



• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Consolidação dinâmica de cerâmicos leves à base de B₄C

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Sistemas de Produção

Autor

Ana Rita de Carvalho Ferreira da Costa

Orientadores

Prof^a. Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Prof. José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro

Júri

Presidente	Professora Doutora Ana Paula Amaro Professora 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	Professor Doutor Ricardo Mendes Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra Professor Doutor Filipe Miguel Teixeira Dias Professor Auxiliar com Agregação da Universidade de Aveiro

Coimbra, Setembro de 2011

Ao mano e aos meus Pais.

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta constitui a derradeira etapa de um percurso académico, tão cheio de memórias, tão rico de emoções. Este momento de alegria foi construído com algumas pessoas às quais um simples agradecimento nunca será suficiente. Assim, o meu muito obrigada,

À Exma. Senhora Professora Doutora Cristina Louro, *por toda a dedicação, motivação e exigência tão essenciais para a realização desta dissertação. Mais ainda, por me dar a conhecer um mundo tão diferente da engenharia que eu conhecia.*

Ao Exmo. Senhor Professor Doutor José Baranda Ribeiro, *pelo apoio, preocupação e entusiasmo no decorrer deste trabalho. Agradeço, também, todas as explosões bem sucedidas.*

Ao Hugo, ao Pedro e, em particular, à Sara, *por elevarem o espírito de entreatajuda e companheirismo, ajudando sempre nas horas de maiores dificuldades. Foram excelentes companheiros de trabalho, são excelentes amigos.*

Aos meus amigos, *em particular ao Gantunes, ao Gustavo, à Rita, ao Abrantes, ao Ramalho, ao Vinhaça, à Evinha, à Hulk, à Nora, à Zá, ao Diogo, à Gina e à Doutora Lucília, por toda a ajuda e motivação.*

À Nônô, ao Tó, à avó Mimi, aos tios Cana e Marilai, *pela força e pelos mimos.*

À minha mãe, ao meu pai, ao meu mano e à Cati, *por acreditarem sempre em mim, incentivando-me sempre a ir mais além.*

E, finalmente, ao João, *pela ajuda, pelo carinho, fazendo-me sempre sentir amparada e confiante de que levaria este trabalho a bom porto.*

Resumo

O presente estudo tem por objectivo incrementar as propriedades balísticas do carboneto de boro (B_4C) através da dopagem deste com elementos de baixa densidade.

Para o efeito, sintetizaram-se misturas de pós, recorrendo a síntese mecânica (SM), com o objectivo de obter soluções sólidas, isto é, materiais monolíticos sem formação de misturas de fases. A insolubilidade de metais no B_4C é um parâmetro bem conhecido, pelo que as misturas obtidas por síntese mecânica são classificadas de metaestáveis. Seleccionaram-se como elementos de adição o Al, o Mg e o Si. O teor foi fixado em 7%at.. Estas misturas foram, posteriormente, conformadas por compactação dinâmica, recorrendo à configuração cilíndrica, com o intuito de manter a estrutura metaestável.

Realizada a SM e a compactação dinâmica, constatou-se que a estrutura romboédrica do B_4C se manteve para os diferentes sistemas e que não houve segregação de novas fases. Os melhores resultados foram conseguidos pela presença de Si, que parece evitar a formação da fase amorfa em carbono. Na generalidade, as amostras mantiveram a nanocristalinidade obtida por SM.

O estudo tem, portanto, implicações importantes no desenvolvimento de materiais para protecções balísticas contra impactos de maior velocidade.

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

Abstract

The present study aims to improve the performance of boron carbide (B_4C) as a ballistic armor material, by the addition of low density elements.

Therefore, powder mixtures were synthesized by Mechanical Alloying (MA) in order to obtain solids solutions, i.e., a monolithic materials without the formation of mixed or composited phases.

Three addition elements were selected: Al, Mg and Si. Its content were fixed at 7 at.%. Since the solubility level of metals in boron carbide is very low, with a maximum of ~2,5at.%t for Al and Si, the mixtures obtained were considered as metastable materials. Therefore, the compaction/consolidation must be done with unconventional techniques in order to retain the non-equilibrium structure.

The Dynamic Compaction (DC) was selected to attain bulk samples by using the traditional cylindrical configuration.

The structural characterization by X-Ray Diffraction (XRD), after MA and DC, reveal that no new phases appear and the B_4C rhombohedral structure was maintained. Nevertheless, the Raman Spectroscopy shows the presence of amorphous carbon (a-C), mainly for the B_4C -Al and B_4C -Mg systems. The best results were achieved by the addition of Si. No Raman bands concerning the a-C phase were detected and the compacted samples present very low defect levels. All the DC-systems maintained the nanocrystalinity attained by MA.

This preliminary study has important implications, showing that Si doping could be a good alternative for improving the lightweight B_4C ceramic against higher velocity threats.

Keywords: Boron Carbide, Mechanical Alloying, Dynamic Compaction, Solid Solution, Metastable, Dopant.

Índice

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas	vii
Simbologia e Siglas.....	viii
Simbologia.....	viii
Siglas	ix
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Carboneto de boro.....	4
2.1.1. Composição química e estrutura	4
2.1.2. Propriedades	6
2.1.3. Comportamento ao impacto	7
2.1.4. Processamento	7
2.1.4.1 Compactação dinâmica.....	8
3. Materiais e técnicas	17
3.1. Técnicas de processamento	17
3.1.1. Síntese mecânica.....	17
3.1.2. Compactação dinâmica	20
3.1.3. Corte e Polimento	22
3.2. Técnicas de caracterização	23
3.2.1. Análise granulométrica	23
3.2.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM) com EDS	23
3.2.3. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)	24
3.2.4. Difracção de raios-X (XRD)	24
3.2.5. Espectroscopia Raman	26
3.2.6. Ultramicrodureza Vickers	26
4. Apresentação e discussão de resultados	28
4.1. Caracterização dos materiais	28
4.2. Compactação Dinâmica	34
4.2.1. Sistemas Obtidos por SM.....	42
5. Conclusões	56
6. Referências bibliográficas	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Tropas americanas na Guerra do Vietname (1963-75) [3].....	2
Figura 2 - Alvo balístico em B ₄ C após impacto [14].....	4
Figura 3 - Diagrama de equilíbrio de fases B-C [16].....	5
Figura 4 - Representação esquemática da estrutura romboédrica do B ₄ C e diferentes politipos [16].....	5
Figura 5 - Diagrama ternário B-C-Si (1727°) B-C-Al (1400°) [16,17].	6
Figura 6 - Representação esquemática das três regiões da zona de compactação [18].	10
Figura 7 - Representação esquemática dos vários modos de dissipação de energia em compressão de pós por ondas de choque [25].	12
Figura 8 - Esquema da propagação de onda de uma configuração cilíndrica [26].....	14
Figura 9 - Setup utilizado na compactação dinâmica.	21
Figura 10 - Determinação da velocidade de detonação (provete 1).	21
Figura 11 - Esquema de corte das amostras.	22
Figura 12 - Corte e polimento das amostras.	22
Figura 13 - Imagens SEM dos pós comerciais: (a) B ₄ C, (b) Alumínio, (c) Magnésio, (d) Silício.	29
Figura 14 - Difractogramas de raios-X de pós comerciais: (a) B ₄ C comercial, (b) Alumínio, (c) Magnésio, (d) Silício.....	30
Figura 15 - Distribuição granulométrica dos sistemas sujeitos a SM- a) Sistema B ₄ C-7Al; b) Sistema B ₄ C-7Mg; c) Sistema B ₄ C-7Si.	31
Figura 16 - Difractogramas de raio-X: dos sistemas de B ₄ C-7M, com M=Al, Mg e Si, antes e depois de SM.....	32
Figura 17 - Espectros de FTIR para B ₄ C comercial e para os sistemas de B ₄ C-7M, com M=Al, Si.	33
Figura 18 - Provete com rasgo após compactação dinâmica.....	35
Figura 19 - Provete 1 de B ₄ C comercial, após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.	36
Figura 20 - Provete 10 de B ₄ C comercial, após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.	36
Figura 21 - Provete 1: SEM/EDS da amostra B ₄ C; (a) F1 Centro; (b) F1 Periferia.	38
Figura 22 - Provete 10: SEM/EDS da amostra B ₄ C; (a) F10 Centro; (b) F10 Periferia.	39
Figura 23 - Difractograma de raios-X de B ₄ C Comercial: Pó Comercial e amostras compactadas dinamicamente F1 e G10.....	40
Figura 24 - Espectro de Raman de B ₄ C Comercial: Pó Comercial e amostras F1 e F10. ...	41
Figura 25 - Provete 2 (B ₄ C-7Al) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.....	42
Figura 26 - Provete 3 (B ₄ C-7Mg) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.....	43
Figura 27 - Provete 8 (B ₄ C-7Si) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.	43
Figura 28 - Provete 2: SEM/EDS da amostra B ₄ C-7Al; (a) F2 Centro; (b) F2 Periferia.	46
Figura 29 - Provete 3: SEM/EDS da amostra B ₄ C-7Mg; (a) F3 Centro; (b) F3 Periferia. ...	47

