto balístico à formação de bandas intragranulares amorfas com 2-3 nm de espessura e 100-200 nm de comprimento, como se pode observar por microscopia eletrónica de transmissão na Figura 2.

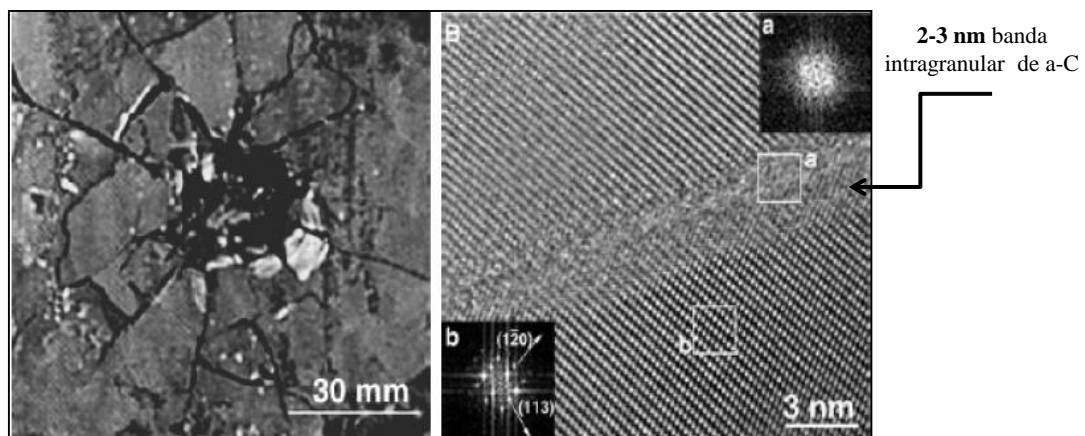


Figura 2 - Banda amorfa produzida por impacto de projétil a velocidade hipercrítica (907m/s) [10]

De acordo com o alguns autores [6], a fratura frágil do B_4C ocorre preferencialmente na presença do politipo $B_{12}(CCC)$, suportando apenas pressões na ordem dos 6 - 7 GPa. Assim, concluiu-se que a instabilidade do material nestas condições não se deve a uma propriedade intrínseca ao próprio material mas sim à transformação das bandas nanométricas de carbono amorfo e dos icosaedros de boro no $B_{12}(CCC)$. Os autores

sugerem, ainda, a introdução de pequenas quantidades de Si de forma a incrementar as propriedades mecânicas do material [6, 11]. A seleção destes valores assenta em estudos desenvolvidos por Fanchini et al [11] que sugerem a redução do polítipo minoritário $B_{12}(CCC)$ na estrutura romboédrica do B_4C (responsável pela perda de propriedades balísticas), pela incorporação de 7%at.Si. Em 2006, estes autores [11] propuseram, através de cálculos termodinâmicos, que dopando B_4C com Si, este viria a substituir um dos três átomos de carbono da cadeia central, evitando a formação de cadeias do tipo CCC. Estes autores defendiam também que o Si era um excelente candidato e que devido ao seu tamanho este viria a substituir os átomos de C da cadeia central por apenas dois átomos, isto é, Si-Si. O estudo revelou que, para valores de silício entre 2 e 7%at, a substituição de carbono por Si seria ideal, através da supressão das cadeias do tipo CCC. Contudo, em equilíbrio, a solubilidade do Si numa estrutura de fase única é extremamente baixa, sendo que o máximo de solubilidade é apenas de 2,5%at. Si como aliás elucida a Figura 3.

A cadeia central é o sítio preferencial para acomodar, também, átomos grandes, tais como, alumínio (Al), fósforo (P), arsénio (As) e oxigénio (O), formando soluções sólidas, todavia ao conhecimento do autor, só foi possível encontrar na literatura um trabalho relativo à dopagem de B_4C com Al [12]. R. Schmechel *et al* prevêem a existência de cadeias atómicas 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 deverão estar organizadas na perpendicular ao eixo c. Estes resultados confirmam a estrutura destes compostos ternários como proposto por Neidhard *et al.* [13]. 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 alumínio substituem átomos de boro na cadeia principal [12]. No entanto, para que tal acontecesse seria de esperar que a distorção induzida pelo Al na cadeia central fosse mais evidente do que a observada nos trabalhos desenvolvidos anteriormente [3, 4]. Assim não é possível afirmar que os elementos de adição se encontram na cadeia central.

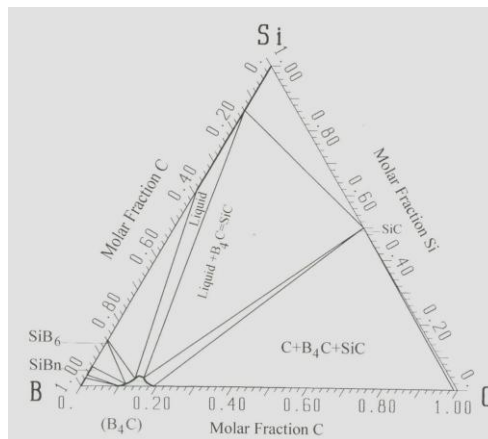


Figura 3 - Diagrama ternário B-C-Si [8]

2.1. Métodos de processamento do carboneto de boro

Tratando-se de um dos materiais mais duros conhecido pelo homem, a sua maquinação torna-se extremamente difícil, só se podendo realizar utilizando diamante ou nitreto de boro cúbico.

As fortes ligações covalentes, bem como extrema sensibilidade a fatores ambientais, como a atmosfera de sinterização, contaminantes, gradientes de temperatura, etc. [8] tornam difícil a sinterização do B_4C . Contudo, amostras quase totalmente densificadas (~100% TMD) foram obtidas por prensagem a quente (HP) [14].

Genericamente, a sinterização de cerâmicos pode definir-se como um processo que consiste na consolidação de um pó ou material poroso, com ou sem aplicação de pressões exteriores, por aquecimento do material “em verde”, a temperaturas elevadas, promovendo a difusão de material entre partículas adjacentes tendendo para um estado de compacidade máxima, ou seja para um estado de porosidade nula. Podem-se considerar três estágios durante a sinterização (Figura 4):

Estágio inicial – Um dos parâmetros determinantes neste estágio é o tamanho das partículas de pó. A dimensão das partículas permite alterar o fluxo de massa interpartículas. Está demonstrado [15] que partículas finas de pó favorecem o mecanismo de difusão superficial e conseqüentemente a sinterização. A morfologia dos poros é aberta e interligada, embora irregular.

Estágio intermédio - É o mais importante em termos de definição do processo. Este segundo estágio é caracterizado pela densificação. A morfologia dos poros torna-se mais regular, permanecendo estes interligados até ao estágio final.

Estágio final – Este estágio é um processo lento no qual os poros esféricos e isolados são eliminados por mecanismos de difusão volúmica. A eliminação da porosidade durante o estágio final depende da densidade dos poros, raio dos poros, difusividade volúmica, tamanho de grão e efeitos de tensões [16].

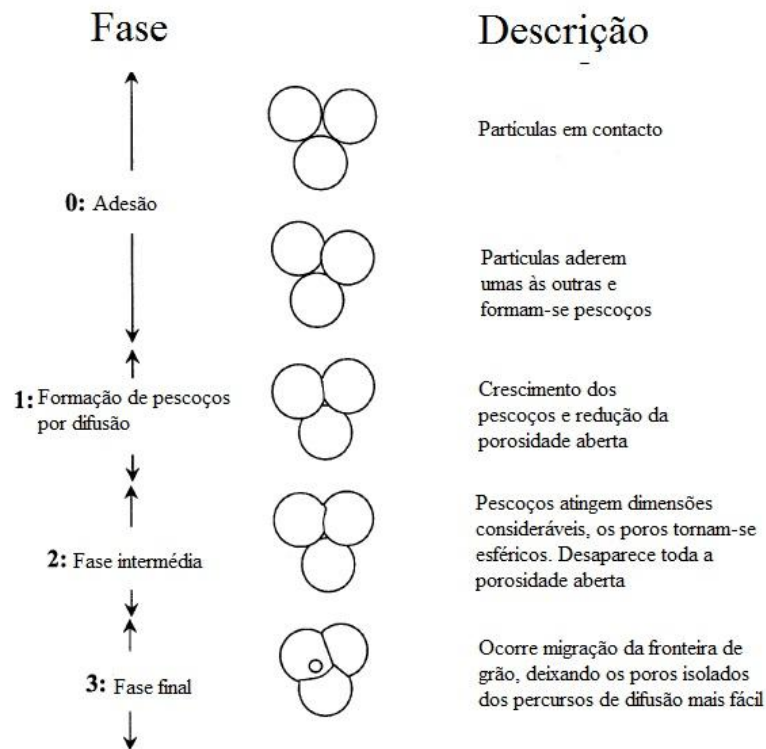


Figura 4 - Fases genéricas do processo de sinterização [17]

Este processo permite, então, passar de um aglomerado de partículas de um certo material que não apresenta propriedades mecânicas consideráveis para peça maciça, reproduzível e de baixa porosidade, conferindo-lhe as propriedades mecânicas de um sólido [18].

O fenómeno que dá origem ao processo de sinterização é a redução da área de superfície e, conseqüentemente, da energia superficial de um pó ou material poroso que, no caso de pós finos pode atingir valores bastante elevados. Também as fronteiras de grão são zonas de elevada energia quando comparadas com um único cristal. Quando é fornecido calor, iniciam-se os processos nos quais o material tende para o seu estado de menor energia. Num material cristalino, este estado corresponde a um cristal único, não contendo

qualquer defeito. De um ponto de vista termodinâmico, o primeiro passo para a sinterização é, então, a redução da porosidade aberta do sistema [17].

A energia de ativação da difusão nas superfícies tende a ser reduzida, sendo superior nas fronteiras de grão e ainda mais elevada dentro da malha. Assim, para temperaturas mais reduzidas predomina a difusão em superfície. Com o aumento da temperatura predomina o mecanismo de difusão em fronteira de grão e, a temperaturas ainda mais altas, a difusão em volume [17].

A temperatura à qual ocorrem os processos que dão origem à sinterização encontra-se entre $0,5T_f$ e $0,8T_f$, do valor da temperatura de fusão do material (T_f) [18].

Algumas das técnicas de sinterização utilizadas no processamento de pós de B_4C são apresentadas neste trabalho agrupadas em dois conjuntos, isto é, como técnicas tradicionais e técnicas inovadoras. Inovadoras no sentido em que são mais recentes e, aparentemente, são assistidas por efeitos não contemplados nas técnicas tradicionais. Como técnicas tradicionais, podem citar-se a sinterização com auxílio de pressão, que é a mais utilizada industrialmente e em investigação laboratorial e a sinterização sem pressão (com ou sem aditivos). Como exemplos de técnicas aqui consideradas como inovadoras, podem aludir-se a sinterização por microondas, a sinterização por plasma e a ainda a compactação dinâmica.

2.1.1. Técnicas Tradicionais

2.1.1.1. Prensagem a Quente

A Prensagem a Quente (do inglês *Hot Pressing*, HP) é utilizada no processamento de pós duros e frágeis e baseia-se na aplicação simultânea de pressão e temperatura, provocando, assim, a compactação e sinterização do material. O pó é colocado numa matriz e é pressionado enquanto é aquecido, normalmente, por indução eletromagnética ou em fornos.

A prensagem a quente do B_4C (20% at. C) realiza-se em vácuo ou atmosfera inerte, a fim de evitar contaminações. A sua eficácia depende de alguns requisitos que devem ser satisfeitos, nomeadamente [2]: i) pós finos e puros ($< 2 \mu m$), ii) altas temperaturas ($2100^\circ C < T < 2200^\circ C$), iii) pressões entre 30 - 40 MPa e ainda iv) 15 a 45 minutos de prensagem em matriz de grafite.

A densificação por sinterização atribuída a este processo resulta de três mecanismos [2]:

- Rearranjo de partículas. Porosidade mantém-se constante;
- Deformação plástica que leva a diminuição de porosidade aberta;
- Diminuição de porosidade fechada por eliminação de poros (difusão).

Embora este método produza materiais com densidades bastante elevadas, tem também algumas limitações. A HP apenas permite a densificação de geometrias simples e as elevadas pressões e temperaturas, necessárias ao processo, elevam exageradamente o custo deste. Assim, a sinterização do B₄C por HP é normalmente obtida pela adição de outros elementos. Tal permite reduzir quer a temperatura quer a pressão necessárias ao processamento do pó. De facto, Vasilos e Dutta [19] obtiveram, através de HP, provetes de B₄C com até 98% TMD, a 1750°C e 0,167 MPa, adicionando entre 0,01 e 0,05% pd de silicato de sódio, nitrato de magnésio e óxido de ferro [19].

Outros aditivos, como Al, Al₂O₃, TiO₂ e AlF₃ reduzem a temperatura de sinterização. Segundo Zhang *et al.* [20], foram obtidos materiais dopados de Al₂O₃ totalmente densificados através de HP a 2000°C com tamanho de grão acima de 5µm. Embora facilitem o processo de compactação, a adição de materiais pode levar à formação de fases na fronteira de grão que levam à deterioração das propriedades mecânicas do produto [21].

2.1.1.2. Prensagem Isostática a Quente

Em alternativa à Prensagem a Quente surge a Prensagem Isostática a Quente (do inglês *Hot Isostatic Pressing, HIP*). Neste processo utiliza-se um gás inerte (normalmente Árgon, para evitar contaminação) para transmitir pressão ao material a compactar. O material é envolto numa cápsula metálica de forma a evitar que o gás se infiltre nas porosidades do material, impedindo o contacto entre partículas [22].

Comparativamente ao HP, o HIP demonstra ser uma alternativa mais viável. As elevadas pressões atingidas (100 – 200 MPa), e temperaturas que podem ultrapassar os 2000°C, são aplicadas uniforme e perpendicularmente em todas as superfícies do corpo [22]. O processo é eficaz na eliminação ou redução de poros na maioria dos materiais. Os cerâmicos podem, assim, ser eficazmente compactados a temperaturas mais baixas do que

no processo anterior ($\sim 1700^\circ\text{C}$). Na Figura 5 encontra-se esquematizada a ação do HIP num material poroso, como por exemplo um pó cerâmico.

O processamento de B_4C por HIP torna-se especialmente complicado devido à ocorrência de reações químicas entre o B_4C e o material que forma o invólucro. Contudo, foram obtidas amostras de B_4C , sem aditivos, com altas densidades em provetes sinterizados por HIP, com encapsulamento de vidro, a 1700°C [2]. O problema da contaminação pelo invólucro pode ser ultrapassado sinterizando o B_4C na presença de C, B ou N em excesso (1200 a 1750°C , 30 a 70 MPa) utilizando cápsulas de Ti ou Zr, evitando assim a difusão de grafite [2].

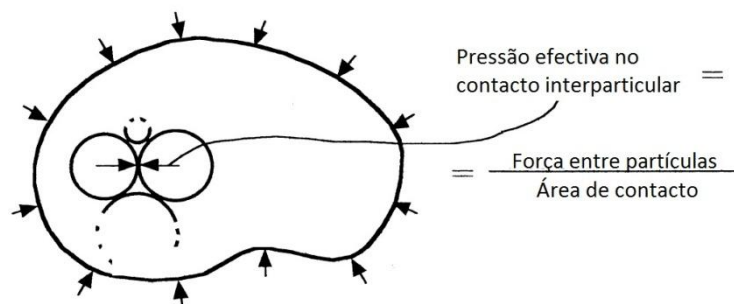


Figura 5 - Componentes chave do processo de HIP. Um material poroso é submetido a uma pressão isostática (P) atuando na sua fronteira por um gás a uma temperatura (T) durante um tempo (t). A pressão efetiva nos contactos entre partículas aumenta com o aumento de (P). [22]

Aplicando o HIP ao B_4C dopado com 1 a 3% pd. C, pré-sinterizado sem pressão ($d=93-97\%$ [2]), aplicando 200 MPa de pressão a uma atmosfera de Árgon a 2000°C , durante duas horas sem encapsulamento, foram obtidas densidades superiores a 99% TMD, resultando num aumento da resistência à fratura, módulo de elasticidade e resistência à abrasão. Imagens obtidas por SEM indicam fratura 100% intragranular [2].

Assim, o processo de HIP apresenta claras vantagens relativamente ao HP, nomeadamente as altas densidades obtidas, recorrendo a menores temperaturas de sinterização, e o facto de poder produzir peças com geometria quase final. Contudo, este continua a ser dispendioso em termos energéticos, uma vez que são necessárias altas pressões e temperaturas para a sinterização eficaz do carboneto de boro.

2.1.1.3. Sinterização sem pressão

O processo de sinterização sem pressão (do inglês *Pressureless Sintering*) consiste, como o nome indica, na sinterização de um pó, pré-compactado, através de altas temperaturas (dependendo do material) e sem a aplicação de pressão.

Segundo alguns autores [2], as condições necessárias para uma sinterização bem sucedida são: i) tamanho de grão inferior a 3 μm (torna-se impossível a sinterização de pós com tamanho de grão superior a 8 μm) e ii) temperaturas elevadas de 2250 a 2280°C, próximas do ponto de fusão do B_4C ($T_f = 2450^\circ\text{C}$).

Roy *et al.* [23] realizaram estudos na sinterização de pós de B_4C recorrendo a este processo, com e sem aditivos, obtendo resultados conclusivos. Os pós, pré compactados a 280 MPa formando provetes com 10 mm de diâmetro e 10 mm de espessura e com densidade em verde de ~65% TMD. Foram sinterizados na gama de temperatura compreendida entre 2225 e 2375°C sob vácuo, durante 60 min.

As amostras sinterizadas entre 2225 e 2275°C atingiram densidades próximas dos 80% TMD. Nesta gama de temperaturas, mesmo partículas com tamanho de grão de 0,5 μm apenas atingiram 81% TMD. Com o aumento de temperatura para 2300-2325°C atingiram-se densidades de 85 a 88% TMD, enquanto que a 2375°C obtiveram, das amostras com tamanho de grão 2 μm e menos de 1 μm , respetivamente, 87% e >90% TMD [23].

Tal como em outras técnicas, também na sinterização sem pressão se podem utilizar aditivos. A adição de outros componentes, nomeadamente 1-3% pd de C resulta em ~91% TMD quando sinterizado a 2325°C. Já o TiB_2 provoca uma diminuição da densidade quando misturado a 5% pd, mesmo quando sinterizado a 2375°C. O ZrO_2 revelou-se o aditivo mais eficaz resultando em 93% TMD com uma temperatura de sinterização de 2275°C [23]. A Tabela 1 resume a variação das densidades obtidas por Roy *et al.* para cada aditivo. Xu *et al.* [24] obtiveram amostras com até 94,9% TMD, através deste método, de B_4C com adição de 5% pd. de Al e/ou Si.

Tabela 1 - Variação da densidade obtida na sinterização com aditivos. Tamanho da partícula: 0,5 μm . [23]

Serial no.	Sintering additive	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Density (% ρ_{th})
1	1 wt% C	2325	91
2	3 wt% C	2325	90
3	5 wt% TiB_2	2375	82
4	5 wt% ZrO_2	2275	93

2.1.2. Técnicas Inovadoras

2.1.2.1. Sinterização por Microondas

O processo de Sinterização por Microondas (do inglês *Microwave Sintering*) tem vindo a ser desenvolvido nos últimos anos e apresenta claras vantagens relativamente aos processos mais convencionais.