Figura 30 - Provete 8: SEM/EDS da amostra B_4C-7Si ; (a) F8 Centro; (b) F8 Periferia.	48
Figura 31 - Difractograma de raios-X de B_4C-7Al : Mistura de pós e amostra G2.	49
Figura 32 - Difractograma de raios-X de B_4C-7Mg : Mistura de pós e amostra G3.	49
Figura 33 - Difractograma de raios-X de B_4C-7Si : Mistura de pós e amostra G8.	50
Figura 34 - Espectro de Raman das amostras de $B_4C+7\%M$, $M=Al$, Mg e Si compactadas dinamicamente.	51
Figura 35 - Gama de dureza das amostras e seus respectivos desvios-padrões (centro e periferia).	55
Figura 36 - Tamanho de grão determinado pelo método de Williamson-Hall [27].	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados obtidos por compactação dinâmica, utilizando uma configuração cilíndrica convencional para diversos materiais (Pruemmer, 1973), [23].	9
Tabela 2 - Condições de síntese mecânica.	20
Tabela 3 - Condições de compactação dinâmica para os provetes em estudo.	21
Tabela 4 - Parâmetros usados na avaliação da dureza das amostras.	27
Tabela 5 - Características dos pós comerciais utilizados neste trabalho, dados pelo fornecedor.	28
Tabela 6 - Valores característicos retirados das curvas de distribuição granulométrica.	32
Tabela 7 - Condições de compactação dinâmica densidade em verde e velocidade de detonação dos provetes 1 e 10.	35
Tabela 8 - Condições de compactação dinâmica, densidade em verde e velocidade de detonação para os provetes 2,e 8.	42
Tabela 9 - Composição química das amostras, obtida por EDS.	44
Tabela 10 - Compilação de parâmetros de detonação com parâmetros estruturais.	50
Tabela 11 - Condições de compactação dinâmica, ρ Verde, dureza e módulo de Young e porosidade.	52

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

E – Módulo de Elasticidade

\emptyset – Tamanho de grão

ε – Grau de microtensões

P- Porosidade

D- Velocidade de detonação

d_i – Diâmetro interno do provete

d_e – Diâmetro externo do provete

$h_{\text{útil}}$ – Altura útil do provete

λ – Comprimento de onda do feixe incidente

θ – Ângulo do feixe incidente

d_{10} – Diâmetro equivalente de 10% das partículas

d_{50} – Diâmetro equivalente de 50% das partículas

d_{90} – Diâmetro equivalente de 90% das partículas

B – Largura a meia altura

aH – Parâmetro de malha da rede hexagonal

cH – Parâmetro de malha da rede hexagonal

α_R – Ângulo da rede romboédrica

aR – Parâmetro de malha da rede romboédrica

%pd – Percentagem mássica

%at – Percentagem atómica

Siglas

SEG – Surface Engineering Group

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

SEM – Scanning Electron Microscope

EDS – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

XRD – X-ray Diffraction

ICDD – International Centre for Diffraction Data

SM – Síntese Mecânica

MEOV – Micro Esferas Ocas de Vidro

TMD – Theoretical Maximum Density

HEL – Hugoniot Elastic Limit

IPN – Instituto Pedro Nunes

LEDAP- Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio

ADAI – Associação para o Desenvolvimento da Aerodinâmica Industrial

HP – Hot Pressing

HIP –Hot Isostatic Pressing

CIP – Cold Isostatic Pressing

ACP – Agentes Controladores do Processo

CD – Compactação Dinâmica

1. INTRODUÇÃO

Nos dias que correm a tecnologia de armamento assume proporções nunca antes imaginadas. Paralelamente, a tecnologia de protecção tenta acompanhar esta evolução sintetizando “novos” materiais sob o lema: *salvar vidas*. O contínuo avanço do conhecimento a respeito das propriedades dinâmicas dos materiais de emprego militar, tem levado ao desenvolvimento incessante de novas tecnologias de armas e blindagens, dentro do já conhecido conceito *armor-anti-armor* (A^3). Cerâmicos duros, como o carboneto de boro, a alumina e o carboneto de silício apresentam-se como a alternativa para a protecção balística rígida, apresentando baixas densidades, excelentes durezas e elevados limites elásticos de Hugoniot (HEL).

O presente estudo insere-se numa linha de investigação actualmente em desenvolvimento, no SEG-CEMUC, que visa incrementar as propriedades balísticas do carboneto de boro (B_4C , com 18%at. de carbono), pela dopagem deste com elementos de baixa densidade.

Neste contexto, sintetizaram-se misturas de pós recorrendo à síntese mecânica com o objectivo de obter soluções sólidas, isto é, materiais monolíticos sem formação de misturas de fases. A insolubilidade de metais no cerâmico B_4C é um parâmetro bem conhecido, pelo que as misturas obtidas por síntese mecânica são classificadas de metaestáveis. Seleccionaram-se como elementos de adição o Al, o Mg e o Si. O teor foi fixado em 7%at.. Estas misturas foram, posteriormente, conformadas por compactação dinâmica com o intuito de manter a estrutura metaestável.

Este trabalho encontra-se organizado em quatro capítulos essenciais. O primeiro capítulo corresponde à introdução, onde se faz o enquadramento do estudo e se definem os objectivos. Posteriormente, é feita a revisão bibliográfica sobre o material base (B_4C), bem como sobre o processo de compactação por onda de choque. No terceiro capítulo, são apresentadas as metodologias utilizadas para processar os materiais e conformá-los, assim como as técnicas de caracterização empregues neste estudo. A apresentação e discussão de resultados constitui o quinto capítulo. Esta monografia termina com o resumo das conclusões obtidas sendo, também, apresentadas algumas ideias para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em 1967, no decurso da guerra do Vietname, os U. S. Army Natick Laboratories [2] introduziram novos coletes que consistiam na sobreposição de placas cerâmicas capazes de bloquear disparos de armas de 7mm de calibre. Estas placas eram feitas à base de carboneto de boro (B_4C), carboneto de silício (SiC) ou óxido de alumínio (Al_2O_3) e eram, também, o material base das protecções balísticas das aeronaves e dos militares. [2]



Figura 1 - Tropas americanas na Guerra do Vietname (1963-75) [3].

De entre este grupo de cerâmicos destaca-se o B_4C . Com efeito, o B_4C sinterizado é usado como armadura balística desde há muitos anos por causa da sua leveza e eficácia contra projecteis de baixa velocidade. A sua extrema dureza (cerca de 30 GPa) e limite elástico de Hugoniot (15 a 20 GPa), sugerem que o B_4C seja eficaz contra projecteis de maior velocidade, contudo isso não tem sido observado [4-6]. Este facto foi atribuído à sua baixa densidade, à sua baixa tenacidade à fractura, ou à activação de um mecanismo de fractura a altas velocidades de impacto e pressão. A última explicação foi suportada por ensaios, realizados a placas de B_4C , nos quais se verificou uma queda abrupta na resistência ao corte, quando aplicadas pressões de impacto entre os 20 e os 23 GPa [7, 8]. Essa queda na resistência associou-se, posteriormente, a uma mudança nas características de fragmentação do B_4C [9]. No entanto, a análise microscópica ao mecanismo de fractura revelou-se não conclusiva.

Estudos das propriedades dinâmicas e de resposta ao choque do B_4C apontaram que uma eventual causa poderia ser a ocorrência de amolecimento ou fusão localizados, resultantes da energia transmitida pelas ondas de choque, embora não se tenha verificado nenhuma evidência directa na caracterização das amostras sujeitas a impacto [7, 10, 11].

Outro estudo, de choque induzido, notou que a resposta mecânica de B_4C foi semelhante à do vidro amorfo [12]. Também foi especulado que o comportamento anômalo poderia ser o resultado da propagação de fissuras, deslizamento e zonas de fusão [13]. Mais recentemente, a atenção tem sido focada sobre a possibilidade de ocorrer uma transformação de fase a alta pressão [8].

Chen *et al.* [14] relataram a observação de uma amorfização localizada (Figura 2), induzida por impacto (embora estas bandas amorfas possam também surgir por escorregamento), na forma de bandas intragranulares, de 2 a 3nm, em fragmentos de B_4C sujeitos a velocidades de impacto hipercríticas ($> 900\text{m/s}$, correspondentes a pressões de 23,3 GPa). Um aspecto interessante é que as bandas amorfas não eram detectadas nos fragmentos resultantes de velocidades de impacto subcríticas. O seu trabalho eliminou, portanto, as possibilidades de falha apresentadas anteriormente, em termos de fusão ou influência de defeitos de deslocamento locais. No entanto, embora sempre encontrando o colapso do B_4C , Chen *et al.* não foram capazes de oferecer uma explicação para a origem ou mecanismo de formação das bandas amorfas altamente direccionais.

Em 2006 Fanchini *et al.* [1] mostraram que a presença de pequenas quantidades de uma minoria do politipo $B_{12}(\text{CCC})$, no B_4C não dopado, são responsáveis pela instabilidade de todo o material para pressões hidrostáticas de 6GPa, perto da pressão imediatamente abaixo da onda de choque nas condições de Hugoniot. Portanto, defendia-se que a ausência de plasticidade não era uma propriedade intrínseca do material, mas simplesmente resultante da transformação das pequenas bandas de carbono amorfo e dos icosaedros de boro em $B_{12}(\text{CCC})$. No mesmo estudo, foi sugerida que a incorporação de uma pequena quantidade de Si no B_4C , levaria à redução da fase minoritária $B_{12}(\text{CCC})$. Desta forma, o B_4C dopado com Si envolveria uma maior diferença na energia livre de Gibbs dos diversos politipos, resultando, praticamente, na eliminação completa do politipo minoritário. Estes resultados, não só determinaram a causa da falha do B_4C , mas também sugeriram uma solução prática para melhorar o seu desempenho balístico.

Com o intuito de testar o que foi sugerido por Fanchini *et al.* [1], pretende-se neste estudo dopar o B_4C com 7%at. de diferentes elementos. Não só se selecciona o Si, como, por similaridade de propriedades no que concerne à densidade e tenacidade à fractura, se selecciona, também, o Al e o Mg, que se prevê que funcionem tal como o Si, evitando a formação da cadeia CCC.

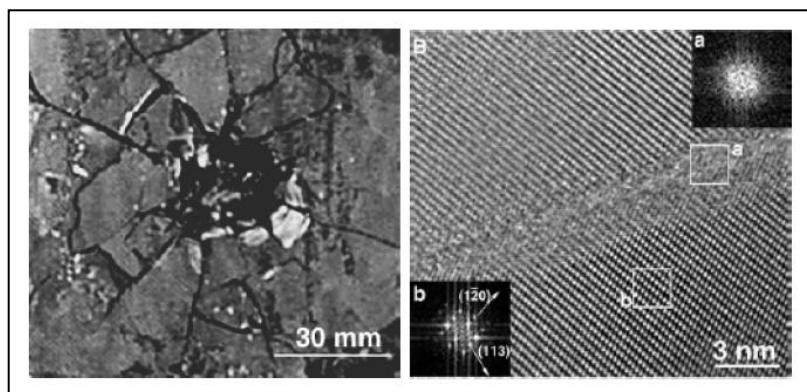


Figura 2 - Alvo balístico em B_4C após impacto [14].

2.1. Carboneto de boro

Inserido no grupo dos materiais duros não metálicos, o carboneto de boro foi descoberto em 1858, identificado e preparado em 1883 por Joly e em 1894 por Moissan. A fórmula estequiométrica B_4C foi descoberta em 1934 por R. Ridgway [15].

A preparação de pós de B_4C é feita através da redução do óxido de boro com excesso de carbono ou com magnésio e carbono. Industrialmente, o B_4C pode ser processado por sinterização, que ocorre a temperaturas superiores a $2000^\circ C$, prensagem a quente e redução de anidrido de boro. Estes processos são bastante dispendiosos, uma vez que são necessárias quantidades elevadas de energia para promover a recristalização dos pós [15].