A radiação microondas é uma forma de radiação eletromagnética com frequências compreendidas entre 300 MHz e 300 GHz. O material sobre o qual incide a radiação microondas absorve esta energia e transforma-a em calor. Contrariamente ao que acontece com outros processos, em que o calor é transmitido por condução, convecção e/ou radiação, o aquecimento por microondas é volumetricamente uniforme. As características de cada material afetam o modo como este absorve e transforma a energia recebida em calor [25, 26].

A sinterização por microondas oferece vantagens ao produzir uma melhor difusão, menor consumo de energia, menor tempo de aquecimento e, conseqüentemente, menores tempos de sinterização, o que representa menores custos de processamento. Produz também melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais [25].

Num estudo realizado por Goldstein *et al.* [27] conseguiu obter-se temperaturas entre 1900°C e 2000°C durante 5 a 10 min numa amostra de carboneto de boro com radiação de microondas de 2,45 GHz. Contudo, ocorreu decomposição parcial do material libertando partículas finas de carbono que resultaram na formação de arco elétrico, comprometendo o processo. As densidades obtidas não ultrapassaram os 80% TMD. Dopando o B₄C com Al (Al ≥ 15%) atingiram-se temperaturas de cerca de 1850°C. As reações químicas que ocorrem durante este período de tempo (5 – 10min) dependem da quantidade de Al introduzida no carboneto de boro. Verificou-se que ao ocorrerem estas reações, além de reduzirem a oxidação do B₄C, os seus produtos preenchem os espaços vazios entre as partículas deste, resultando em maiores densidades finais [27].

Já Thévenot [2] refere estudos melhor sucedidos, onde se obteve sinterização até 95% TMD de carboneto de boro sem aditivos, em menos de 12 minutos e a uma temperatura de 2000°C, recorrendo a uma radiação de microondas de 2,45 GHz. Daí resultou um tamanho de grão médio de 20 µm e a presença de microfissuras. Deste processo resultou um consumo energético cerca de 18% menor, relativamente ao HP com aquecimento por indução.

2.1.2.2. Sinterização por Plasma

Nos últimos anos, a Sinterização por Plasma (do inglês *Spark Plasma Sintering, SPS*) tem vindo a ganhar importância no processamento de materiais de difícil sinterização, como é o caso do carboneto de boro [28].

Trata-se de um processo de sinterização a alta pressão que utiliza uma corrente elétrica DC para aumentar a temperatura do pó, criando plasma nos espaços vazios entre as partículas. A formação do plasma aquando das fases iniciais do SPS acelera a formação de pescoços e a difusão térmica, tendo também um efeito de ativação e limpeza da superfície das partículas, na qual há formação de óxidos que podem dificultar a sinterização [28].

O estudo realizado por Kim *et al.* [28] produziu resultados conclusivos na obtenção de B₄C totalmente densificado, sem aditivos, através de SPS, testando ainda o efeito de um pré-aquecimento com o objetivo de remover o óxido de boro que se forma nas superfícies, inibindo a sinterização. As amostras com 15 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foram compactadas a 40 MPa num molde de grafite. Após um pré-aquecimento a 1300°C/1h, foram sujeitos a temperaturas mais elevadas (1800 e 2000°C) em vácuo, durante um curto período de tempo. O pré-aquecimento revelou-se bastante eficaz ao aumentar a velocidade de densificação e promover um aumento significativo na densidade final obtida, para os mesmos valores de temperatura (99% TMD a 1950°C). Este método produz ainda uma redução acentuada no crescimento do grão, verificando-se a maior diferença aos 2000°C, produzindo ainda uma microestrutura mais fina e homogénea. As propriedades mecânicas como a dureza, a resistência à flexão e a resistência à fratura são melhoradas (particularmente a última, obtendo aumentos na ordem dos 30%) [28].

Assim, o SPS revela-se um processo capaz de produzir amostras de B₄C com altas densidades a uma menor temperatura, e em menos tempo, que os métodos tradicionais. Conclui-se ainda a importância do pré-aquecimento que, ao remover o óxido de boro presente na superfície das partículas, inibe o crescimento do grão, acelerando a difusão em volume e em superfície, e promove o contacto entre partículas, resultando em maiores densidades e propriedades mecânicas melhoradas [23].

2.1.2.3. Compactação Dinâmica

Apesar da Compactação por Ondas de Choque geradas pela Detonação de um Explosivo (do inglês *Shock Wave Compaction, SWC*) ser conhecido há mais de 50 anos, só mais recentemente se tornou atrativo no processamento de materiais emergentes, incluindo

os cerâmicos duros e materiais nanocristalinos e nanoestruturados. O mecanismo de compactação inerente à compactação dinâmica é o avanço de uma onda de choque produzida pela detonação de um explosivo [29, 30].

A duração da ação da onda de choque é muito curta (entre 10 e 100 ns [4]). Contudo, as grandes pressões (até 1000 GPa [30]) e velocidades atingidas pelas partículas são suficientes para causar alterações significativas ao material.

A onda de choque é transmitida ao pó pelo invólucro metálico sem que esta influencie o processo de densificação. A espessura das paredes e o diâmetro do tubo devem ser tomadas em conta no cálculo da energia necessária à sua deformação.

E. Carton [30] obteve provetes com 97% TMD de B_4C dopado com 17% pd Ti através de compactação dinâmica. A alta densidade final foi atribuída ao facto de o Ti ter preenchido os espaços vazios entre as partículas de B_4C . Tal foi comprovado através de micrografias obtidas por *SEM* de uma secção do provete. Contudo, a análise por difração de raios-X mostrou o aparecimento de fases novas após detonação, correspondentes ao boreto de titânio, TiB_2 e carboneto de titânio, TiC . A reação $B_4C - Ti$ é extremamente exotérmica, dando origem a altos gradientes térmicos que contribuem para a criação de defeitos nas amostras.

Nos estudos realizados no DEM por Rita Costa [4] e João Frade [3] foram obtidos, por compactação dinâmica, provetes de três sistemas distintos: B_4C-7Al , B_4C-7Si e B_4C-7Mg . As detonações realizadas no âmbito destes estudos foram feitas recorrendo a duas configurações distintas: configuração cilíndrica [4] e configuração plana [3] (Figura 6).

A principal diferença entre as duas configurações reside na direção da compactação. Enquanto na configuração cilíndrica a onda de choque promove a compactação na direção radial do provete metálico, a configuração plana promove uma compactação axial. Ambos os autores [3, 4] referem que a estrutura romboédrica do B_4C é mantida após SWC e não se verifica segregação de novas fases previstas nos diagramas de equilíbrio, apesar de se detetar contaminação por Fe. Da configuração cilíndrica [4] resultaram provetes com dureza e módulo de Young não homogêneos, verificando-se que estes valores eram menores no centro do que na periferia do provete. Este fenómeno é atenuado com a diminuição da velocidade de detonação. Nos ensaios realizados recorrendo à configuração plana [3] verificou-se que utilizando uma emulsão explosiva com 10% de

MEOV se obtinham amostras sem defeitos aparentes, contudo com relativa baixa densidade. A redução da quantidade de MEOV para 5% resultou no aparecimento de diversas fissuras e fragmentação dos provetes.

Em oposição às altas densidades obtidas por E. Carton [30], os provetes obtidos no DEM pela configuração plana [3] atingiram densidades máximas de apenas 83% TMD, dependendo dos agentes dopantes e dos parâmetros de detonação utilizados.

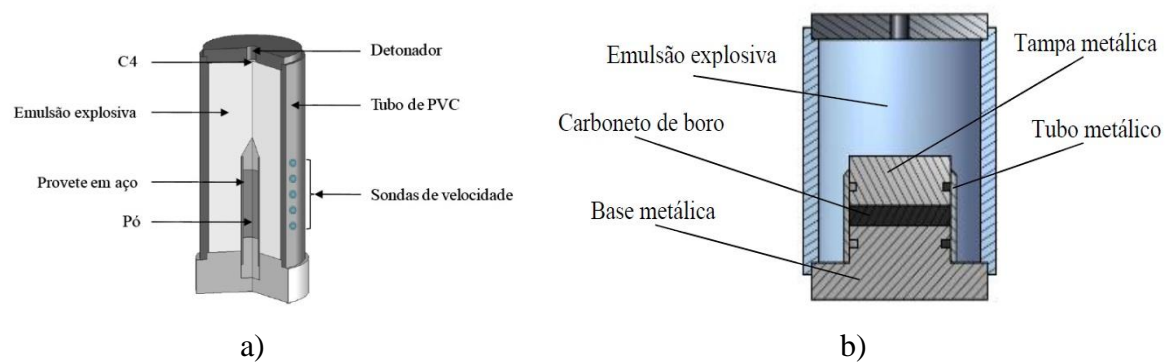


Figura 6 – Configurações de detonação: a) Configuração cilíndrica [4]; b) Configuração plana [3]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

O trabalho experimental recaiu sobre 3 sistemas: B₄C-Al, B₄C-Si e B₄C-Mg.

Como foi mencionado anteriormente, os materiais sintetizados e pré-compactados já haviam sido caracterizados no âmbito de trabalhos anteriores [3, 4, 31]. Assim, optou-se por compilar as principais condições utilizadas nas técnicas de MA e SWC que se apresentam nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Condições de processamento por Síntese Mecânica [3, 4, 31]

Nº amostra neste estudo	Sistema	m _{B₄C} [g]	m _M [g]	Velocidade [rpm]	Razão esferas/material	Tempo de síntese [h]	Tempo de Pausa [min]	Paragens [h]
1	B ₄ C	-	-	-	-	-	-	-
2	B ₄ C-MA	21	-	300	15/1	15	15-10	5/10/15
3	B ₄ C-7Al	20,255	0,745			49	15-10	1/3/7/13/25/49
4	B ₄ C-7Si	20,327	0,673			49	15-10	1/3/7/13/25/49
5	B ₄ C-7Mg	20,226	0,774			73	15-10	1/3/7/13/25/49/73
6	B ₄ C-2,5Al	20,741	0,259			15	15-10	5/10/15
7	B ₄ C-15Al	19,334	1,666			15	15-10	5/10/15
8	B ₄ C-7Al	29,419	1,121			72	15-10	24/48/72
9	B ₄ C-7Si	29,376	1,124			72	15-10	24/48/72

Tabela 3 -- Condições de processamento por Compactação Dinâmica [3, 4]

Nº amostra neste estudo	Configuração	Material			Emulsão explosiva			
		Sistema	ρ Verde [%TMD]	m total [g]	m [g]	MEOV [%]	ρ [g/cm ³]	D [km/s]
1	Cilíndrica	B ₄ C	56	6,05	475	5	1,067	4,39
2		B ₄ C MA	55	5,93	450	10	0,894	-
3		B ₄ C-7Al	55	5,97	475	5	1,054	5,26
4		B ₄ C-7Si	66	7,05	475	5	1,089	5,26
5		B ₄ C-7Mg	51	5,59	332,5	5	1,054	5,26
6		B ₄ C-2,5Al	61	6,55	475	5	1,074	-
7		B ₄ C-15Al	62	6,67	475	5	1,067	-
8	Plana	B ₄ C-7Al	65	23,7	335	5	1,045	-
9		B ₄ C-7Si	65	23,7	335	5	0,924	-

Como se pode concluir da análise da Tabela 2, foram selecionados três teores em Al (amostras 3/8, 6 e 7), um teor em Si (amostras 4 e 9) e um em Mg (amostra 5). De salientar que as amostras 3 e 8, embora possuam a mesma composição inicial, 7% Al, o processo de compactação foi distinto; enquanto a amostra 3 foi obtida por recurso à configuração cilíndrica, o provete 8 foi conseguido através da configuração plana. O mesmo se passa relativamente as amostras 4 e 9, obtidas por configuração cilíndrica e plana, respetivamente, de uma mistura inicial contendo 7%at. Si.

Como amostras de referência, foram também sinterizadas neste trabalho aquelas contendo apenas o material cerâmico, B_4C ; pó comercial (amostra 1) e após otimização por *MA* (amostra 2).

Assim, neste estudo foi utilizado um total de 9 amostras.

3.2. Tratamento Térmico

As amostras aditivadas quimicamente por *MA* e compactadas por detonação, foram sujeitas a tratamento térmico em forno de vácuo horizontal da marca Adamel-Lhomargy, tipo CT5HT (Figura 7 a)), com o intuito de comparar as dimensões, a estrutura e as propriedades mecânicas antes e depois da sinterização.

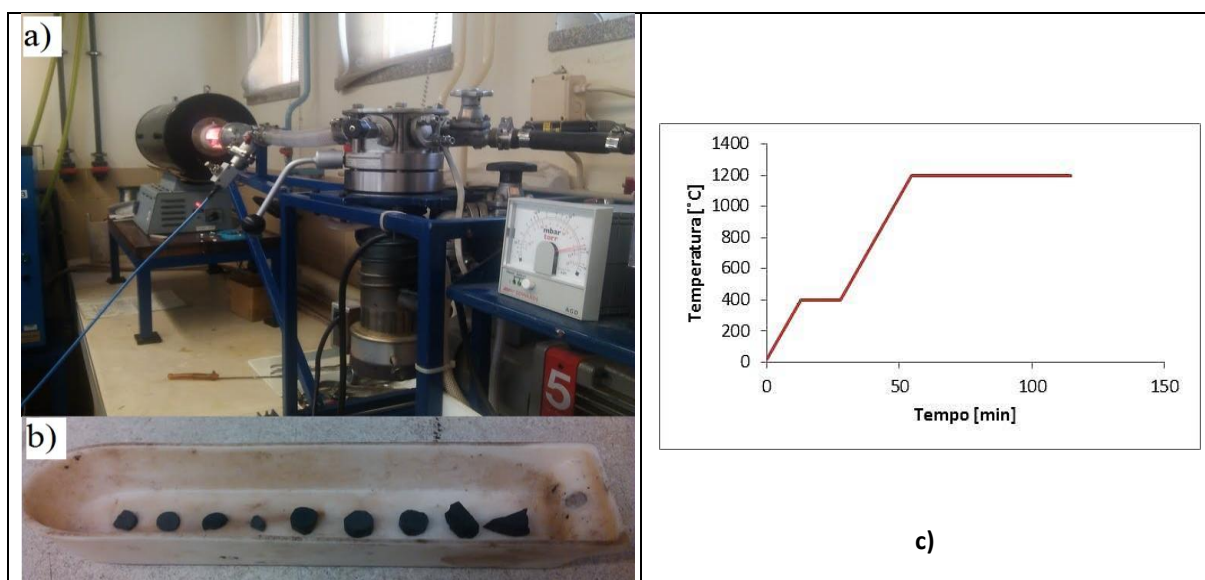


Figura 7 – Equipamento utilizado no tratamento térmico: a) Vista geral do forno horizontal e bombas de vácuo; b) Barquinha de Al_2O_3 com as 9 amostras; c) Ciclo térmico utilizado neste trabalho.

Este equipamento é constituído por um forno, por uma bomba rotativa e por uma bomba difusora, auxiliado por uma estrutura móvel que facilita a inserção das amostras no interior do forno.

As 9 amostras colocadas numa barquinha de Al_2O_3 (Figura 7 c)) foram introduzidas num tubo de quartzo que, por sua vez, foi inserido no forno. O tubo está ligado a um sistema de vácuo. Para tal foi feito um primeiro vácuo até se atingirem baixos valores de pressão, cerca de 10^{-2} mbar, permitindo, deste modo, o bom funcionamento da bomba difusora. Realizou-se então, um vácuo secundário com a bomba difusora, tendo o vácuo primário a assistir, atingindo-se pressões de 10^{-5} mbar. Pôde, assim, introduzir-se o árgon hidrogenado ($Ar - 5\%$ de H_2) e dar início ao processo de tratamento térmico das amostras, à pressão constante de 0,02mbar.

O aquecimento das amostras ocorreu de modo gradual, definindo uma taxa de aquecimento de $30^\circ C/min$ até ser atingido um primeiro patamar de $400^\circ C$, mantido durante 15 min, de forma a promover a evaporação de óxidos alojados na superfície das partículas. De seguida, aqueceu-se, à mesma taxa de $30^\circ C/min$, até à temperatura pretendida de $1200^\circ C$, à qual as amostras permaneceram durante um intervalo de tempo variável (Figura 7c)). Uma vez realizado o tratamento, o forno é desligado e as amostras arrefeceram, de forma natural, até à temperatura ambiente. Selecionou-se como temperatura máxima o valor de $1200^\circ C$ devido às limitações do equipamento. A Tabela 4 apresenta uma síntese dos parâmetros utilizados nos tratamentos térmicos de sinterização realizados.

Tabela 4 - Parâmetros dos tratamentos térmicos.

	T1 [$^\circ C$]	t1 [min]	T2 [$^\circ C$]	t2 [min]
1º Tratamento Térmico	400	15	1200	60
2º Tratamento Térmico	400	15	1200	240
3º Tratamento Térmico	400	15	1200	420

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Microscopia ótica

O registo fotográfico das amostras, antes e após tratamento térmico, foi obtido por recurso a um microscópio ótico ZEISS Axiolab pertencente ao CEMUC-DEM.

As imagens adquiridas, antes e após tratamento térmico, serviram para estudar a evolução morfológica superficial das amostras função do tempo de tratamento térmico. Foi possível registrar a formação e desaparecimento de fissuras e outros defeitos, bem como a alteração das dimensões e forma das amostras.

As dimensões das amostras foram obtidas através da comparação das fotos tiradas às amostras, por microscopia ótica, antes e depois do tratamento térmico. Foram escolhidos vários pontos de referência em cada amostra e medidas as distâncias entre eles, nos vários passos do processo. Os valores apresentados correspondem a uma média de três medidas.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento

A microscopia eletrônica de varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy, SEM*), baseia-se na interação entre um feixe de elétrons de determinada energia e a superfície do material a analisar. Dessa interação resulta a emissão de elétrons de baixa energia ou elétrons secundários, elétrons de elevada energia ou elétrons retrodifundidos, elétrons Auger, elétrons absorvidos, elétrons transmitidos, fótons de radiação X característica e contínua, elétrons difratados, entre outros. Cada tipo de radiação pode ser traduzida em informação acerca da amostra, sendo necessários detetores próprios para cada uma. O volume da interação entre os elétrons e a matéria determina a resolução do sinal utilizado na caracterização. A resolução do sinal obtido será tanto menor quanto maior for o volume de interação. Os elétrons emitidos da zona de impacto, consequência da interação do feixe com a matéria, formam o sinal que dá origem a imagem. O feixe incidente é operado de modo a efetuar um varrimento a duas dimensões, gerando imagens bidimensionais, em que cada *pixel* corresponde a um ponto da superfície do material a caracterizar. O brilho da imagem é função da intensidade do sinal registado em determinado ponto da superfície, ou seja, do número de elétrons emitidos desse ponto.

Neste estudo utilizou-se um *SEM* da marca Philips XL30-Series com tensão de aceleração de 10 kV equipado com um espectrómetro de dispersão de energia (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*) da EDAX, pertencente ao CEMUC, do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (Figura 8).



Figura 8 - Equipamento de microscopia eletrônica de varrimento equipado com espectrômetro de dispersão de energia.

3.3.3. Difração de Raios-X

O efeito do tratamento térmico na estrutura dos materiais à base de B_4C foi avaliado por difração de raios-X (do inglês *X-Ray Difracção, XRD*).

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda compreendido entre 1 e 100 nm. A XRD é uma técnica de caracterização não destrutiva que consiste em fazer incidir sobre o material a analisar um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Da interação com o material resulta a difração da radiação, de acordo com a lei de Bragg, traduzida pela equação (3.1).

$$n \times \lambda = 2 \times d_{(hkl)} \times \text{sen } \theta \quad (3.1)$$

Esta lei relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma família de planos $d_{(hkl)}$, com ângulo θ entre o plano (hkl) e o feixe incidente. n é um número inteiro que define a ordem da reflexão, λ o comprimento de onda da radiação incidente.