2.1.1. Composição química e estrutura

O diagrama de fases do sistema B-C, que é apresentado na Figura 3, foi proposto em 1991. Neste diagrama, o domínio monofásico do B_4C , está compreendido entre 8,6 e 18,8% at. C, indicando que se trata de uma solução sólida de C em B com razão atômica B/C de respectivamente, ~ 10 e 4,3. Apesar da variação de composição química, este composto é vulgarmente designado por B_4C [16].

Fora do domínio monofásico coexistem dois domínios bifásicos. Para misturas pobres em carbono encontra-se B_4C e boro, ao invés, para misturas ricas em carbono, a mistura bifásica é constituída por B_4C e grafite.

O B_4C possui uma estrutura romboédrica, tal como consta na Figura 4, isto é, nos vértices da célula unitária existem oito icosaedros, cada um com doze átomos de boro.

Na cadeia central de três átomos, coincidente com a diagonal espacial (direcção [111]) acomodam-se preferencialmente os átomos de carbono. Assim, uma das configurações mais conhecida será $B_{12}(CCC)$, 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 $B_{12}C_3$ ($B_{12}(CCC)$) resulte.

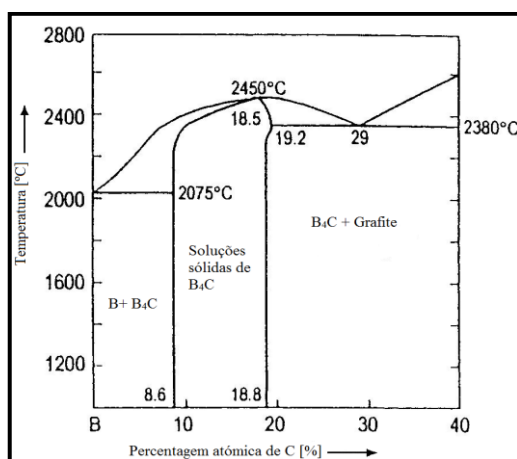


Figura 3 - Diagrama de equilíbrio de fases B-C [16].

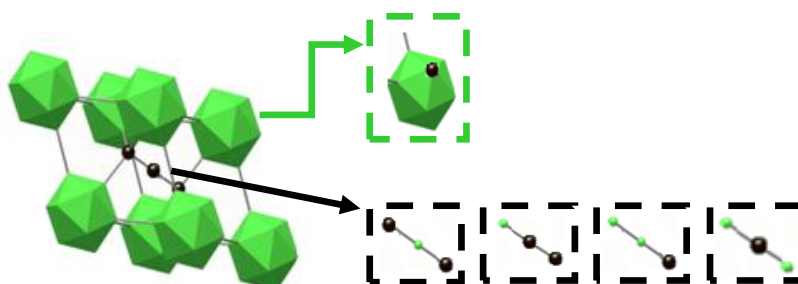


Figura 4 - Representação esquemática da estrutura romboédrica do B_4C e diferentes politipos [16].

Porém, a maioria das publicações referentes a esta temática aponta, para a existência de diferentes politipos de B_4C . Estes diferem entre eles consoante a posição dos átomos de boro e 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 (Figura 4).

A cadeia central é o sítio preferencial para acomodar átomos grandes, tais como, alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), arsénio (As) e oxigénio (O), formando soluções sólidas. De acordo com a literatura [16], a posição preferencial para acomodar átomos de Al situa-se no centro da cadeia central, enquanto que os átomos de Si substituem 1/3 das posições do carbono, situados nos términos da cadeia central. Em 2006,

Fanchini *et al.* [1] 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 as 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 carbono 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. de Si como aliás elucida a Figura 5 [16,17].

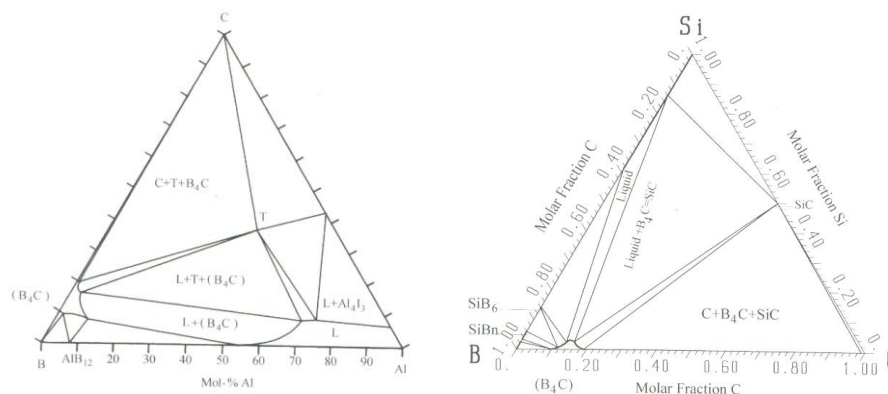


Figura 5 - Diagrama ternário B-C-Si (1727°) B-C-Al (1400°) [16,17].

2.1.2. Propriedades

Ao B_4C , podem associar-se valores de dureza tão elevados quanto 41 GPa no estado cristalino, antecedido apenas, pelo diamante e pelo nitreto de boro cúbico. Contudo, destes três materiais o B_4C é o que tem maior estabilidade a altas temperaturas [16]. A esta importante característica juntam-se outras, nomeadamente:

- Elevado módulo de Young (360 a 460 GPa);
- Baixa densidade (2,52 g/cm³);
- Elevado limite elástico de Hugoniot (HEL=17-20 GPa [18]);
- Elevada estabilidade térmica
- Elevada estabilidade química;
- Boa resistência ao desgaste;
- Elevado ponto de fusão (2450 °C);
- Boa resistência à abrasão;
- Boa capacidade de absorção de energia;

- Baixa resistência ao impacto (tenacidade – 2,9 a 3,7 MPa. m^{1/2});
- Coeficiente de Poisson (0,17) [16];

O conjunto destas propriedades faz do B₄C um material alvo de grande interesse na comunidade científica, sendo principalmente considerado no corte de metais duros, em aplicações tribológicas e nucleares e em aplicações em que é necessária resistência a meios corrosivos e/ou com elevada erosão [15, 16].

2.1.3. Comportamento ao impacto

Tipicamente, o parâmetro mais elucidativo em relação à capacidade de protecção balística de um material é o limite elástico de Hugoniot (HEL – Hugoniot Elastic Limit) que, por definição, é a força dinâmica uniaxial máxima que um material pode suportar elasticamente [19]. O B₄C possui o mais elevado limite elástico de Hugoniot entre os cerâmicos ultrapassando os seus competidores directos (Al₂O₃ e SiC) por um factor de 2 [20]. Contudo, o comportamento dos cerâmicos acima do limite elástico de Hugoniot é ainda pouco conhecido, apesar de se saber que o SiC e a Al₂O₃ mantêm uma grande resistência [21].

O B₄C, apesar de ter um HEL extraordinário, perde toda a sua resistência acima do mesmo, tendo um comportamento frágil, como relataram outros autores que, como se disse anteriormente, defenderam que ocorre uma transição para o estado amorfo quando o material é submetido a uma pressão hidrostática de 6 GPa. Tendo sugerido então a ideia de dopar o B₄C com Si de forma a evitar as cadeias CCC, e conseqüentemente a falha do B₄C.

2.1.4. Processamento

Os materiais cerâmicos são, geralmente, quimicamente inertes, duros, e refractários. Estes têm uma densidade relativamente baixa quando comparados com os metais, o que os torna um grupo interessante para aplicações de alta tecnologia. A dureza elevada, a não existência de deformação plástica, assim como o carácter refractário, são propriedades que excluem a possibilidade de processá-los por fundição, forjagem e maquinagem, como é habitual para muitos metais. Em alternativa, os materiais cerâmicos são, usualmente, sintetizados em pó, posteriormente, pré-compactados (onde lhes é conferida uma densidade em verde) e, seguidamente, sinterizados num forno, promovendo,

assim, a sua compactação final e consolidação. No que concerne ao B_4C , a literatura [15] refere frequentemente processos, como: a prensagem uniaxial (HP), com ou sem aditivos; a prensagem isostática a quente (HIP); a prensagem isostática a frio (CIP); a sinterização sem pressão, com ou sem aditivos; a sinterização por microondas e a compactação dinâmica, como alternativas para a sua conformação e consolidação. A maior parte destes processos requerem elevados níveis de energia (operando em temperaturas próximas do ponto de fusão do B_4C), outros promovem a densificação adicionando aditivos, o que implica perda das propriedades do material base e, para os que operam com pressão, apenas a compactação dinâmica atinge valores na ordem dos GPa, estando os restantes processos aquém desta ordem de grandeza.

Genericamente, é necessário um processo de alta temperatura, uma vez que a sinterização é um processo controlado por difusão. Consequentemente, durante o processo, é inevitável que ocorra crescimento de grão e/ou mudanças de composição química, para fases termodinamicamente mais estáveis. Assim, os materiais constituídos por fases metaestáveis e tamanhos de partículas muito pequenos (nanocristalinos, de alta liga e em pó amorfo) não podem ser processados usando sinterização, sem que haja perda das suas, muitas vezes únicas, propriedades iniciais. Os materiais que têm um coeficiente de difusão baixo ou que se decompõem a altas temperaturas também não podem ser processados desta forma. Para estes materiais, incluindo os que estão em estudo, que revelam um carácter metaestável (a desenvolver posteriormente), é necessário recorrer a técnicas de processamento alternativas. Uma destas técnicas é a compactação de pós por ondas de choque – a compactação dinâmica.

2.1.4.1 Compactação dinâmica

Em 1990, Francois Thévenot [15], no mais completo artigo de revisão das propriedades do B_4C , afirmou relativamente à técnica de detonação que “*the type of method is of no significant importance.*” No entanto, percorridas mais de duas décadas, pode afirmar-se que a compactação por explosivos é uma técnica emergente, largamente utilizada em *I&D* e passível de ser implementada em meio industrial, como prova toda a investigação desenvolvida no LEDAP-ADAI-FCTUC. Com efeito, para além de ser uma resposta viável à compactação de materiais com requisitos especiais de processamento, a sua utilização pode, ainda, revelar-se economicamente vantajosa ao reduzir custos

energéticos associados à conformação de materiais que exigem altas temperaturas. É de ressaltar, no entanto, que o uso desta técnica poderá não eliminar por completo a necessidade de se proceder à sinterização, ainda que assim seja, reduzirá consideravelmente a energia associada ao processo. Desta forma, assume-se que esta técnica poderá funcionar como uma pré-consolidação.

Os primeiros resultados relativos a esta técnica datam de 1973 e foram apresentados por Pruemmer [22]. Alguns destes resultados foram compilados no âmbito de uma tese de mestrado [23] que constam na Tabela 1. Como se constata, esta técnica promove densidades finais muito elevadas, onde o B_4C exibe ~98% (TMD) de densidade final.

Tabela 1 - Resultados obtidos por compactação dinâmica, utilizando uma configuração cilíndrica convencional para diversos materiais (Pruemmer, 1973), [23].

Material	Tamanho de Partícula [μm]	Densidade teórica [g/cm^3]	Densidade inicial [%TMD]	Densidade Final [%TMD]
Tungsténio	2-10	19,3	45,6	97,4
Alumínio	10-160	2,70	57,0	99,0
Alumínio	10-2000	2,70	59,0	99,8
Ferro	-	7,86	44,0	98,7
Aço-TiC	3	6,55	55,8	95,6
Al_2O_3	5	3,94	59,0	95,5
$\text{ZrO}_2+5\%\text{CaO}$	-	5,40	53	98,0
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4+2\%\text{MgO}$	3	3,18	52,3	96,3
B_4C	0-90	2,51	62,4	97,7
B_4C	0-300	2,51	70,0	99,6
Aço	30-1000	8,00	76,4	99,4

É possível utilizar esta técnica para compactar tanto materiais puros como materiais compósitos. Por exemplo, Yucel *et al.* [24] produziram compósitos de B e Al concluindo que era possível compactar compósitos metais/cerâmicos (e vice-versa) uma vez que, os provetes resultantes de compactação exibiam boa compacidade e elevada densidade. Contudo, tal como referem Mamalis *et al.*[25], o comportamento mecânico de pós sob pressão, bem como os fenómenos físicos da consolidação dinâmica, são conceitos complexos, pelo que exigem um profundo estudo a fim otimizar o processo de compactação.

Sendo assim, os seguintes subcapítulos pretendem resumir o que é essencial e crucial perceber para o uso desta técnica.

I. Mecanismo de compactação

Após a passagem da frente da onda de choque, o meio, em pó, é transferido para um estado de alta pressão, densidade e velocidade de partículas e, quando assim é, o processo de compactação ocorre num curto espaço de tempo (10 a 100 ns). A zona de compactação num pó, tal como mostra a Figura 6, é composta por uma zona de dimensão considerável em que a organização do pó é transformada numa mais densa ou, em último caso, em sólido, sob acção do choque de pressão da fonte de energia explosiva. Dentro da zona de compactação, vários investigadores têm identificado a existência de três regiões de densificação ou eliminação de vazios, que está igualmente patente na Figura 6. Os três estágios de compactação não são totalmente sequenciais, podendo-se sobrepor, ou mesmo estar ausentes. Exemplo disso é o chumbo, onde o primeiro e o terceiro estágio são de pequena importância. Já nos pós de elevada dureza, como os cerâmicos, o estágio dois é o de menor relevância.

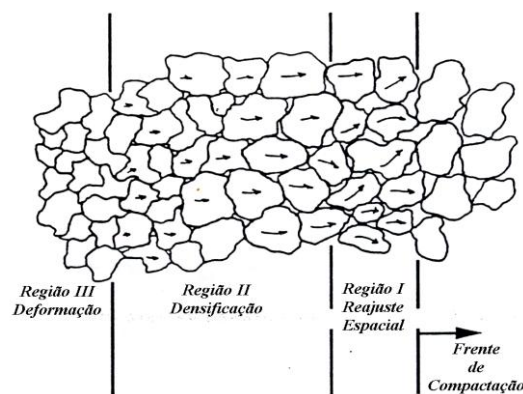


Figura 6 - Representação esquemática das três regiões da zona de compactação [18].