Para realização da caracterização presente neste trabalho foi utilizado um difractor de raios-X pertencente ao Instituto Pedro Nunes (IPN), da Philips, modelo X'Pert com goniómetro PW 3020/00 (Figura 9), que permite efetuar análises em incidência convencional ou rasante, associado a um computador para aquisição e tratamento de dados. O aparelho está equipado com uma ampola de raios-X com anticátodo de cobalto (comprimento de onda $K_{\alpha 1}=1,78897 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2}=1,79285 \text{ \AA}$).

Os ensaios foram efetuados em modo Bragg-Brentano, num intervalo de difração 2θ compreendido entre 15 e 80° com passo de 0,04° e aquisição de 1 segundo por

canal. A tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV e intensidade de corrente de 35 mA. Procedeu-se à identificação e indexação das fases constituintes comparando os valores das distâncias interplanares com os existentes nas fichas padrão ICDD (do inglês *International Center for Diffraction Data*).



Figura 9 - Difractómetro de Raios-X.

3.3.4. Ultramicroindentação

O conceito básico da técnica de ultramicrodureza é a medição da profundidade de indentação, em função do valor da carga aplicada pelo indentador na amostra de material. Sendo conhecida a geometria do indentador e os valores de profundidade, é possível calcular a área de contacto e, conseqüentemente, a dureza. A técnica permite também, através das curvas de carga e descarga, a determinação do Módulo de Elasticidade do material. O ensaio consiste em quatro fases, uma primeira de carga desde a carga mínima à carga máxima, uma fase de manutenção à carga máxima, outra de descarga até à carga mínima, e uma última de manutenção à carga mínima. A carga é aplicada por degraus de maneira a que a profundidade de indentação, em cada degrau, seja praticamente constante, em processo de carga ou descarga. O aparelho utilizado nesta técnica, um ultramicrodurómetro Fisherscope H100 pertencente ao CEMUC, Figura 10 a), é constituído por uma cabeça de medição posicionável com o auxílio de um microscópio óptico, uma unidade de controlo e avaliação e um computador para aquisição e tratamento de dados.

O equipamento encontra-se montado sobre um sistema de amortecimento de vibrações e permite a realização de ensaios dinâmicos de dureza com cargas

compreendidas entre 0,4 e 1000 mN. Este equipamento possui uma resolução de profundidade de indentação da ordem dos 2 nm e de 20 mN para a aplicação da carga. Foi utilizado um indentador Vickers N05.01.01.

Antes de se utilizar os valores obtidos pelas curvas para a determinação da dureza, é necessário corrigi-los no que concerne à deriva térmica, à incerteza na posição zero e ainda o parâmetro geométrico e *offset* do indentador. Para tal recorreu-se a um *software* desenvolvido no CEMUC, denominado Hardness 6.10. Para cada amostra foram realizados pelo menos doze ensaios de indentação, a partir dos quais foi determinado igual número de valores de dureza. Os resultados que serão apresentados correspondem à média dos valores obtidos. As condições de ensaio encontram-se compiladas na tabela da Figura 10 b).



a)

Carga mínima [mN]	0,4
Carga máxima [mN]	1000
Número de incrementos de carga	60
Intervalo entre incrementos [s]	0,5
Tempo de manutenção à carga máxima [s]	30
Tempo de manutenção à carga mínima [s]	30

b)

Figura 10 – a) Equipamento de ultramicroindentação; b) Parâmetros utilizados

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados, analisados e interpretados os resultados experimentais decorrentes do trabalho de investigação realizado.

As amostras utilizadas, como já foi referido, foram previamente sintetizadas por *MA* e compactadas por *SWC* em estudos anteriores [3, 4, 31]. Apresenta-se na Tabela 5 a compilação das principais características obtidas naqueles trabalhos.

Tabela 5 – Características dos provetes submetidos a tratamento térmico de 1200°C/12h [3, 4, 31].

Amostra	Sistema	Configuração	ρ Verde [%TMD]	ρ final [%TMD]	Estrutura	Tamanho de grão [nm]
1	B ₄ C	Cilíndrica	56	-	Romboédrica	40
2	B ₄ C MA		55	-		45
3	B ₄ C-7Al		55	-		34
4	B ₄ C-7Si		66	-		45
5	B ₄ C-7Mg		51	-		35
6	B ₄ C-2,5Al		61	-		-
7	B ₄ C-15Al		62	-		-
8	B ₄ C-7Al	Plana	65	81		47
9	B ₄ C-7Si		65	80		60

Como se pode concluir da análise desta tabela, o pó comercial de B₄C foi aditivado por *MA* com três teores diferentes em Al: 2,5; 7 e 15%at. Para os elementos de adição Si e Mg, utilizou-se a mesma composição química de 7%at. Este último valor é comum aos três elementos de adição e foi selecionado de acordo com o que foi sugerido por outros autores [11].

De salientar que as amostras 3 e 8, embora possuam a mesma composição inicial de 7%at. Al, o processo de compactação foi distinto. Enquanto a amostra 3 foi obtida por recurso à configuração cilíndrica [4], o provete 8 foi conseguido por configuração plana [3]. O mesmo sucede relativamente as amostras 4 e 9 do sistema B₄C-7Si, obtidas por configuração cilíndrica e plana, respetivamente, mas sintetizadas, via *MA* em condições distintas (ver Cap. 3, Tabela 2). Selecionaram-se, como amostras de

referência aquelas que contêm material sem aditivos: pó B_4C comercial (amostra 1) e pó B_4C otimizado por *MA* durante 15 horas (amostra 2).

Neste estudo foi utilizado um total de 9 amostras, cujos resultados serão apresentados e discutidos nos subcapítulos seguintes, demarcados em função dos vários sistemas em estudo.

4.1. Caracterização morfológica

4.1.1. Sistema Singular B_4C

A amostra 1 foi compactada por configuração cilíndrica em trabalhos anteriores [4] a partir do pó B_4C comercial.

Apresenta-se na Figura 11 as micrografias obtidas por microscopia ótica da superfície da amostra 1 no estado inicial e após vários tratamentos térmicos a $1200^\circ C$. Como se pode facilmente concluir pela análise destas figuras, a densificação inicial por compactação dinâmica foi muito baixa, havendo mesmo fragmentação da amostra por manuseamento quando se retira o involucro em aço utilizado no processamento. O baixo grau de coesão entre partículas mantém-se após 12 horas de tratamento.

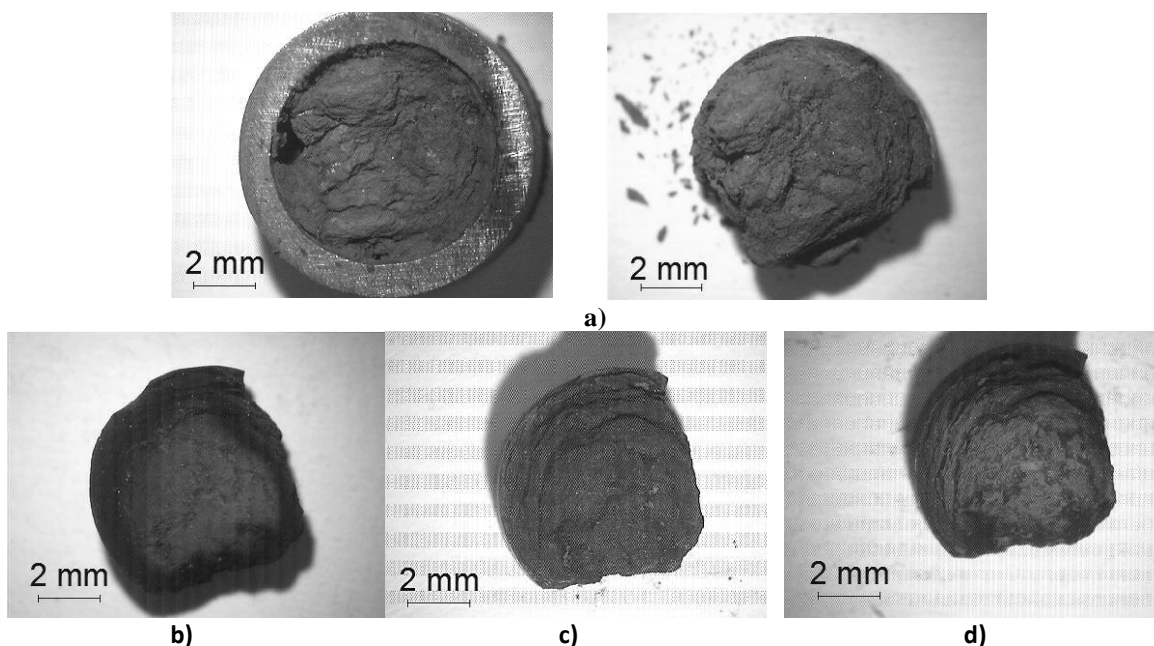


Figura 11 - Amostra 1, B_4C ; a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$.

O estudo morfológico obtido por SEM, Figura 12, confirma os resultados anteriores. A amostra 1 apresenta partículas individualizadas de formato irregular com arestas angulares, similares às que caracterizam o pó comercial (Figura 13). Assim, como era espectável, a amostra 1 não se encontra sinterizada. A pré-compactação por detonação, associada a uma densidade em verde baixa (Tabela 5), não foi suficiente para promover, à temperatura de 1200°C durante 12 horas, a deslocação dos átomos para a zona de contacto entre os grãos com crescimento de colo e consequentemente a densificação, de modo a obter-se uma massa coerente.

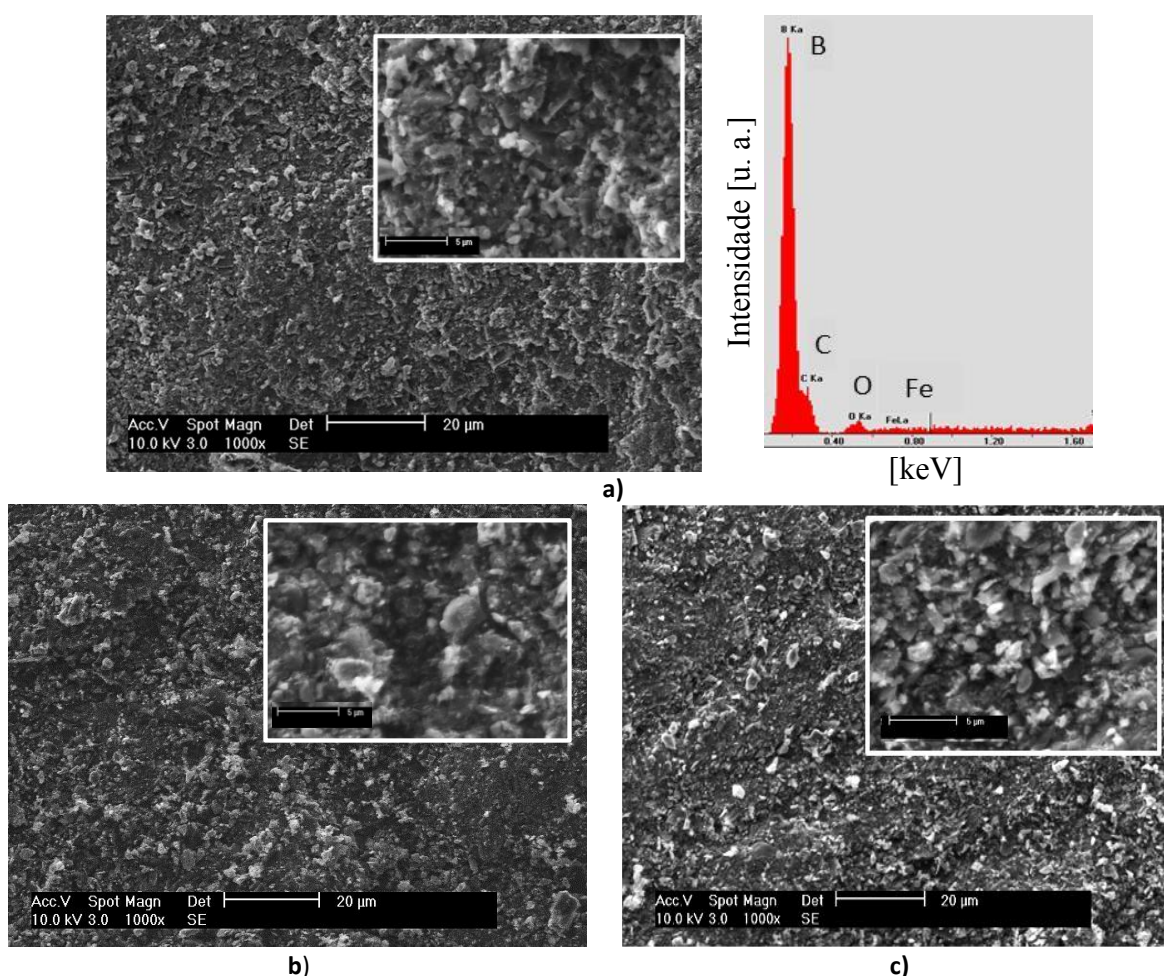


Figura 12 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 1; a) estado inicial; b) 1200°C/5h; c) 1200°C/12h.

Apesar dos resultados anteriores, a possibilidade de produzir materiais cerâmicos pré-compactados por SWC mantém-se, já que toda a energia acumulada no material pode ser utilizada para o processo de eliminação da porosidade a temperaturas e tempos menores que as utilizadas em processos convencionais.

Assim, tentou eliminar-se a forma irregular das partículas de B_4C comercial e simultaneamente diminuir também o seu tamanho. A distribuição granulométrica e a forma das partículas são de importância decisiva no empacotamento e conformação de materiais em pó, ditando o valor de densidade em verde. Estes dois fatores são, também, determinantes na reatividade durante a sinterização, ao influenciar os pontos de contacto superficial entre as partículas e consequentemente a estabilidade dimensional e a resistência mecânica final do produto cerâmico.

Recorreu-se, então, à moagem por *MA* durante 15 horas e o material obtido foi compactado por *SWC* usando a configuração cilíndrica. Embora a compactação do pó nestas condições já tivesse sido feita anteriormente no *DEM*, a sua caracterização nunca foi realizada nem apresentada. As alterações conseguidas no que concerne a distribuição e o tamanho do material cerâmico elementar apresentam-se na Figura 13.

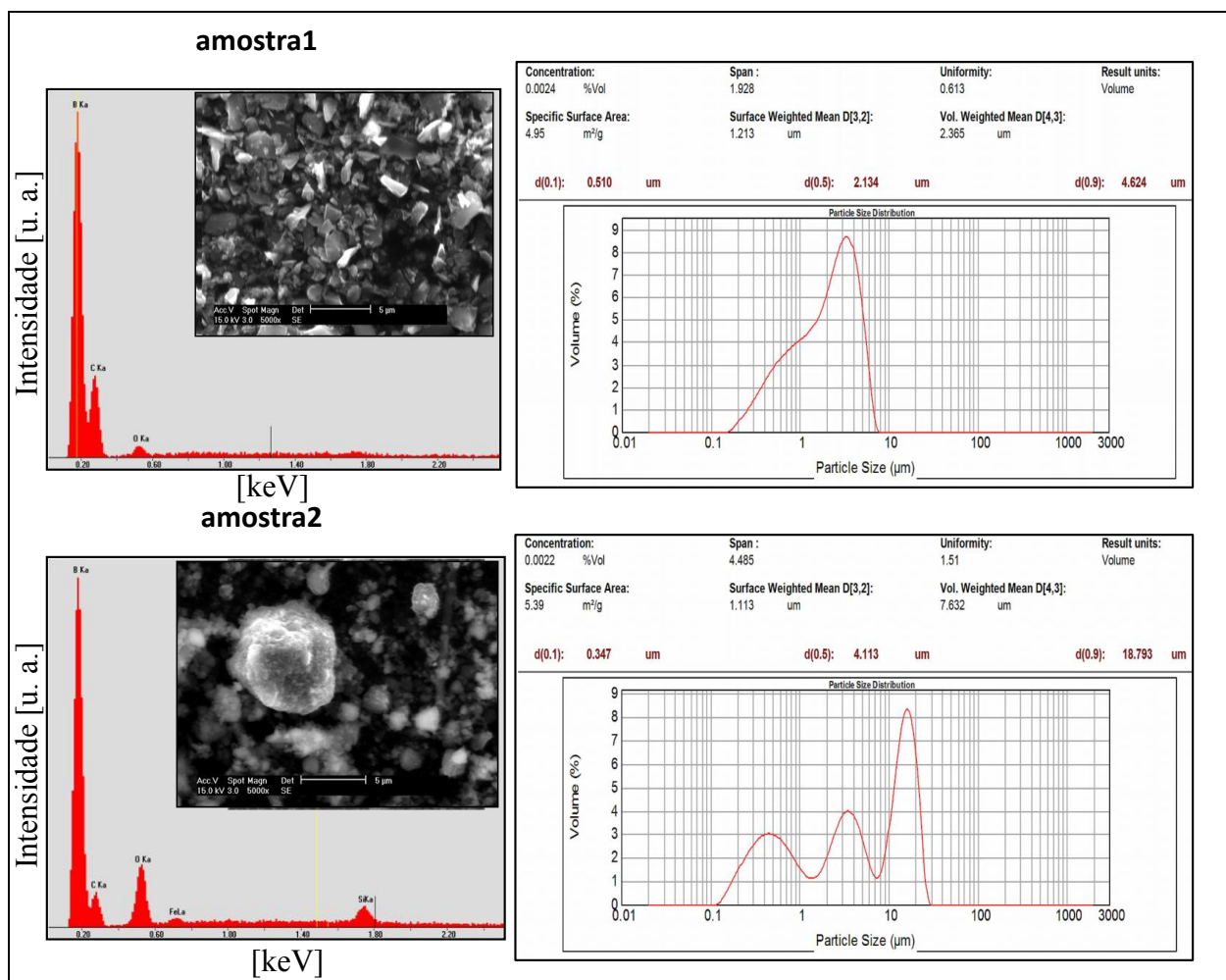


Figura 13 - Distribuição granulométrica e respectiva análise EDS das amostras 1 e 2.

É possível concluir que ao fim de 15 horas de moagem a distribuição unimodal assimétrica com um valor de $d_{50} \sim 2\mu\text{m}$ do pó comercial, transita para uma distribuição heterogênea ou multimodal, correspondente essencialmente a três grandes grupos de partículas. Similarmente ao cerâmico comercial, o pó $\text{B}_4\text{C-MA}$ apresenta partículas com diâmetro de $\sim 4\mu\text{m}$, embora o seu teor decresça, originando agora uma população de finos ($d < 1\mu\text{m}$) superior promovida pela moagem. O aparecimento dos grandes ($d > 10\mu\text{m}$) só pode ser atribuído à formação de aglomerados durante a MA, como se pode observar nas imagens obtidas por SEM (Figura 13). Estes agregados exibem tamanhos superiores ao valor médio obtido ($d_{50} \sim 4\mu\text{m}$) após 15 horas de moagem. Durante esta operação, devido à ação da colisão das bolas, as partículas começam a adquirir uma forma esférica e ocorrem fenómenos como a fratura e a ligação mecânica de partículas. A combinação da fratura com a aglomeração de finos conduz à formação de partículas de várias formas e tamanhos.

Estes resultados estão em conformidade com os obtidos por outros autores [32, 33, 34] que referem, também, a existência de partículas aglomeradas após moagem. É referenciado que a fratura é o mecanismo dominante nos estágios iniciais de MA de materiais cerâmicos, ocorrendo a aglomeração para os estágios seguintes com tempos de síntese superiores [33].

Com o aumento da densidade em verde promoveu-se a redução dos espaços vazios entre partículas e a densificação inicial do provete cilíndrico foi bastante melhor ainda que não a desejável, como se pode concluir pela análise das imagens da Figura 15. É ainda possível observar a existência de fissuras macroscópicas e a falta de material em algumas zonas superficiais promovida pelo polimento, como resultado da baixa coesão entre as partículas. As partículas brilhantes finamente dispersas na amostra no estado inicial foram identificadas, por análise EDS, Figura 15 a), como sendo Fe.

O tratamento térmico a 1200°C , Figura 14, da amostra 2 comparativamente à amostra 1, melhora significativamente a ligação entre as partículas, principalmente ao fim de 12 horas, ocorrendo mesmo a eliminação de pequenas fissuras transversais, como se pode observar na Figura 14. A superfície da amostra é plana sem macrodefeitos.

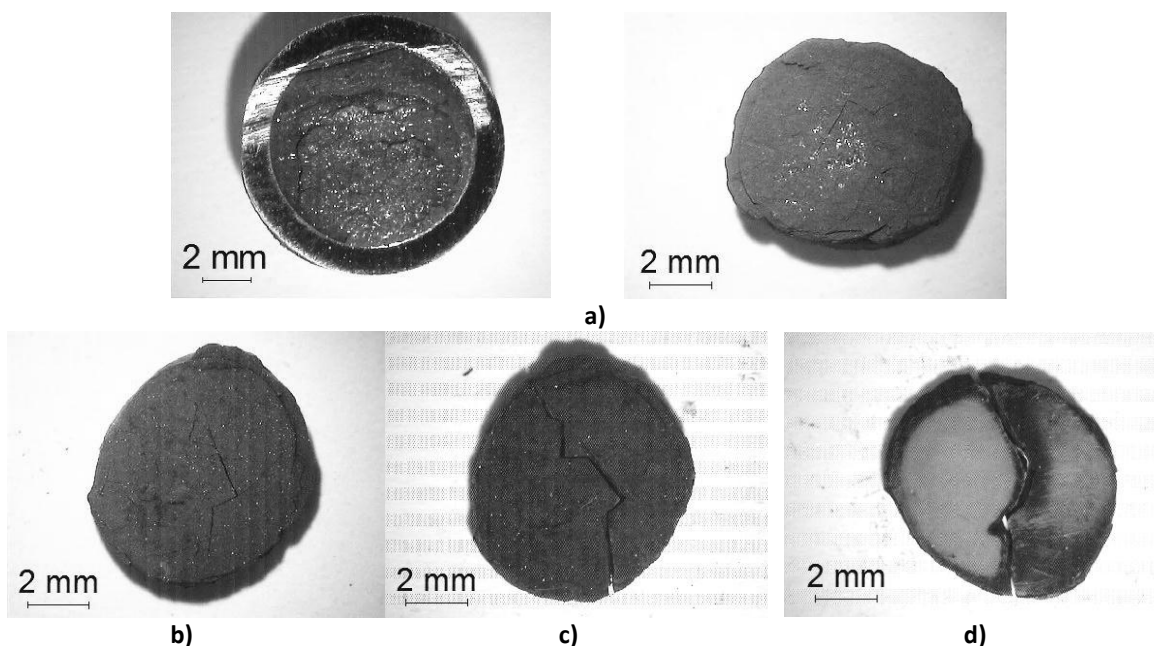


Figura 14 - Amostra 2, B_4C-MA a) estado inicial; b) $1200^{\circ}C/1h$; c) $1200^{\circ}C/5h$; d) $1200^{\circ}C/12h$.

Todavia, após tratamento de 5 horas e durante o ensaio de indentação dinâmica a amostra 2 partiu-se.

A morfologia superficial mais detalhada é apresentada na Figura 15. Como se pode observar, não houve alterações significativas na microestrutura das amostras até 5 horas de tratamento. Aparentemente, o estado de agregação manteve-se inalterado e não se observa o aparecimento de ligações entre as partículas, sendo possível distinguir partículas “soltas”. Ao fim de 12 horas as diferenças são notórias: a superfície torna-se mais uniforme e lisa como resultado de perda de individualidade das partículas, como se pode observar nas micrografias da Figura 15 c). Ocorreu eliminação de porosidade entre as partículas iniciais acompanhando uma contração da amostra (Figura 16) e uma acentuada união entre partículas adjacentes.

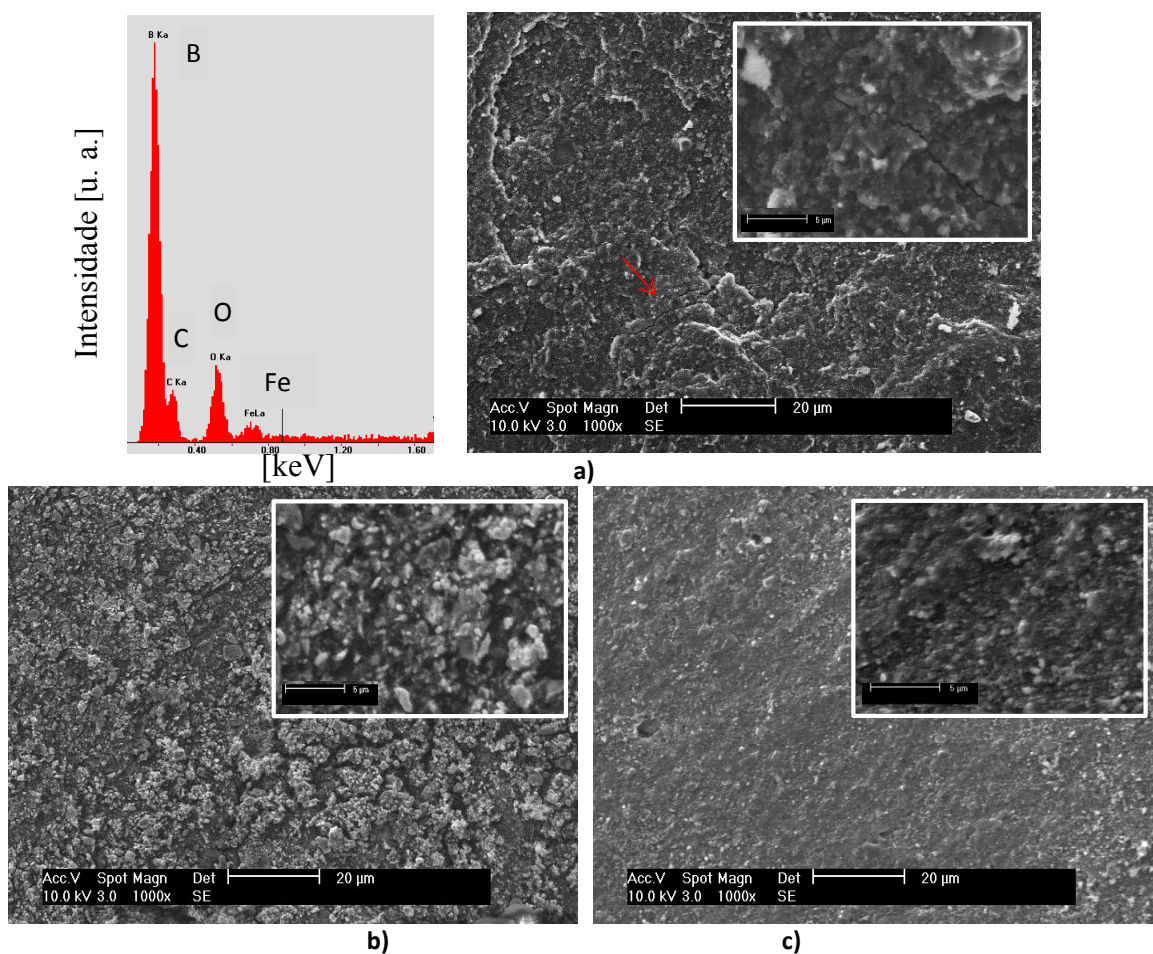


Figura 15 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 2, B₄C-MA; a) estado inicial; b) 1200°C/5h; c) 1200°C/12h.

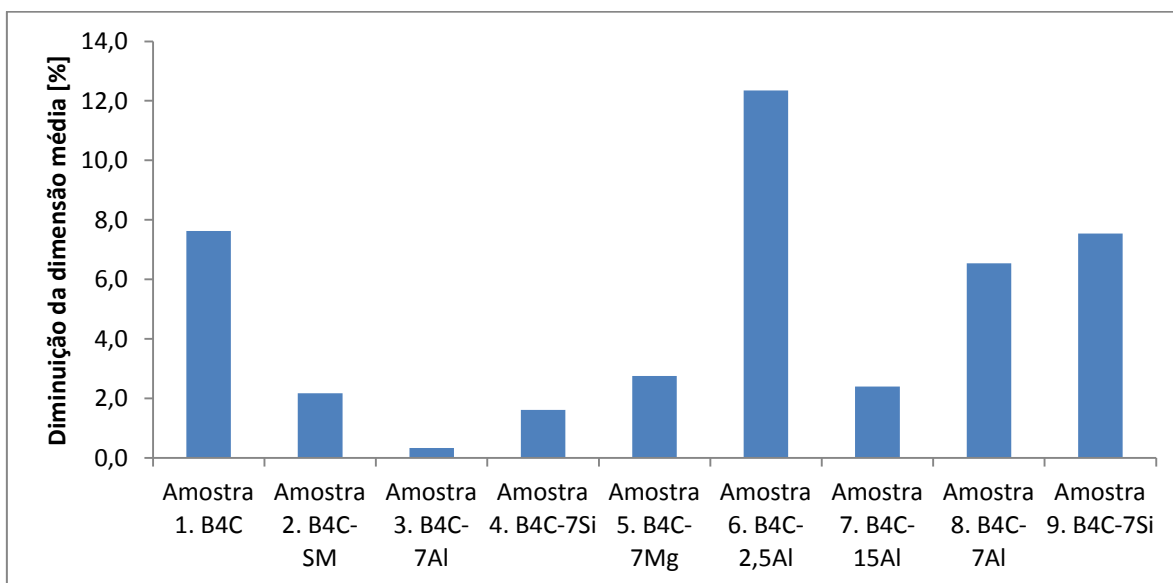


Figura 16 - Variação percentual da dimensão média das amostras após 1200°C/12h

4.1.2. Sistemas B_4C -M, M = Al, Si, Mg

A apresentação e a discussão de resultados referentes aos sistemas B_4C -M, M = Al, Si, Mg estão divididas em duas partes. Tal justifica-se pelo facto que se ter utilizado duas configurações distintas na compactação destas amostras (cilíndrica e plana), que deram origem a provetes com características distintas.

Assim, no subcapítulo 4.1.2.1 apresentam-se os resultados obtidos das amostras compactadas através da configuração cilíndrica, enquanto no subcapítulo 4.1.2.2 são apresentados os resultados referentes às amostras compactadas recorrendo à configuração plana.

4.1.2.1. Configuração cilíndrica

4.1.2.1.1. *Influência do tipo de elemento, B_4C -7M (M = Al, Si, Mg)*

Nas Figuras 17 a 19 encontram-se as imagens obtidas por microscopia ótica das amostras 3, 4 e 5, que ilustram, respetivamente, a influência da adição de Al, Si e Mg, ao cerâmico comercial B_4C . A síntese dos 3 sistemas foi obtida por MA (Cap. 3, Tabela 3), fixando a composição em 93%at. B_4C – 7%at.M.

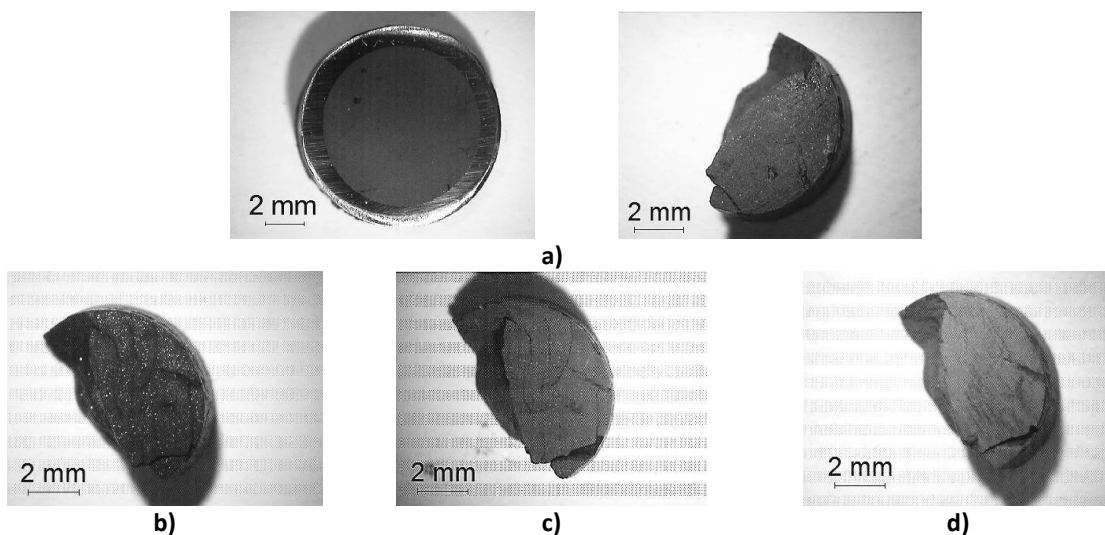


Figura 17 - Amostra 3, B_4C -7Al; a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h.

Os resultados obtidos, comparativamente ao sistema elementar anteriormente apresentado, amostra 1 e 2, são bastante satisfatórios. Genericamente, as microestruturas das amostras 3, 4 e 5 no estado inicial são uniformes sem macrodefeitos (fissuras ou poros) e de densidade relativamente elevada. De ressaltar que estes sistemas foram sujeitos a tempos de síntese maiores (48 e 72h), originando diminuição do tamanho de partícula e alteração da sua forma, assim como distribuições granulométricas multimodais, como se ilustra para o sistema B_4C-7Si na Figura 20 [4]. Este facto conduziu ao aumento da densidade em verde (Tabela 3) que, como se referiu anteriormente, é um parâmetro que influencia a densificação inicial do material.

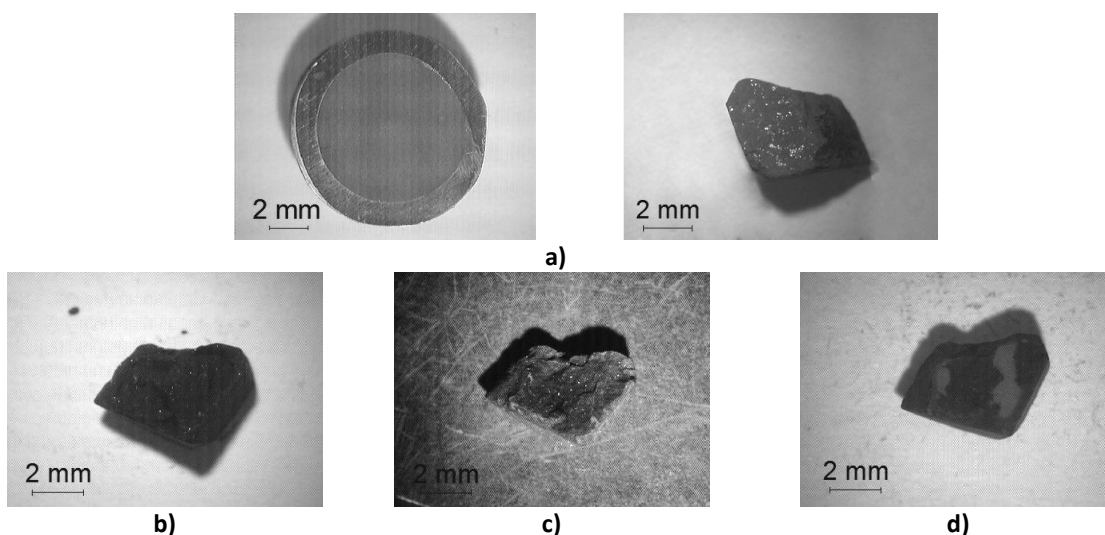


Figura 18 - Amostra 4, B_4C-7Si ; a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

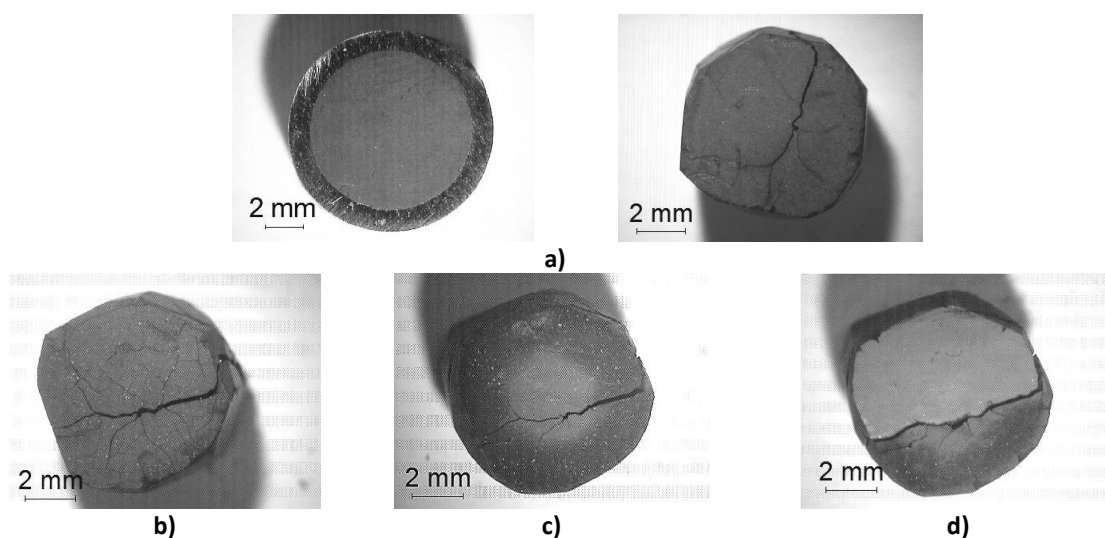


Figura 19 - Amostra 5, B_4C-7Mg ; a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

Porém, e imprevisivelmente, aquando da remoção do invólucro em aço firmemente agarrado ao material compactado, as amostras perderam integridade, partindo-se. Este fenómeno foi evidente nas amostras 3 (7Al) e 4 (7Si). A amostra 5, do sistema B_4C -7Mg, embora não tenha originado fragmentos de dimensão mais reduzida, apresenta uma grande fissura em toda a secção transversal da amostra para além de outras transversais de menor dimensão.