Imediatamente atrás da frente de compactação (região I), ocorre o rearranjo espacial das partículas. A chegada da onda de choque imprime às partículas uma velocidade inicial e estas rapidamente se rearranjam para posições mais favoráveis, isto é, para onde a resistência ao movimento é menor. Este fenómeno ocorre, aproximadamente, entre um ou dois diâmetros de partículas da zona de compactação.

É, ainda, nesta região que é alcançada a maior velocidade relativa entre partículas, daí estar associada a uma densificação notável ainda que as pressões sejam

relativamente baixas. A redução de volume, nesta região, varia entre os 30 e os 40% relativamente ao volume da matriz rígida formada pelas partículas, apesar da deformação ser reduzida e a sua ligação ser pouco significativa, uma vez quase não há geração de calor.

O aumento de pressão conduz à região II. Aqui, os pontos de contacto entre partículas aumentam rapidamente e, conseqüentemente, as áreas de contacto aumentam de tamanho à medida que a densificação continua. Devido ao atrito e à deformação das partículas produz-se calor nas suas camadas superficiais, assim, este aumento de temperatura localizado, aumenta a plasticidade das partículas ou leva mesmo à fusão das suas superfícies. Esta região é claramente maior que a região I e grande parte da deformação no pó tem lugar aqui. A velocidade relativa entre partículas diminui continuamente ao longo da região II até que as partículas se movam a uma velocidade uniforme até ao início da região III.

Na última região (III), é onde se intensifica a densificação devido à fractura das partículas e/ou à deformação do meio. Nesta última etapa são requeridas pressões muito elevadas para uma pequena diminuição de espaços vazios. Desta forma, a deformação já não depende do fluxo de material localizado, mas ocorre através do material já compactado. A continuação da densificação nesta altura resulta, normalmente, na fractura da partícula. Assim, quando possível, a densificação nesta região deve ser evitada já que é, vulgarmente, acompanhada por fissuras consideráveis, podendo mesmo ocorrer perda, ou reversão, da densificação.

O reempacotamento e rearranjo das partículas são mecanismos de densificação universais que ocorrem em todos os pós durante a compactação. Conquanto, para pós com uma elevada densidade inicial, por exemplo de 60 a 70% TMD obtida por uma pré-compactação estática ou pela optimização da distribuição de tamanho das partículas, ocorre um aumento da densificação, directamente nas regiões II e III. Portanto, a região na qual ocorre a densificação principal, depende muito das propriedades mecânicas do material, bem como, do estado de tensão, deformação e distribuição de temperatura. Para materiais com elevada ductilidade, com é o caso dos metais, é possível que ocorrera colapso dos espaços vazios que são resultado de uma elevada deformação plástica, que se concentra na superfície das partículas. Assim, a redução dos espaços vazios, nestes pós, ocorre principalmente na região II. Por outro lado, em materiais duros com fortes ligações covalentes, tais como os cerâmicos, a deformação do material é principalmente elástica

pelo que o material fractura sem quase se verificar deformação plástica. Desta forma, nestes casos a densificação principal ocorre na região I e III. Muitos materiais encontram-se entre estes dois extremos e a densificação ocorre nas três regiões [18].

II. Mecanismos de absorção de energia

O principal defeito, dos materiais cerâmicos compactados por ondas de choque, é a ocorrência de fissuras, que se propagam ao longo de todo o provete. Durante a compactação, as partículas são aceleradas ocorrendo, desta forma, choque entre elas, libertando-se assim energia por atrito. Este fenómeno leva à fusão das superfícies das partículas, até que estas solidificam. Se os materiais consolidados são frágeis, é possível que ocorra fractura de partículas, conduzindo ao preenchimento dos espaços vazios. O estado de alta pressão cria inúmeros defeitos e deslocamento de subestruturas levando muitas vezes à ruptura localizada e a micro-fissuras [25]. A dissipação de energia associada às ondas de choque, que levam o material a ficar consolidado, pode ser resumida da forma esquemática apresentada na Figura 7 [25]:

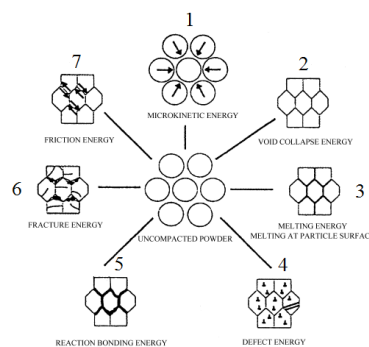


Figura 7 - Representação esquemática dos vários modos de dissipação de energia em compressão de pó por ondas de choque [25].

1. Energia cinética, adquirida pelas partículas devido à passagem da onda de choque pelo pó.
2. Colapso de vazios entre partículas, devido à deformação plástica ou viscoplástica das partículas do pó.
3. Fusão na superfície das partículas, resultante do aumento de temperaturas, que podem atingir o ponto de fusão. Representa uma das parcelas mais importantes na energia dissipada.
4. Formação de defeitos, correspondente à energia de formação de vários defeitos microestruturais, tais como, deslocamento, falhas de empilhamento, etc.

5. Energia de reacção, associada à formação de novos compostos químicos induzida pela pressão de choque e temperatura. Geralmente este fenómeno acontece na superfície das partículas.

6. Energia de fractura, frequente na consolidação dos pós frágeis, como os pós cerâmicos. Aqui a carga de choque conduz à fractura dos grãos resultando na redução de espaços vazios e consolidação do material.

7. Energia de atrito, associada ao calor libertado por atrito, desenvolvido nos contactos partícula-partícula.

III. Configurações

Na compactação dinâmica de pós, as ondas de choque são geradas ou através de um impacto de um objecto a alta velocidade ou através da detonação de um explosivo [18]. Os métodos que recorrem à energia de explosivos podem ser classificados como directos ou indirectos. No primeiro caso o provete que contém o pó está em contacto directo com o explosivo, enquanto que, no segundo caso, o explosivo provoca o impacto de um objecto contra o provete onde se encontra o pó. Os métodos de compactação podem ainda ser classificados conforme a configuração utilizada. De um modo geral, estas podem ser divididas em: planas, esféricas ou cilíndricas. As configurações planas só são passíveis de usar para espessuras muito reduzidas (poucos mm) devido à rápida dissipação de energia da onda de choque, pelo que não são adequadas a utilizações de larga escala. As configurações esféricas são interessantes pelo aproveitamento que se faz das ondas de choque, no entanto, são economicamente inviáveis e de muito difícil optimização, pelo que não são atractivas para aplicações em massa. De entre as três configurações referidas, a cilíndrica é a que apresenta maior aplicabilidade, tanto a nível industrial como a nível científico, uma vez que é mais versátil e fácil de optimizar. Esta consiste, normalmente, num provete em aço, fechado nas duas extremidades, dentro do qual se encontra o pó e que está envolto numa emulsão explosiva (Figura 8). A detonação ocorre na extremidade superior e a onda de choque propaga-se paralelamente à linha central do cilindro. Assim, devido à elevada pressão gerada pela onda de choque, o provete implode, acelerando e compactando o pó [18].