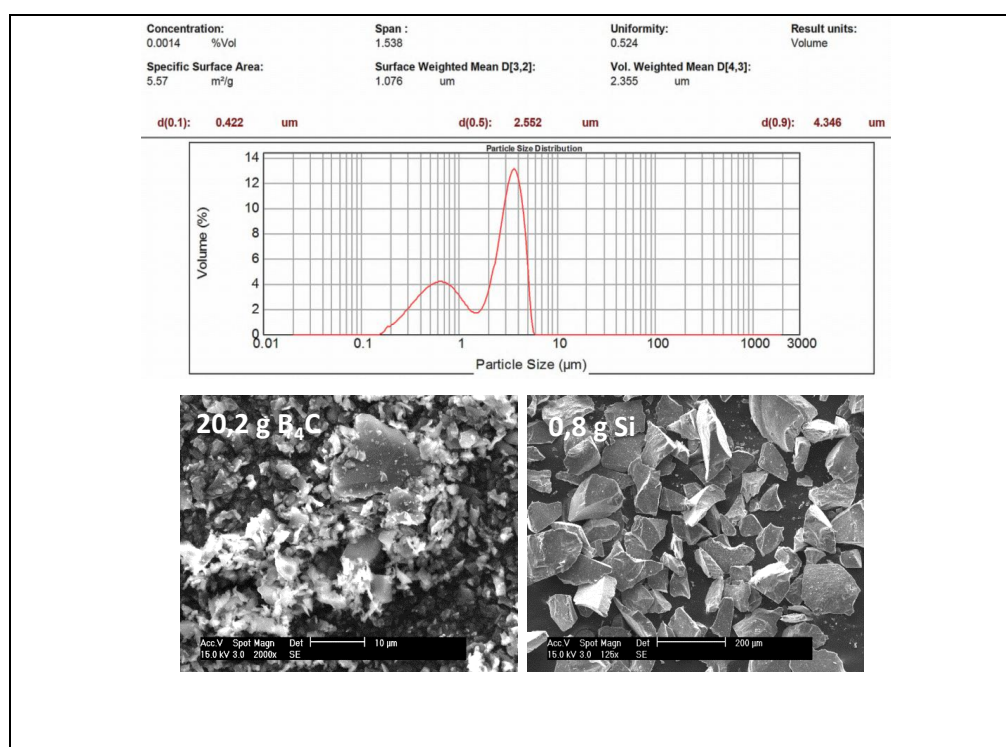
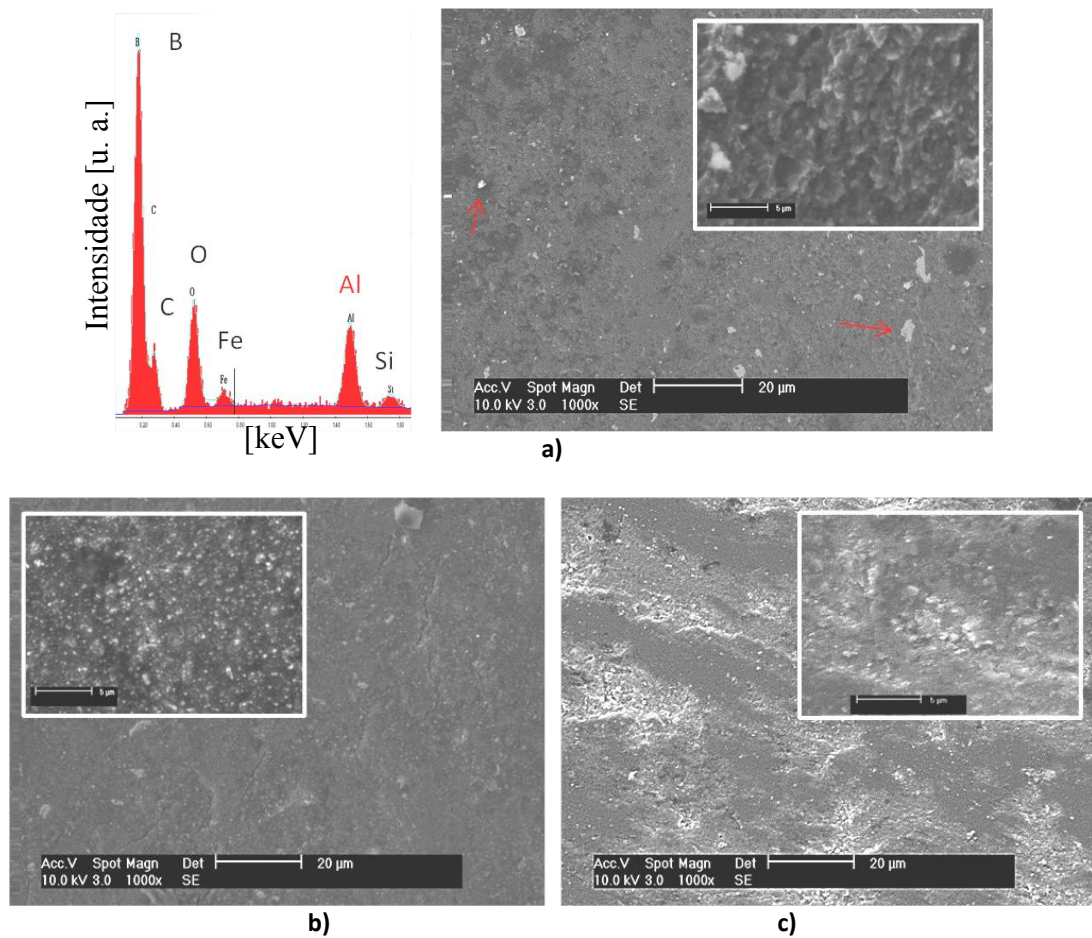


Figura 20 - Distribuição granulométrica e morfologia inicial dos pós de B_4C e Si.

Devido ao escasso número de amostras, foi decidido prosseguir para o tratamento térmico a $1200^{\circ}C$, de modo aferir as alterações morfológicas e estruturais, função do tempo selecionado. As micrografias obtidas por *SEM* estão compiladas nas Figuras 21, 17 e 24 relativas, prospectivamente, às amostras 3, 4 e 5. Como se pode concluir da evolução apresentada, função do tempo de tratamento, a amostra 3 é a que exhibe maiores alterações morfológicas após 12 horas. Para a mesma composição inicial (7%at.M) a influência do Al no processo de sinterização sem pressão do B_4C parece ser mais eficaz do que a do Mg ou do Si.

Ao fim de 5 horas a $1200^{\circ}C$ é bem visível o elevado número de partículas de geometria arredondada no centro das amostras 4 e 5 (Figuras 22b) e 24 b)), enquanto a amostra 3 apresenta uma superfície mais densa (Figura 21b)).



**Figura 21 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 3, B_4C-7Al ;
a) estado inicial; b) $1200^{\circ}C/5h$; c) $1200^{\circ}C/12h$.**

Após 12 horas de tratamento térmico, a amostra do sistema B_4C-Si (amostra 4) quase não apresenta variações morfológicas significativas, embora se tenha medido uma contração dimensional de $\sim 2\%$ (Figura 13). A maior diminuição da dimensão média das amostras foi registada para a amostra contendo Mg, $\sim 3\%$. As dimensões apresentadas foram obtidas pelo método descrito no Cap. 3.3.1

Assim, será de prever que para o tempo máximo selecionado a sinterização das amostras contendo Mg e Si esteja apenas no segundo estágio. Esta etapa caracteriza-se pela diminuição do volume dos poros em que o número de vazios diminui e obtém-se um sistema formado por um material maciço e poros. Neste estágio a retração e a diminuição da porosidade apresentam uma velocidade maior que no estágio final de sinterização [35]. Na Figura 23 relativa ao sistema B_4C-7Mg é visível a redução das fendas de menor dimensão, indiciando uma redução da porosidade aberta

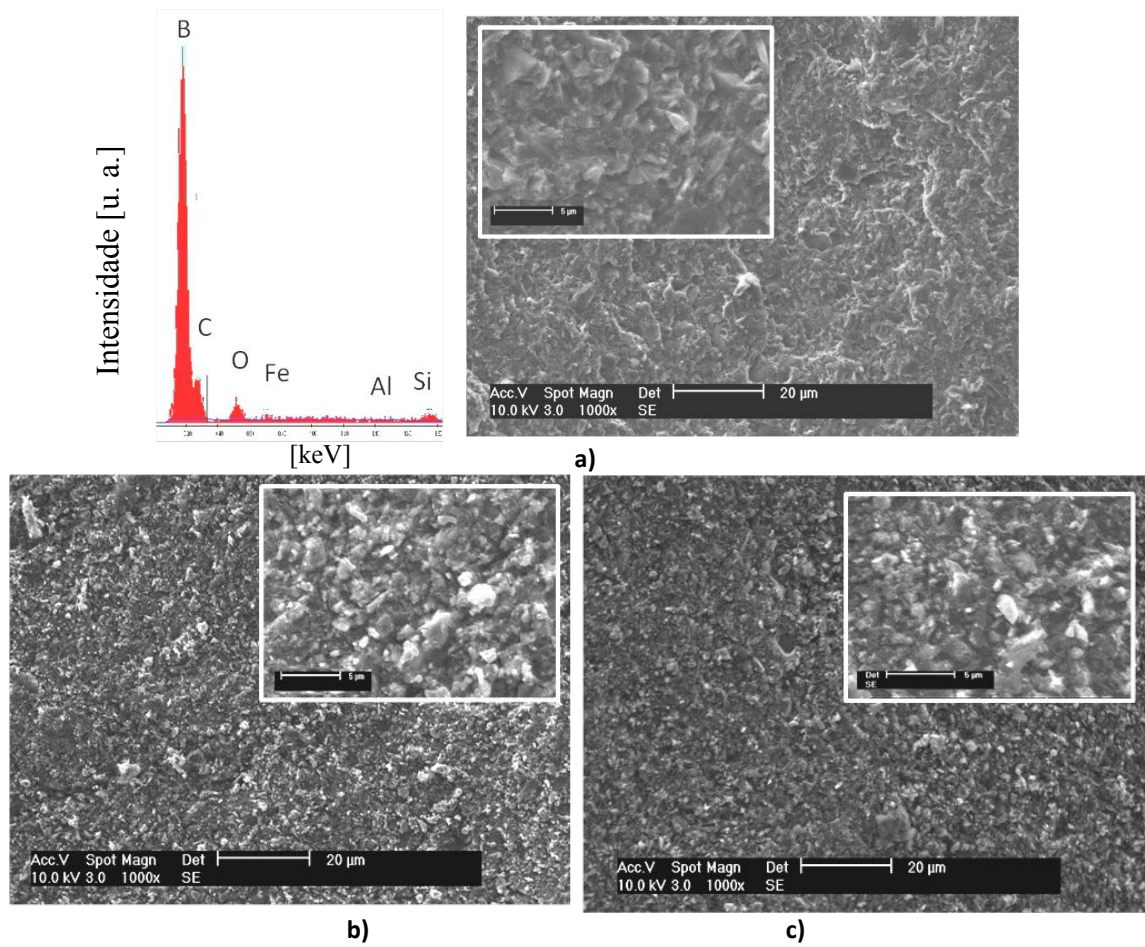


Figura 22 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 4, B_4C-7Si ; a) estado inicial; b) $1200^{\circ}C/5h$; c) $1200^{\circ}C/12h$.

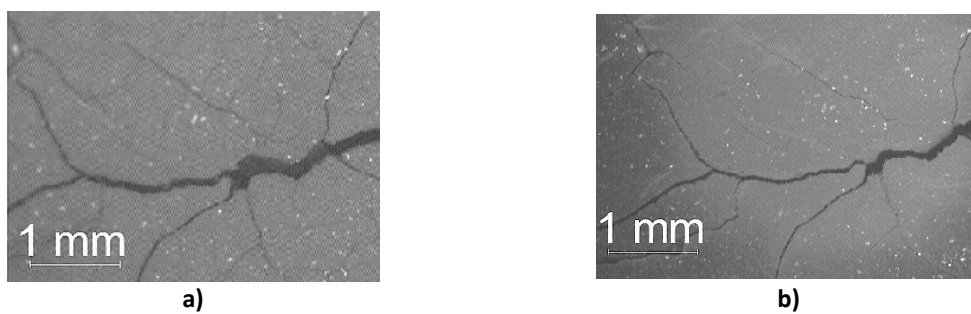


Figura 23 - Redução de fissuras na amostra 5: a) $1200^{\circ}C/5$ hora; b) $1200^{\circ}C/12$ horas.

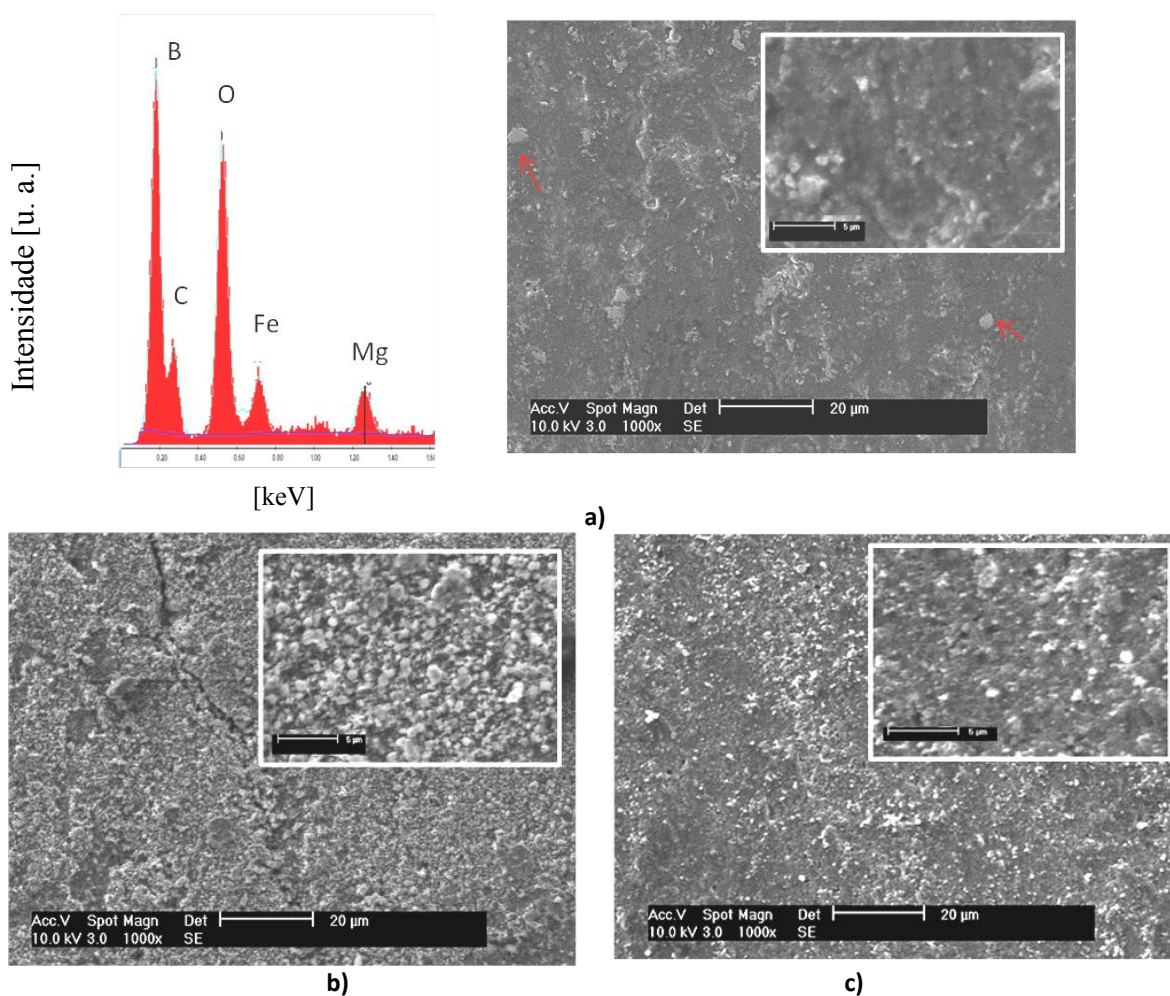


Figura 24 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 5, B₄C-7Mg; a) estado inicial; b) 1200°C/5h; c) 1200°C/12h.

4.1.2.1.2. Influência do teor de elemento, B₄C-xAl (x = 2,5 e 15%at.)

Uma vez conhecido o efeito do processo de MA no pó elementar B₄C procedeu-se à adição de dois teores distintos em Al, 2,5%at. (amostra 6) e 15%at. (amostra 7) mantendo-se as mesmas condições experimentais (ver Capítulo 3, Tabela 3).

Nas Figuras 25 e 26 encontram-se as imagens obtidas por microscopia ótica das amostras 6 e 7, respetivamente.

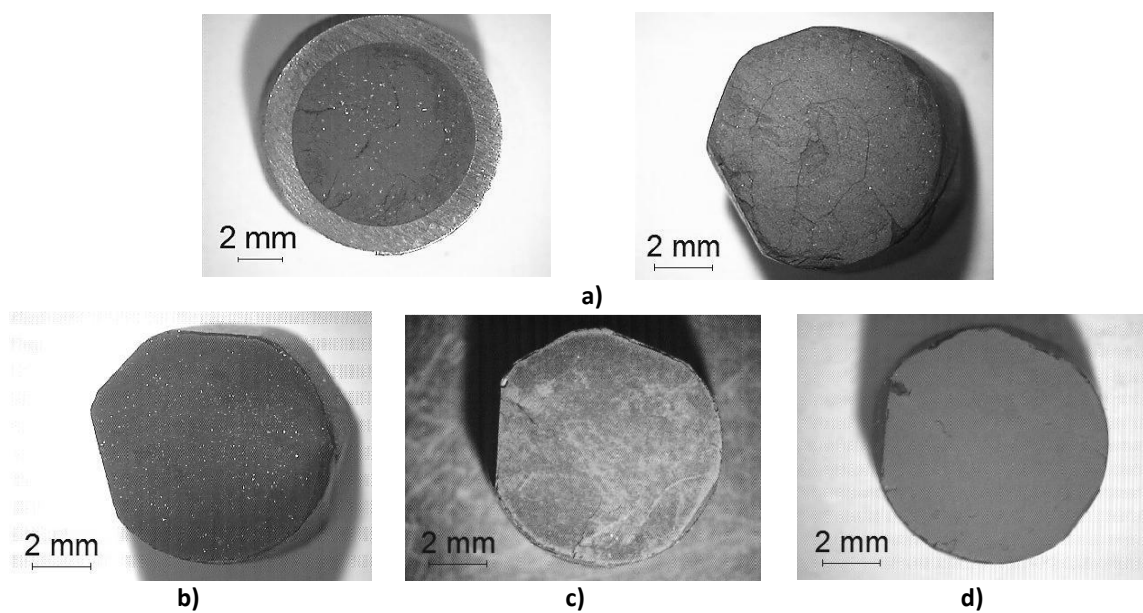


Figura 25 - Amostra 6, $B_4C_{2,5}Al$: a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

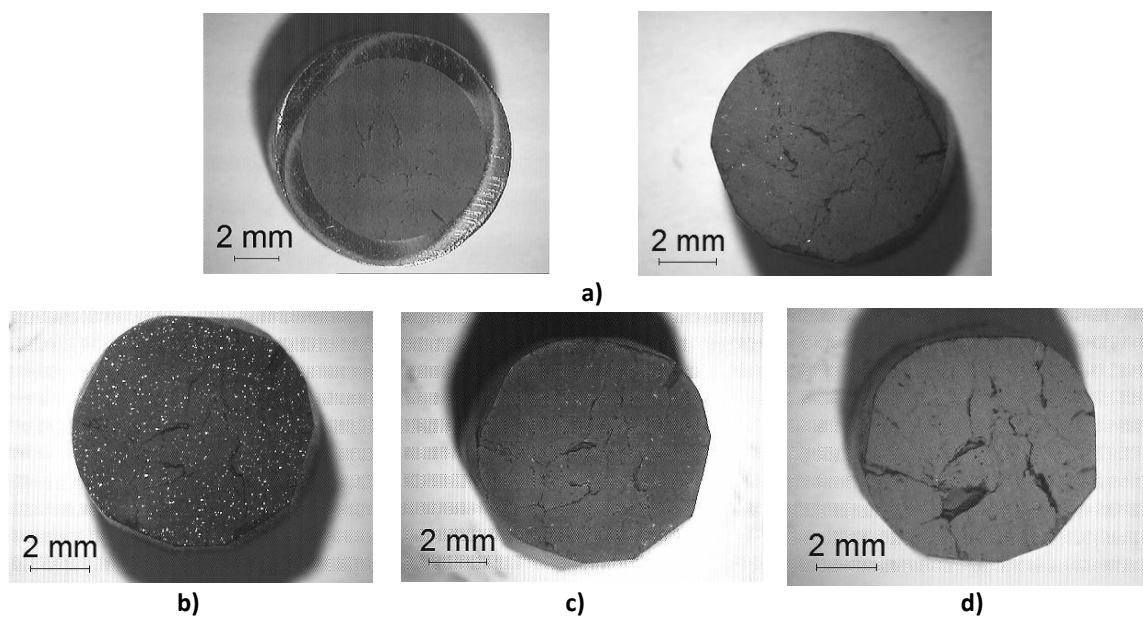


Figura 26 - Amostra 7, $B_4C-15Al$: a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

O aspeto inicial das duas amostras é bastante similar entre si, mostrando algumas fissuras principalmente na região central. É também perceptível a distribuição uniforme de pequenas partículas brilhantes, principalmente na amostra 6 que desaparecem ao fim de 5 horas de tratamento. A amostra 7, $B_4C-15Al$, exhibe mais danos à superfície após 12 horas a $1200^\circ C$ do que a amostra 6. Esta última, de entre as 9 amostras caracterizadas neste estudo, foi a que apresentou o valor mais elevado de contração, Figura 16.