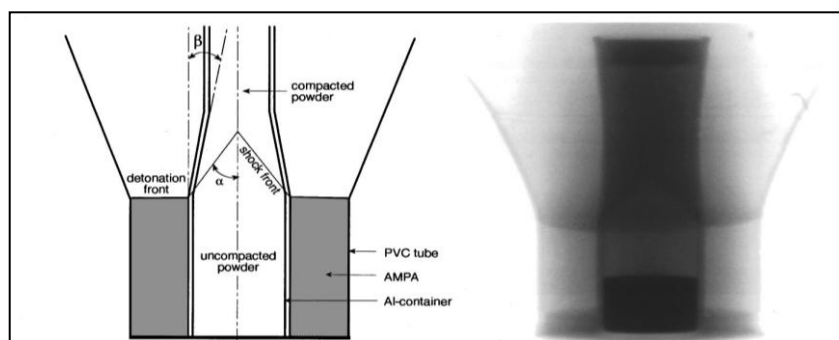


Figura 8 - Esquema da propagação de onda de uma configuração cilíndrica [26].

IV. Parâmetros do processo

Como foi referido anteriormente, os mecanismos de densificação são altamente influenciados pelo estado de tensão, deformação e temperatura que, por sua vez, são resultado da conjugação de variados parâmetros, os *parâmetros do processo*. Na configuração cilíndrica estes são passíveis de se dividir em três grupos, a saber:

- O **explosivo**, que tem implicação directa na velocidade de detonação, pressão e duração da pressão;
- O **provet** que, consoante o tipo de metal, espessura e diâmetro do cilindro induz alteração na compactação;
- O **pó a compactar** que, pela sua composição química, tamanho e forma das partículas, densidade em verde, e presença de gás no pó influenciam, à semelhança dos outros parâmetros o sucesso ou insucesso da compactação dinâmica.

Explosivo

O explosivo é a fonte de energia do processo de compactação dinâmica. A energia libertada na detonação é da ordem dos MJ/kg, o que não é excessivamente elevado quando comparado com outros tipos de reacções exotérmicas [18]. Na detonação a energia é libertada de uma forma extremamente rápida e os produtos de reacção gasosos encontram-se num estado de compressão elevado. Sendo assim, a maioria do trabalho realizado ocorre devido a expansão dos gases.

As emulsões explosivas são explosivos não ideais (substâncias em que a reacção não está completa antes das ondas de rarefacção) e que consistem em misturas de nitrato de amónio e nitrato de sódio em solução aquosa emulsionada com uma mistura de

hidrocarbonetos (óleos e ceras). Estas precisam de ser sensibilizadas para detonar. As micro esferas ocas de vidro (MEOV) constituem elementos sensibilizadores para que ocorra detonação. Estes elementos revelam-se, ainda, de maior importância por permitirem variar a velocidade de detonação e a pressão. Assim para valores mais elevados de MEOV, na emulsão explosiva, obtém-se valores de velocidade de detonação menores e vice-versa. No entanto, a velocidade de detonação depende, ainda, de outros factores, tais como, o diâmetro da carga explosiva e o tipo de confinamento [18].

Proвете metálico

Na compactação dinâmica são usados provetes, normalmente em aço, de paredes pouco espessas. O aço funciona como equalizador e transmissor da pressão sem influenciar o processo de compactação. No entanto, as variações de espessura das paredes e/ou do diâmetro do provete conduzem a condições de compactação dinâmica diferentes, este parâmetro merece atenção aquando da optimização do processo [18].

O pó a compactar

I. Tamanho e forma das partículas

O tamanho das partículas, bem como a sua forma, vão influenciar a compactação dinâmica uma vez que, quanto mais pequenas e regulares estas forem, maior será a densidade em verde do provete. Ao invés, para tamanhos de partículas maiores e/ou irregulares, aumentam-se os espaços vazios, conseqüentemente, diminui-se a densidade em verde e aumenta-se a probabilidade de concentração de gases no interior do provete [18].

II. Densidade em verde

A densidade em verde depende de diversos factores, tais como, o processo de pré-compactação, a pressão utilizada, a forma e tamanho das partículas e a distribuição granulométrica. A densidade inicial é um factor determinante uma vez que a densidade afecta a velocidade do som e a impedância de choque e esta por sua vez determina a pressão e a velocidade da onda de choque no pó durante a compactação [18].

III. Presença de gás

Ao realizar-se a pré-compactação promove-se a introdução de gás (ar) entre as partículas de pó. Durante o processo de compactação é difícil eliminar o gás presente no interior do provete sem que lhes estejam associados defeitos, assim, o ideal é minimizar ao

máximo a quantidade de gás no interior do provete, pelo que, o melhor é fazer a pré-compactação em vácuo ou após a realização desta proceder à eliminação do gás antes da compactação por explosivo.

V. Defeitos

Uma das desvantagens do processo de compactação dinâmica é a tendência para o aparecimento de fissuras, tais como:

a) em **espiral** ou helicoidais são devidas à convergência da onda de choque inicial quando o material não tem ductilidade suficiente;

b) **transversais** resultam do material a compactar não ter uma resistência ou ductilidade para acomodar a tensão de cedência e o movimento lateral induzido durante o processo. Estes defeitos podem ser evitados se, o provete permitir o deslizamento do material, houver pré-compactação estática (o maior possível) para que a densificação não seja tão elevada e, ainda, se as partículas tiverem forma esférica ou se se usar um lubrificante;

c) **radiais e circulares** são típicas de cilindros compactados e ocorrem na reflexão da primeira onda de rarefacção (ou libertação) no eixo do cilindro. Então, podem ocorrer localmente elevadas tensões de cedência que causam fendas radiais do centro para a superfície;

d) **defeito de Mach**, a ocorrência deste tipo de defeito no centro do cilindro é um exemplo de uma falha típica que resulta da reflexão irregular na frente de choque no eixo do cilindro. A formação da reflexão Mach observa-se para baixas densidades iniciais, cuja impedância é muito baixa [18].

3. MATERIAIS E TÉCNICAS

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas utilizadas e descrevem-se, de forma sucinta, as técnicas de processamento e de caracterização às quais se recorreu nesta dissertação, mencionando-se, também, as condições experimentais seleccionadas para cada uma.

3.1. Técnicas de processamento

3.1.1. Síntese mecânica

A SM é uma técnica de processamento de materiais no estado sólido que envolve sucessivas etapas de aglomeração, soldadura e fractura das partículas. No processo, pretende-se obter uma amostra de mistura quimicamente homogénea através de colisões aleatórias entre um conjunto de esferas animadas com determinado movimento e os pós que se pretende misturar. Do processo de SM pode resultar uma vasta gama de estruturas que podem, ou não, estar contempladas pelos diagramas de equilíbrio. Na maior parte dos casos, obtém-se grão de dimensões nanométricas e uma elevada densidade de deslocações, conferindo propriedades únicas ao material.