A redução notória de porosidade pode ser comprovada pela análise feita por *SEM*, Figuras 27 e 28. Após 12 horas de tratamento térmico, há uma clara diferença entre as superfícies das duas amostras, comparativamente ao estado inicial, sendo evidente uma melhoria do estado de agregação. Este resultado confirma o obtido e apresentado no item anterior, de que o Al parece ser um bom aditivo na sinterização a baixas temperaturas do cerâmico B_4C .

Contudo, numa análise mais cuidada à amostra 7, B_4C -15Al, verifica-se o aparecimento de zonas mais claras na periferia de fissuras e defeitos, Figura 23b). Por análise EDS, Figura 29, conclui-se que são zonas ricas em alumínio comparativamente ao teor detetado na matriz. O aparecimento destas pequenas zonas, sempre contíguas a defeitos, poderá dever-se a uma mistura não homogénea durante o processamento por MA. No entanto a análise estrutural por difração de raios-X obtida em trabalhos anteriores [31] não revelou a existência da fase elementar CFC-Al após 15 horas de moagem, ou seja foi obtida uma solução sólida. A mistura de fases, romboédrica e cúbica de faces centradas, apenas foi detetada para teores em Al superiores a 25%at. [31].

Assim, uma outra hipótese para explicar esta acumulação superficial em Al pode estar relacionada com o próprio material de base. O sistema B_4C -15Al é metaestável, pois acomoda um valor em Al superior ao previsto termodinamicamente, devido à extensão dos limites de solubilidade no estado sólido por Síntese Mecânica. Ao ser fornecida energia ao sistema, sob a forma térmica, é promovida a difusão atômica e com ela a tendência para as condições de equilíbrio, havendo segregação de Al em zonas preferenciais (como sejam as fissuras e poros). Este fenómeno não foi detetado para a amostra 6, B_4C -2,5Al, já que o teor em Al adicionado por MA coincide com o valor limite máximo de solubilidade na estrutura romboédrica do B_4C [11].

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na microestrutura. Assim a força motora para a ocorrência de sinterização será pois a diminuição da energia livre superficial do conjunto das partículas. Esta diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece. Por conseguinte, como não há ainda evidências concretas que os elementos adicionados ao B_4C via MA estejam posicionados na cadeia principal da estrutura romboédrica, é possível que estes estejam em outros sítios preferenciais, como sejam as fronteiras de grão. Se assim

for, pensa-se que o Al, face ao Mg e ao Si, diminua a energia dos limites de grão do carboneto de boro e por isso, facilite a densificação por difusão no estado sólido.

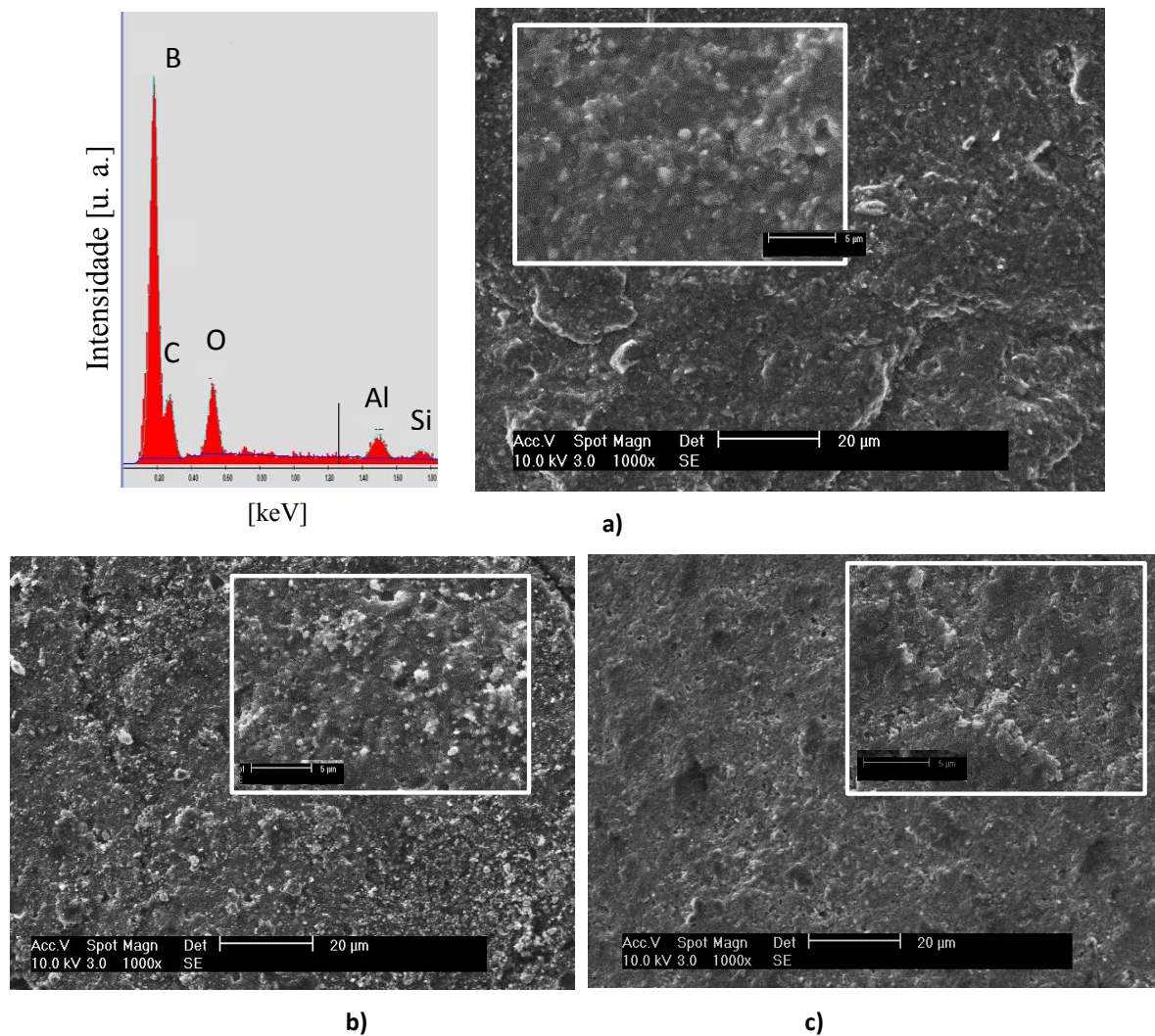


Figura 27 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 6, $B_4C-2,5Al$: a) estado inicial; b) $1200^\circ C/5h$; c) $1200^\circ C/12h$.

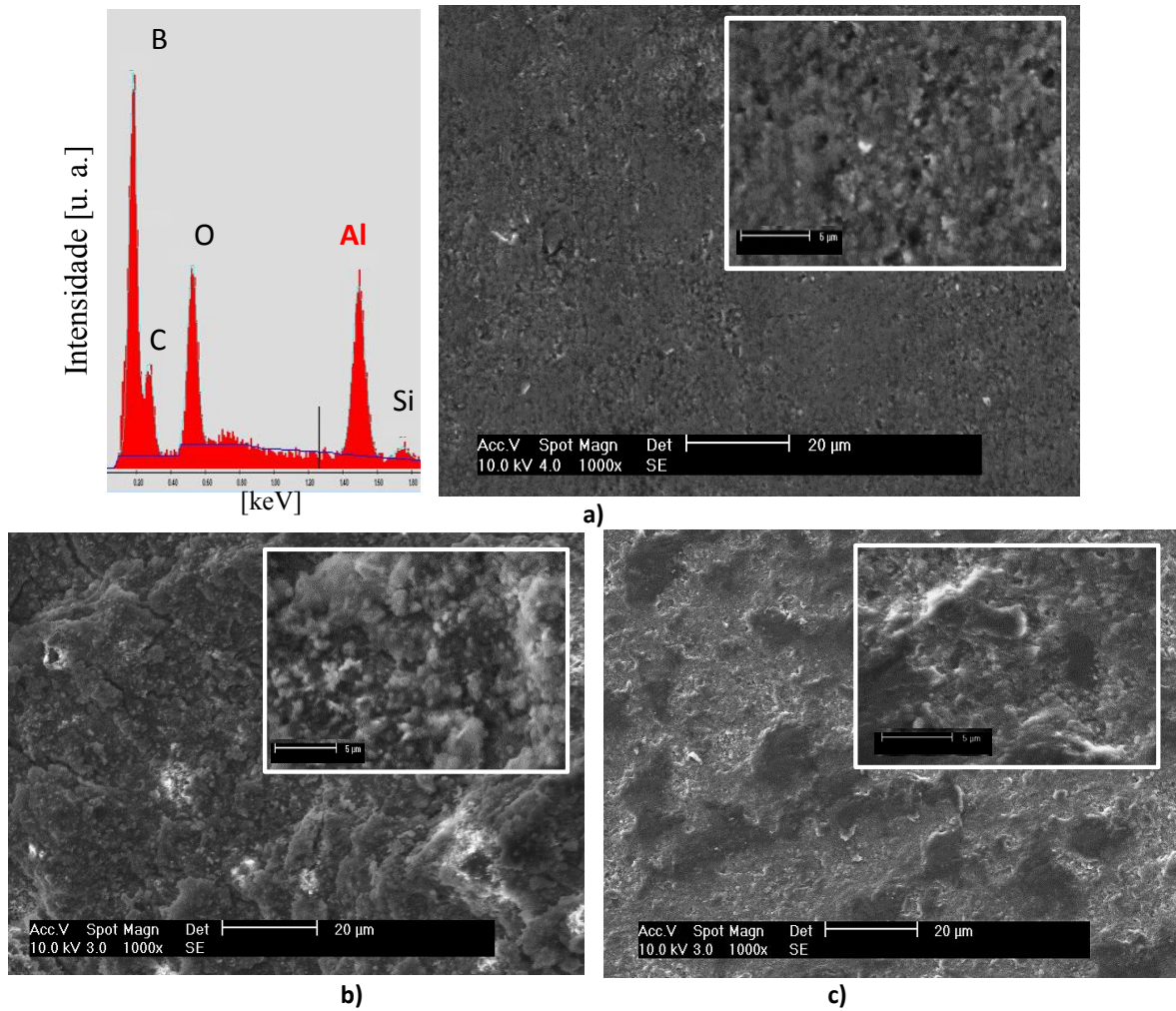


Figura 28 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 7, B₄C-15Al: a) estado inicial; b) 1200°C/5h; c) 1200°C/12h.

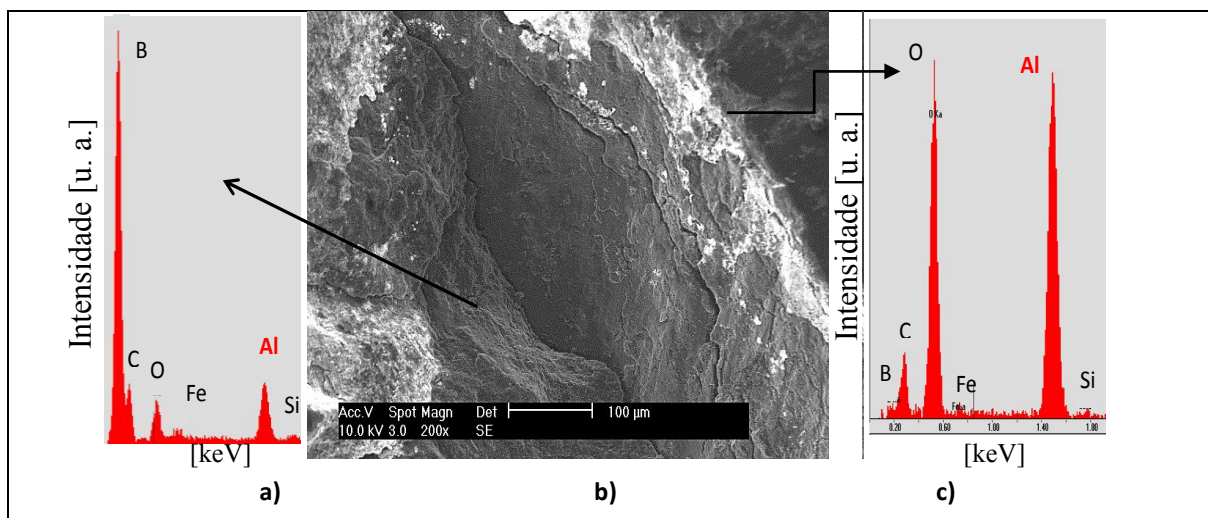


Figura 29 – Fissura presente na amostra 7, B₄C-15Al: a) zona escura em que não se verifica alteração da composição química; b) detalhe da fissura; c) zona clara rica em alumínio.

4.1.2.2. Configuração plana

Em processos de sinterização sem pressão, corpos cerâmicos densos à base de B_4C só podem ser obtidos se o material base possuir um tamanho médio de partículas $< 3 \mu m$ e utilizando temperaturas de sinterização na gama 2250–2350 °C [2, 23].

Assim, como era impossível atuar ao nível da temperatura do forno de sinterização (por limitação do equipamento), optou-se por estudar os sistemas B_4C-7Al e B_4C-7Si obtidos com tempos mais longos de síntese [3] do que os usados nas amostras 3 e 4 (Cap. 3, Tabela 2).

As amostras 8 e 9 foram compactadas recorrendo à configuração plana. Convém lembrar que com este *setup*, e devido ao elevado número de fissuras radiais e transversais, houve desagregação das pastilhas de 50 mm de diâmetro [3], como se pode observar nas Figuras 30 e 31. Escolheu-se então um pedaço de cada material para fazer o tratamento térmico.

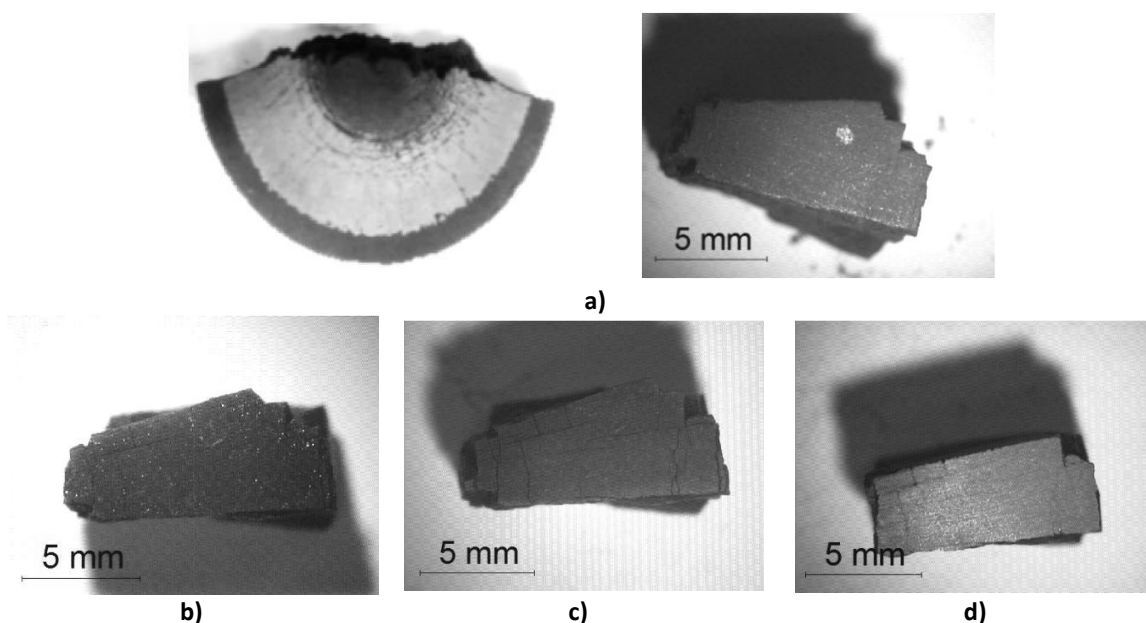


Figura 30 - Amostra 8. B_4C-7Al : a) estado inicial; b) 1200°C/1h; c) 1200°C/5h; d) 1200°C/12h

Como não houve necessidade de acabamento final do provete, por corte e polimento, a morfologia superficial das amostras 8 e 9 era bastante menos rugosa do que as encapsuladas com provete cilíndrico e exibiam um grau de compactação elevado. No entanto, houve necessidade de polir a superfície das amostras devido à existência de contaminação da placa de aço que fechava o *setup*.

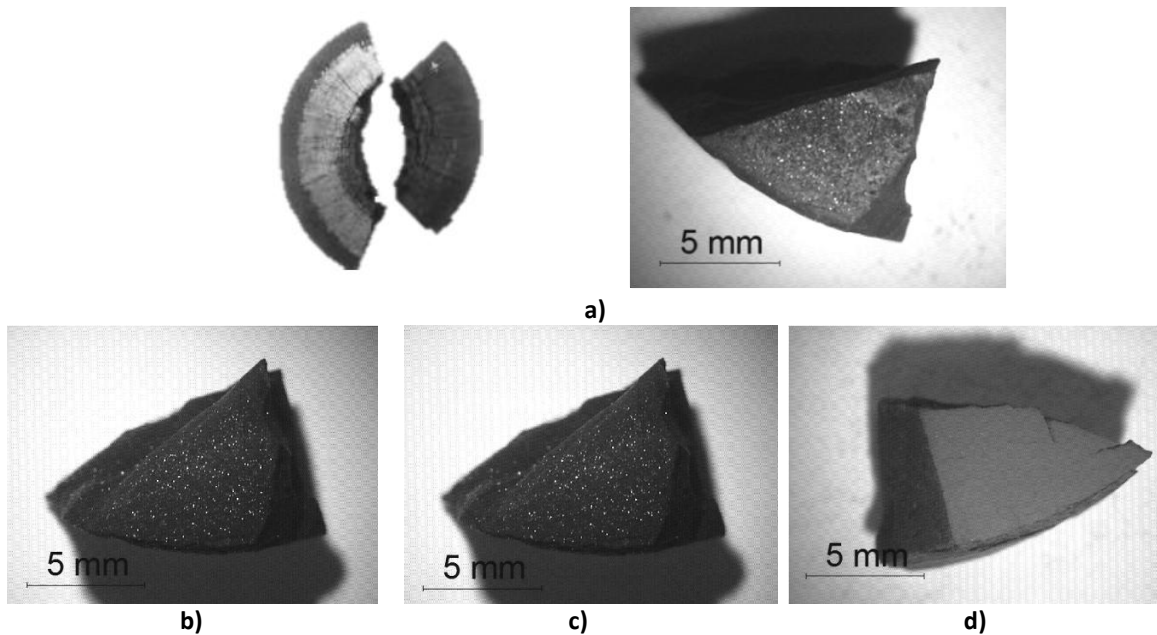


Figura 31 - Amostra 9. B_4C-7Si : a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

Após tratamento térmico e à semelhança das restantes amostras com adição de Al, conclui-se que a amostra 8 é a que exibe um maior grau de consolidação ao fim de 12 horas, Figura 32.

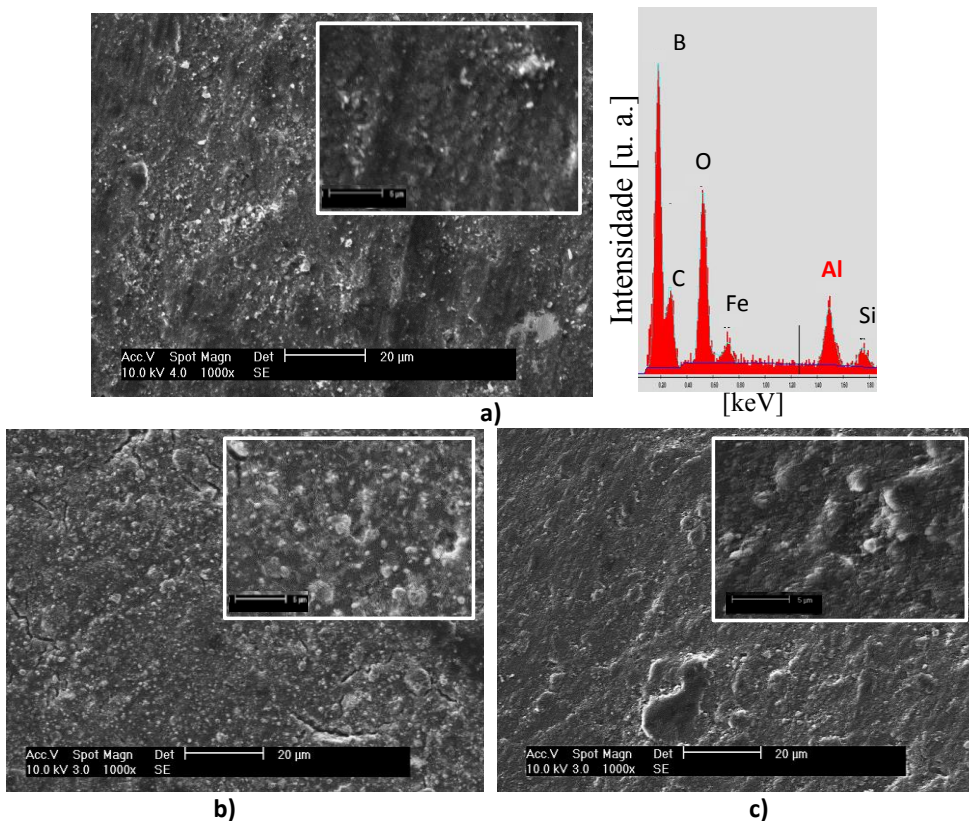


Figura 32 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 8, B_4C-7Al : a) estado inicial; b) $1200^\circ C/5h$; c) $1200^\circ C/12h$.

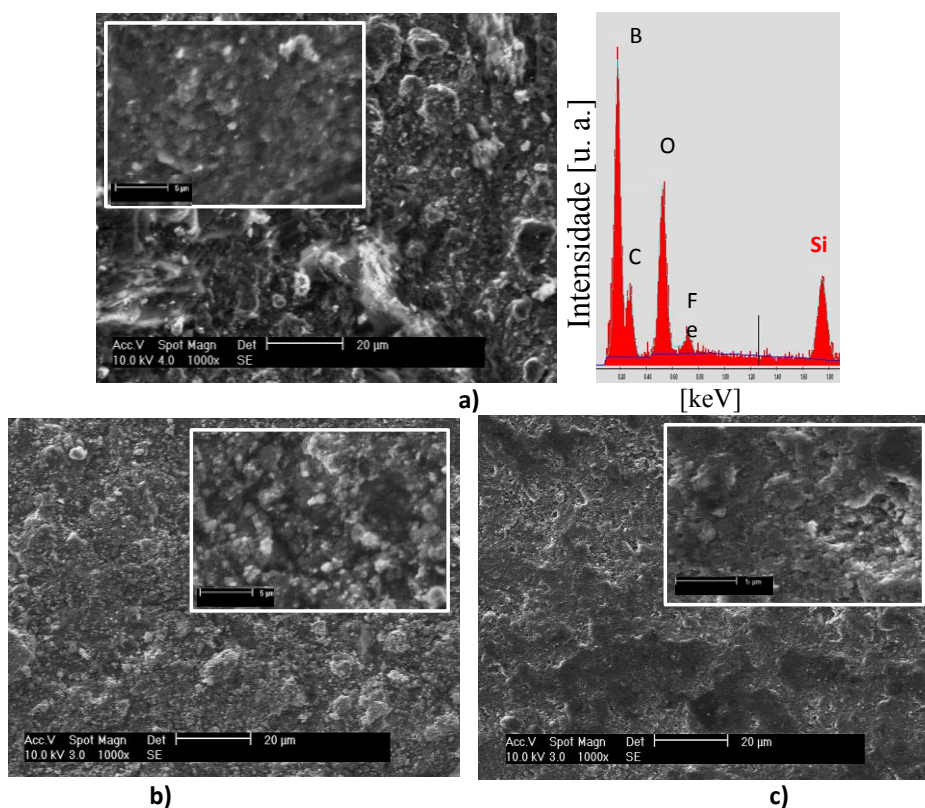


Figura 33 - Micrografias por SEM e espectro EDS da amostra 9, B_4C-7Si : a) estado inicial; b) $1200^\circ C/1h$; c) $1200^\circ C/5h$; d) $1200^\circ C/12h$

À semelhança das outras amostras com adição de Al, a amostra 8, B_4C-7Al , apresenta, após 12 horas de tratamento térmico uma superfície mais uniforme, visível por micrografia *SEM* (Figura 32 c)) do que o verificado no estado inicial. Tal indica que o estado de agregação melhorou com o processo. Observa-se, também, que os pontos provocados pela contaminação por ferro desaparecem após 5 horas de tratamento térmico.

As fissuras mostradas propagam-se, assim como na amostra 5, B_4C-7Mg , contornando a partícula, indicando uma vez mais que apesar das diferenças observadas, a amostra não se encontra totalmente consolidada.

No que concerne a amostra 9, B_4C-7Si , verifica-se que a contaminação por ferro só deixou de ser visível após 12 horas de tratamento térmico. As micrografias por *SEM* permitem observar algumas alterações, nomeadamente ao nível do estado de agregação, ainda que menos acentuadas do que na amostra anterior. São ainda visíveis diversas partículas “soltas” e poros na superfície, como se observa na Figura 33 c).

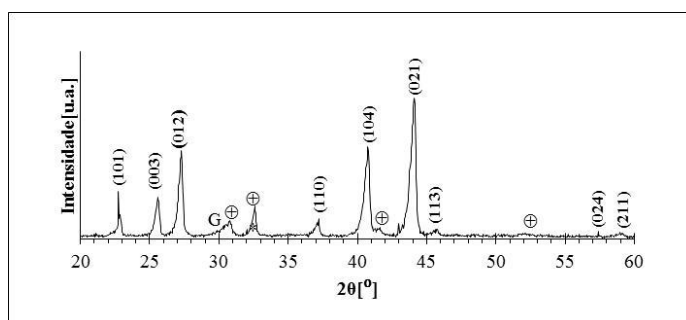
4.2. Caracterização Estrutural

No que concerne à evolução estrutural das amostras em função do tempo de tratamento térmico, recorreu-se à difração de raios-X. A apresentação e discussão de resultados são feitas em função do elemento adicionado ao carboneto de boro.

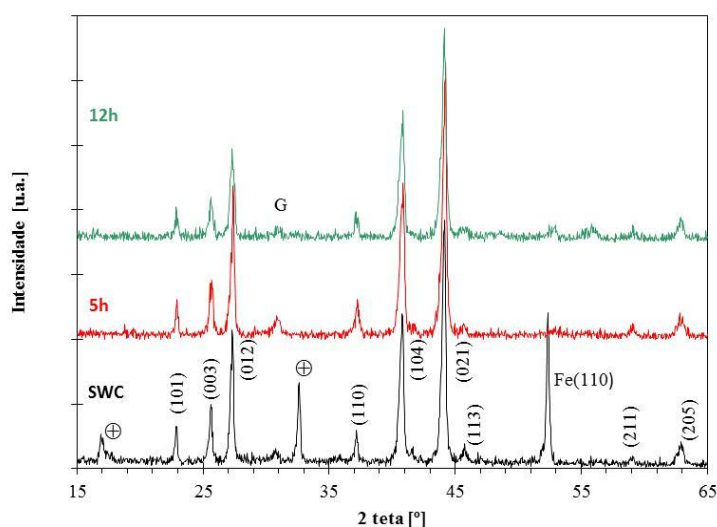
4.2.1. Sistema Singular B₄C

Os difratogramas de raios-X das amostras 1 e 2 estão compilados na Figura 34. Foi ainda incluído o difratograma do pó comercial de B₄C, que mostra que este composto cristaliza no sistema romboédrico, tal como indicado pela ficha padrão, *ICDD 35-0798*. É ainda possível identificar a presença de agentes contaminantes, nomeadamente, a grafite (símbolo G - *ICDD 75-1621*) e fases contendo oxigénio (símbolo ⊕), tais como, B₂O₃ (*ICDD 06-0297*) e/ou H₃BO₃ (*ICDD 23-1034*) e/ou B(OH)₃ (*ICDD 30-0199*) devido à proximidade de distâncias interplanares destas fases.

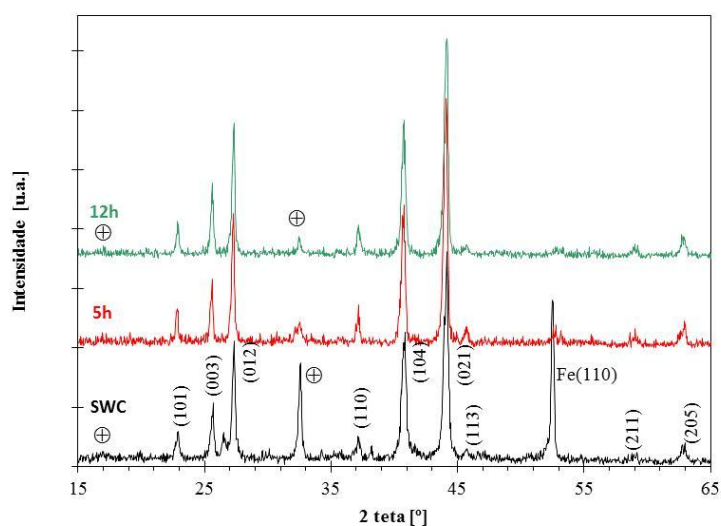
Estas fases de contaminação, que se mantêm após *SWC*, vindo em concordância com os resultados EDS mostrados nas Figuras 12 e 15, são originadas pela simples manipulação do material, que apresenta uma tendência para absorver oxigénio e humidade [36]. Este facto origina à superfície das partículas de B₄C uma camada de óxido. Li *et al* [36] indicam que o grau de oxidação, resultante da interação do B₄C com o ar, depende fortemente do tamanho das partículas e temperatura, isto é, quanto menor for o tamanho de partícula, e/ou maior a temperatura, maior será a oxidação do B₄C pelo ar circundante.



a)



b)



c)

Figura 34 - Evolução estrutural em função do tempo de tratamento térmico, a) pó comercial; b) amostra 1; c) amostra 2.

De facto, enquanto as fases de contaminação desaparecem para a amostra 1 após 5 horas de tratamento na amostra 2, caracterizada por tamanhos médios de partícula menores, ainda é possível indexar estas fases após término de tratamento de 12 horas. Este

resultado está de acordo com o sugerido por alguns autores [19] que referem a importância de um patamar a 1300°C de forma a eliminar estes óxido/hidróxidos e promover o processo de sinterização. Demonstra-se, assim, que o uso de uma temperatura mais baixa de 1200°C não é suficiente para remover eficazmente o B₂O₃/H₃BO₃.

É ainda importante referir a existência da presença da fase Fe-CCC, em confirmação aos resultados de EDS, em todas as amostras compactadas pela configuração cilíndrica. A indexação desta fase deve-se ao facto de os ensaios após SWC [4] terem sido feitos quando a amostra ainda possuía o invólucro metálico e ainda devido à existência de aparas à superfície resultante do corte do provete.

Embora não se consiga aferir da ordem estrutural (tamanho de grão e parâmetro de malha) obtida após tratamento térmico (devido a problemas no difractómetro) é importante referir que a sinterização a 1200°C durante 12 horas não promoveu a formação de novas fases, nem na amostra 1 nem na 2.

4.2.2. Sistema B₄C-xAl, x= 2,5; 7; 15%at.

A evolução estrutural das amostras 6, 3, 8 e 7 em função do tempo de tratamento para teores crescentes em Al encontra-se representada na Figura 36. Genericamente pode afirmar-se que todas as amostras revelam a formação de uma nova fase (identificada pelo símbolo ●) correspondente ao borato de alumínio, Al₁₈B₄O₃₃, com estrutura ortorrômbica (ICDD 32-0003), para além da fase romboédrica do B₄C.

Assim, as várias fases reportadas [37] para a mistura metal-cerâmico, Al₄C₃, B₄C, AlB₂, AlB₁₂, Al₃B₄₈C₂ (β-AlB₁₂), AlB₂₄C₄ (AlB₁₀), Al₈B₄C₇ (Al₈B_xC₆) e Al₃BC (X, Al₄BC), **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, não foram detetadas neste estudo.

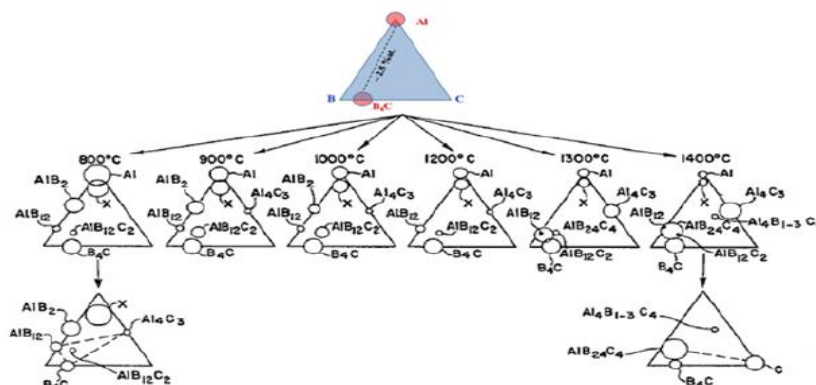


Figura 35 - Reações termodinâmicas para o sistema ternário Al-B-C entre 800 e 1400°C [37]

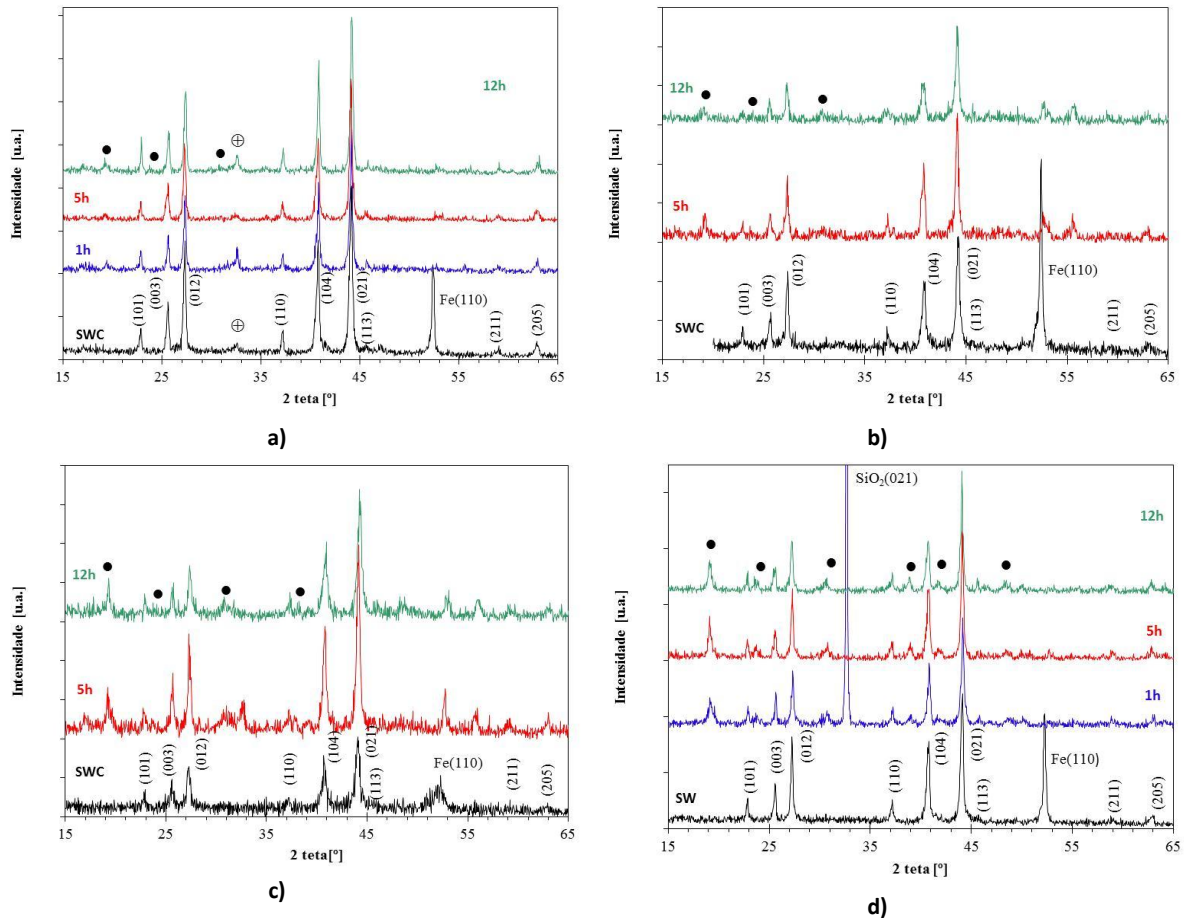


Figura 36 - Evolução estrutural em função do tempo de tratamento térmico: a) amostra 6, b) amostra 3; c) amostra 8; d) amostra 7

Atendendo à intensidade dos picos da fase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, conclui-se que esta deverá existir em maior quantidade na amostra 7 correspondente a uma composição inicial de 15%at.Al. Assim, as zonas superficiais ricas em Al detetadas por SEM, Figura 29, poderão estar relacionadas este composto. Repare-se que a análise por EDS revela um teor em O muito elevado e baixo em B. O aparecimento desta fase é, também, referido por outros autores [38]. Swarnakar *et al.* [38] afirmam que, de acordo com cálculos termodinâmicos, é possível ocorrer formação de $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ através da reação de B_2O_3 e Al_2O_3 à temperatura de 1000°C. Recordar que as partículas de B_4C comercial encontram-se passivadas.

Como não se conseguiu determinar o tamanho de grão e os parâmetros de rede, também não se aferiu o efeito do Al na estrutura romboédrica do B_4C durante o processo de sinterização. Todavia, se este estiver posicionado nas fronteiras de grão, espera-se um

menor crescimento de grão de B_4C comparativamente às amostras sem elementos de adição, amostra 1 e 2.

Por fim, importa referir a fase SiO_2 (ICDD 82-1559) indexada no difratograma da amostra 7 (B_4C -7Si, SWC plana). Trata-se de contaminação devido ao polimento efetuado. Esta fase é bem evidente nas micrografias obtidas por microscopia ótica, correspondente às partículas brilhantes finamente dispersas à superfície, Figura 17.

4.2.3. Sistema B_4C -7Si

A evolução estrutural das amostras 4 e 9 em função do tempo de tratamento encontra-se representada na Figura 37.

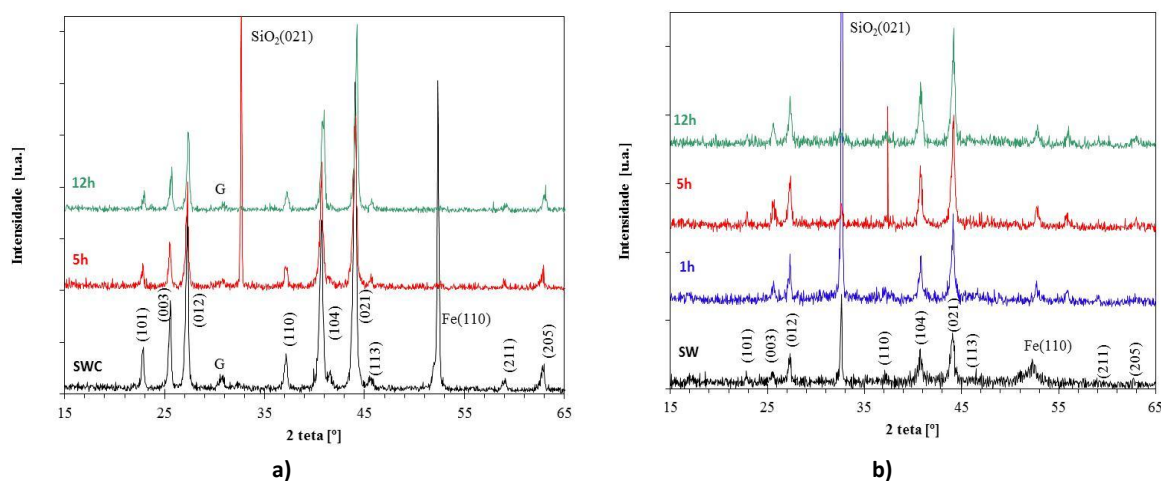


Figura 37 - Evolução estrutural da a) amostra 4 e b) amostra 9

Genericamente pode afirmar-se que em termos de evolução estrutural, o sistema B_4C -Si parece ser mais estável do que o B_4C -Al. A fase romboédrica do B_4C , predominante após SWC, mantém-se durante os vários estágios de tratamento térmico. As fases SiC e SiB_6 previstas termodinamicamente não são detetadas. Tal como no caso anterior, a fase SiO_2 (ICDD 82-1559) corresponde à contaminação por polimento e coincide com a presença de pontos brilhantes nas amostras (Figura 18 a), e 17 b)). De referir que em oposição aos sistemas contendo Al e Mg, os provetes após SWC apresentam a fase grafite. Tal pode ser explicado com base nos resultados da literatura [8]: A incorporação de Si na rede B_4C origina a segregação em C ou à formação SiC, desde que haja Si suficiente para formar este composto.

4.2.4. Sistema B₄C-Mg

No que concerne a evolução estrutural da amostra 5, Figura 38 a), parece não existir formação de fases de equilíbrio de boreto de magnésio (MgB₂, MgB₄, MgB₇ – Figura 38 b)).

As fases de contaminação contendo oxigénio e indexadas nas amostras anteriores, logo após compactação por *SWC*, não são detetadas nesta amostra mas apenas após o primeiro patamar isotérmico, apesar do elevado teor em oxigénio encontrado por análise EDS, Figura 24. Assim, a estrutura romboédrica indexada após *SWC* mantém após tratamento térmico a 1200°C durante 12 horas.

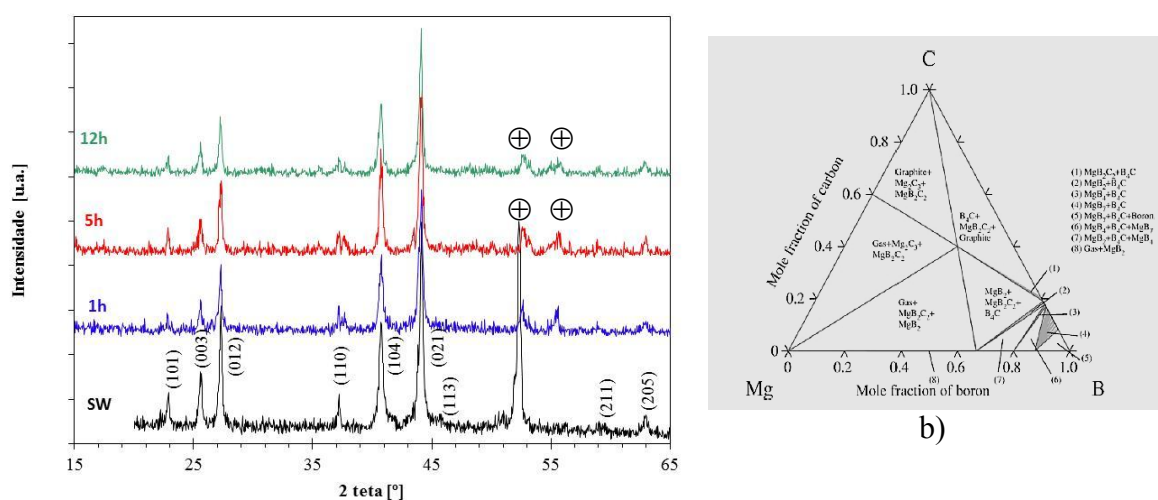


Figura 38 –a) Evolução estrutural da amostra 5, B₄C-7Mg; b) Diagrama ternário B-C-Mg (corte isotérmico a 727°C) [39]

4.3. Caracterização Mecânica

Como apenas se possuía uma amostra de cada sistema, não foi possível avaliar a sua densidade, recorrendo por exemplo ao Método de Arquimedes que seria, sem dúvida, a propriedade que validaria o grau de sinterabilidade das amostras.

Assim, optou-se por avaliar a dureza, recorrendo a um ultramicrodurómetro com carga máxima de 1000mN. A Figura 39 ilustra a evolução obtida. De salientar que apenas se obtiveram resultados das amostras cuja geometria o permitiu.

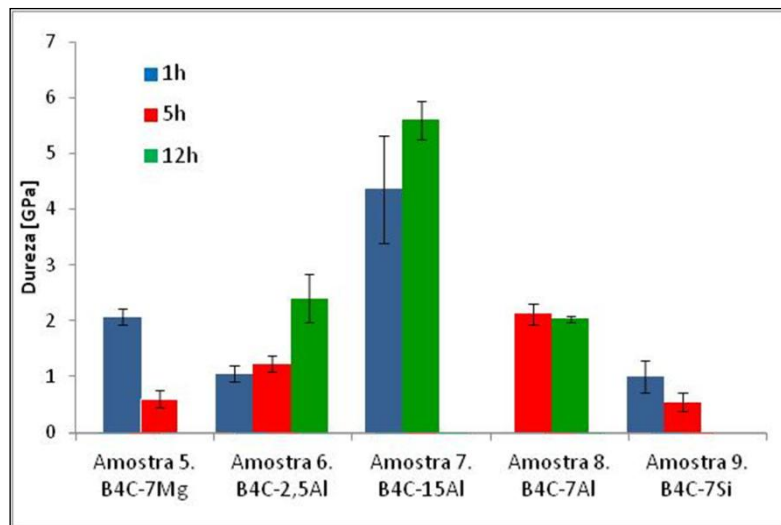


Figura 39 - Evolução da dureza das amostras após tratamento térmico a 1200°C.

Os valores de dureza obtidos são muito baixos, relativamente aos valores normalmente atribuídos ao B₄C. É a presença de Al que conduz a maiores aumentos da dureza com o aumento tempo de tratamento térmico. Estes resultados estão em conformidade com os obtidos nas caracterizações previamente apresentadas. As microestruturas mais densas após 12 horas de tratamento térmico foram as do sistema B₄C-Al (Figuras 21, 27, 28 e 32), em adição ao maior valor de contração dimensional (Figura 16).

É bem sabido que o carboneto de boro é considerado o terceiro material mais duro na natureza, sendo-lhe atribuído um valor genérico de ~30 GPa [1]. Porém, na literatura é vulgar encontrar valores de ~24 - 26 GPa para o B₄C sinterizado sem pressão [23] ou ~29 GPa após processamento por HIP [12].

O ideal seria avaliar esta propriedade mecânica recorrendo à macrodureza. Porém, dado a cor negra das amostras, a indentação é impossível de observar e medir com rigor recorrendo à microscopia ótica. Uma solução possível passaria por realizar a indentação e, posteriormente, medir as dimensões das diagonais por SEM (de acordo com a Norma ASTM C1324-99). Contudo, este procedimento é moroso e não houve tempo, no decorrer deste trabalho, para o realizar.

5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação recaiu no estudo do processo de sinterização de cerâmicos leves à base de B_4C , dopados com Al, Si e Mg. Pretendeu-se, assim, aferir a estabilidade das soluções sólidas, obtidas anteriormente, após tratamento térmico.

Para o efeito utilizaram-se misturas B_4C -M (M=Al, Si, Mg) previamente otimizada por MA e compactadas por *SWC*. Utilizaram-se também amostras compactadas de B_4C comercial e B_4C -MA. Após caracterização inicial estas foram sujeitas a tratamento térmico a $1200^\circ C$ durante 12 horas em períodos cumulativos de 1h, 4h e 7h, sendo objeto de nova caracterização em cada etapa.

Assim, podemos concluir que:

- Após 12 horas, pelas micrografias obtidas por SEM, ocorreram algumas alterações morfológicas nas amostras. Face à amostra 1, pó B_4C comercial, a amostra 2, pó B_4C após 15h MA, apresenta melhor estado de agregação.
- A nível da morfologia, as amostras contendo Al aparentam ser as mais favoráveis, uma vez que revelam melhor estado de agregação após tratamento térmico. Contudo, a análise dos espectros de XRD revela a presença de uma fase de borato de alumínio ($Al_{18}B_4O_{33}/Al_4B_2O_9$).
- Na amostra 5, B_4C -7Mg verifica-se o desaparecimento de algumas fissuras à superfície, reforçando a ideia de que ocorreu sinterização, mesmo que incompleta.
- A redução das dimensões das amostras indica uma redução de porosidade aberta. A amostra 7, B_4C -2,5Al exibe a maior contração.
- Pela análise por XRD, a estrutura romboédrica do B_4C foi mantida.
- A nível estrutural, o Si e o Mg são aqueles que provocam menos alterações após tratamento térmico.
- A contaminação por ferro detetada nos estudos anteriores [4] deveu-se à presença dos invólucros metálicos aquando da análise, não sendo detetados picos referentes ao ferro em nenhuma amostra após tratamento térmico.

- As amostras 4, 7 e 9 apresentam, também, contaminação de SiO_2 , eliminada ao fim de 12h de tratamento. Esta contaminação justifica-se pela utilização de lixas de SiC durante o corte, polimento e remoção dos invólucros das amostras.
- A presença de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{BO}_3$ foi reduzida ou eliminada após 12 horas de tratamento térmico.
- Os valores de dureza encontram-se aquém dos valores normalmente atribuídos ao B_4C . Tal deve-se ao facto de a sinterização não ter sido completa e ao método utilizado para a sua determinação (ultramicroindentação). Os maiores incrementos de dureza registam-se para as amostras contendo Al.
- O tratamento térmico a 1200°C revela-se insuficiente para sinterizar totalmente o B_4C , independentemente de conter, ou não, metais de adição, mesmo após 12 horas.

Este trabalho constitui um passo importante no estudo que se vem a desenvolver, com o objetivo de incrementar as propriedades balísticas do B_4C , bem como reduzir os seus custos de processamento.

Assim, propõe-se como trabalho futuro repensar o método de compactação dinâmica. A configuração cilíndrica permite obter vários provetes com apenas uma detonação, mas a remoção dos invólucros metálicos coloca alguns problemas. Além das contaminações que se verificam após a remoção, este processo também leva ao aparecimento de fissuras e desagregação das amostras. A configuração plana, apesar de uma remoção mais simples e eficaz, apenas produz uma amostra, ainda que com dimensões suficientes para, posteriormente, ser objeto de ensaios balísticos. É, também, necessário encontrar soluções de forma a aumentar gradualmente a temperatura de sinterização, em pequenos incrementos (100°C) e, assim, estudar os efeitos de temperaturas mais elevadas, uma vez que 1200°C se revelam insuficientes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Savio, S.G., Ramanjaneyulu, K., Madhu, V., Bhat, T. B. Bhat, "*An experimental study on ballistic performance of boron carbide tiles*", International Journal of Impact Engineering 38, (2011), 535-541
- [2] Thévenot, F., "*A Review in Boron Carbide*", Key Engineering Materials. 56-57, (1991), 59-88
- [3] Frade, J., "*Compactação Dinâmica de Materiais Cerâmicos para Protecção Balística*", Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Especialização em Energia e Ambiente, DEM-FCTUC, (2012)
- [4] Costa, A. R., "*Consolidação dinâmica de cerâmicos leves à base de B_4C* ", Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Especialização em Sistemas de Produção, DEM-FCTUC, (2011)
- [5] Barron, E. R., Alesi, A. L., Park, A. F., "*Body Armor for Aircrewman*", January Clothing and Personal Life Support Equipment Laboratory U. S. Army Natick Laboratories, Natick, Massachusetts 01760 (1969)
- [6] Domnich, V., Reynaud, S., Haber, R. A., Chhowalla, M., "*Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress*", J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 3605–3628
- [7] Werheit, H., Au, T., Schmechel, R. "IR-Active Phonons and Structure Elements of Isotope-Enriched Boron Carbide", Journal of Solid State Chemistry 154 (1999) 79-86
- [8] Riedel, R., "*Handbook of Ceramic Hard Materials*", Volume 2, Wiley-VCH, Germany (2000)

-
- [9] Raucoules, R., Vast, N., Betranhandy, E., Sjakste, J., "*Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from first principles*", Physical Review B, (2011) 014112
- [10] Chen, M., McCauley, J. W., Hemker, K. J., "*Shock-Induced Localized Amorphization in Boron Carbide*", Science 299(7) (2003) 1563-1566
- [11] Fanchini, G., Chhowalla, M., "*On ballistic performance of boron carbide*", Materials Science and Engineering (2006)
- [12] Schmechel, R., Werheit, H., Robberding, K., "*IR Active Phonon Spectra of B-C-Al Compounds with Boron Carbide Structure*", Journal of Solid State Chemistry, 133 (1997) 254-259
- [13] Neidhard, H., Mattes, R., Becher H. J., *Acta Crystallogr. Sect. B*, 26 (1970) 315
- [14] Cho, N., "*Processing of Boron Carbide*", PhD Thesis, School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology (2006)
- [15] Svilar, M., Metals Handbook, capítulo 7, 370, (1984)
- [16] Markworth, A. J., Scripta Materialia, 6: (1972) 957
- [17] Atkinson, H. V., Davies, S., "*Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing: An Overview*", Metallurgical And Materials Transactions A, Volume 31a, (2000)
- [18] Boch, P., Niépce, J. C., "*Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*", ISTE (2001)
- [19] Vasilos, T., Dutta, S.K., "*Low Temperature Hot Pressing of Boron Carbide and Its Properties*". Am. Cer. Soc. Bull. 53(5): (1974) 453-454
- [20] Zhang, F., Fu, Z., Zhang, J., Wang, H., Wang, W., Wang, Y., Shi, J., "*Ultra-fast densification of boron carbide ceramics under high heating rate and high pressure*", Ceramics International 36 (2010) 1491-1494

-
- [21] Thévenot, F., "Boron Carbide – A Comprehensive Review", *Journal of the European Ceramic Society* 6, 205 (1990) 205-225
- [22] Larker, H. T., Lundberg, R., "Near Net Shape Production of Monolithic and Composite High Temperature Ceramics by Hot Isostatic Pressing (HIP)", *Journal of the European Ceramic Society* 19: (1999) 2367-2373
- [23] Roy, T.K., Subramanian, C., Suri, A.K., "Pressureless sintering of boron carbide", *Ceramics International* 32, (2006) 227–233
- [24] Xu, C., Zeng, H., Zhang, G., "Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al-Si additive", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2012)
- [25] Oghbaei, M., Mirzaee, O., "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications", *Journal of Alloys and Compounds* 494 (2010), 175–189
- [26] Chatterjee, A., Basak, T., Ayappa, K. G., "Analysis of Microwave Sintering of Ceramics", *AIChE Journal*, 44(10) (1998) 2302-2311
- [27] Goldstein, A., Ruginetz, R., Lederman, M., "Microwave Processing of Carbide Powder Compacts", Israel Ceramic and Silicate Institute, Haifa, Israel
- [28] Kim, K. H., Chae, J. H., Park, J. S., Ahn, J. P., Shim, K. B., "Sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by spark plasma sintering", *Journal of Ceramic Processing Research*. 10(6) (2009) 716-720
- [29] Pruemmer, R. A., Bhat, T. B., Kumar, K. S., Hokamoto, K., "Explosive Compaction of Powders & Composites", Science Publishers, Enfield, NH, USA (2006)
- [30] Carton, E. P., "Shock Compaction of Ceramics and Composites", PhD Thesis, Delft University Press, Netherlands (1997)

-
- [31] Pinto, S., "Estudo do Sistema Metaestável B_4C -Al Obtido por Síntese Mecânica", Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, DEM-FCTUC (2011)
- [32] Alfeu S. Ramos et al, "*High-energy ball milling of powder B–C mixtures*", *Materials Science and Engineering, A* 422, (2006) 184–188
- [33] Khakbiz, M., Akhlaghi, F., "*Synthesis and structural characterization of Al– B_4C nano-composite powders by mechanical alloying*", *Journal of Alloys and Compounds* 479 (2009) 334–341
- [34] Abenojar, J., Velasco, F., Martínez, M.A., "*Optimization of processing parameters for the Al + 10% B_4C system obtained by mechanical alloying*", *Journal of Materials Processing Technology* 184: (2007) 441–44
- [35] Smith, W. F., "Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais", Terceira Edição, McGraw-Hill, (1998)
- [36] Li Y.Q., Qiu T., "*Oxidation behavior of boron carbide powder*", *Materials Science and Engineering* 444 (2006) 184-191
- [37] Halverson, D. C., Pyzik, A. J., Aksay, I. A., Snowden, W. E., "*Processing of Boron Carbide-Aluminum Composite*", *Journal American Ceramic Society*, 72 (5) (1989) 775
- [38] Swarnakar, A.K., Huang, S.G., Biest, O., Vleugels, J., "*Ultrafine Al_2O_3 – B_4C composites consolidated by pulsed electric current sintering*", *Journal of Alloys and Compounds* 499 (2010) 200–205
- [39] Saengdeejing, A., Saal, J. E., Wang, Y., Liu, Z. K., "*Effects of carbon in MgB_2 thin films: Intrinsic or extrinsic*", *Applied Physics Letters* 90 (2007) 151920