Para se atingirem as fases e/ou microestruturas desejadas, é necessário otimizar um conjunto considerável de factores envolvidos no processo, sendo que os mais relevantes são os seguintes:

- a) Tipo de moinho
- b) Dimensões e material constituinte da taça
- c) Velocidade de moagem
- d) Tempo de moagem
- e) Razão em peso entre esferas e pó
- f) Atmosfera utilizada durante a moagem
- g) Agentes controladores do processo

Para uma correcta abordagem da SM, torna-se necessário compreender a influência destes factores e as interligações entre os mesmos.

- a) Tipo de moinho

Uma maior frequência de impactos traduz-se numa maior energia de moagem. Os moinhos de elevada energia mais comuns em SM são os moinhos planetários, os moinhos vibratórios (SPEX) e os moinhos de desgaste ou atrito (attritor). Nestes três tipos de moinho, a frequência de impactos é maior nos moinhos vibratórios SPEX, e menor nos moinhos de atrito. O tempo de moagem necessário decresce com o aumento da energia de moagem.

b) Dimensões e material constituinte da taça

A taça e as esferas podem ser construídas em aço temperado, aço ao cromo temperado, aço inoxidável ou WC-Co. Durante o processo, os sucessivos impactos entre as esferas e a parede interior da taça podem provocar contaminação dos pós ao incorporar algum do material da taça e das esferas na mistura. O grau de contaminação dependerá de outros factores da SM, como o tipo de moinho, a velocidade e o tempo de moagem.

As dimensões da taça variam consoante o tipo de moinho utilizado, sendo que os moinhos de desgaste attritor têm, habitualmente, a maior capacidade e os moinhos vibratórios SPEX a menor. No processo de SM, são normalmente utilizadas esferas com a mesma dimensão.

c) Velocidade de moagem

O aumento da velocidade de moagem traduz-se num aumento da energia comunicada à mistura. No entanto, uma velocidade excessiva pode ter consequências indesejáveis devido à sua influência em factores como a trajectória das esferas de moagem ou a temperatura atingida no interior da taça.

d) Tempo de moagem

O tempo de moagem deverá ser seleccionado de modo a que o processo proporcione a homogeneização da mistura a nível morfológico, químico e estrutural.

e) Razão em peso entre esferas e pó

Este factor assume uma importância acrescida no processo de SM, uma vez que o aumento da razão esferas/pó implica um aumento do número de impactos por unidade de tempo, devido ao aumento da proporção em peso das esferas, favorecendo-se os fenómenos de aglomeração e de fractura das partículas de pó existentes entre as esferas. Simultaneamente, pode haver lugar a um aumento de temperatura, que resulta na aceleração do processo de difusão. A razão ideal esferas/pós está geralmente compreendida entre 10/1 e 20/1.

f) Atmosfera utilizada durante a moagem

A atmosfera na qual se efectua a SM tem uma importância considerável no grau de contaminação da mistura. Assim sendo, de modo a evitar processos de oxidação e contaminação, é necessário desgaseificar e selar o equipamento antes de se iniciar a moagem e realizar a SM numa atmosfera de vácuo ou de gás inerte.

g) Agentes controladores do processo

Só um adequado equilíbrio entre os processos de aglomeração/soldadura e de fractura permitirá que a SM se realize de forma apropriada. Para evitar a excessiva tendência à aglomeração que determinados materiais apresentam, torna-se por vezes necessária a adição dos denominados agentes controladores do processo (ACP). Os ACP podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, são adsorvidos pelas superfícies das partículas dos pós, diminuindo a tensão superficial destas e minimizando a formação de aglomerados. Entre os principais agentes inserem-se o ácido esteárico, hexano, metanol e etanol. Um aspecto importante associado à adição de ACP relaciona-se com a contaminação provocada pela sua decomposição durante o processo de moagem.

Neste trabalho foi utilizado um moinho planetário, bastante utilizado em investigação, especialmente na Europa, por permitir que nele sejam utilizadas pequenas quantidades de material (pós). Este aparelho consiste numa plataforma horizontal com movimento circular sobre a qual está montada, excentricamente, uma taça que roda em sentido oposto. As forças centrífugas, resultantes da rotação da plataforma num sentido e da taça no sentido oposto, apenas têm o mesmo sentido quando a taça atinge determinadas posições. Deste modo, durante determinado período de tempo cada esfera desliza na parede interior da taça facilitando assim a moagem e, ao atingir uma determinada posição, esta solta-se e atravessa a taça até colidir com a parede interna oposta.

A SM foi realizada num moinho planetário de alta energia de marca Fritsch, modelo Pulverisette 6, pertencente ao Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (GMES-DEM/UC). Este equipamento possui um sistema de compensação de massas e é controlado através de um módulo no qual são programáveis o tempo de síntese de cada ciclo, o número de ciclos, o tempo de pausa entre ciclos e a velocidade de rotação. A taça do sistema e as esferas utilizadas são de aço ao cromo temperado e revenido. O número de esferas depende da

razão esferas/pó pretendida, tendo sido neste trabalho utilizadas 15 esferas com 20 mm de diâmetro.

Os três sistemas em estudo, B₄C-Al, B₄C-Mg e B₄C-Si foram obtidos por SM, a partir de pós comerciais de B₄C, Al, Mg e Si fixando o mesmo teor em percentagem atômica do elemento de adição ao cerâmico-base: 7% at. M, M = Al, Mg, Si. A pesagem dos pós a misturar foi efectuada numa balança analítica, considerando um total de 21 g de mistura. As condições usadas estão tabeladas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de síntese mecânica.

	m _{B₄C} [g]	m _M [g]	Velocidade de Rotação [r.p.m.]	Razão esferas/material	Tempo de síntese [h]	Tempo de Pausa [min]	Paragens [h]
SM-7Al	20,255	0,745	300	15/1	49	15-10	1/3/7/13/25/49/
SM-7Mg	20,327	0,673	300	15/1	49	15-10	1/3/7/13/25/49
SM-7Si	20,226	0,774	300	15/1	73	15-10	1/3/7/13/25/49/73

3.1.2. Compactação dinâmica

Neste trabalho recorreu-se à configuração cilíndrica de acordo com o esquema apresentado na Figura 9.

A emulsão explosiva usada neste trabalho consiste numa mistura de nitrato de amónio e nitrato de sódio em solução aquosa emulsionada com uma mistura de hidrocarbonetos (óleos e ceras), à qual se adicionou, posteriormente, micro esferas ocas de vidro (5%), com o intuito de a sensibilizar, para que detone.

Para se avaliar a velocidade de detonação utilizaram-se sondas de ionização. Que foram elaboradas manualmente e colocadas de forma a estarem em contacto com a emulsão. As sondas, assim que detectam a passagem da onda de choque enviam um sinal associado a um instante (em μ s) e, sabendo a posição (mm) que as mesmas ocupam é possível, pelo método dos mínimos quadrados, traçar rectas de distância/tempo, tal como consta na Figura 10. Assim o valor da velocidade (D) foi obtido através do declive da recta.

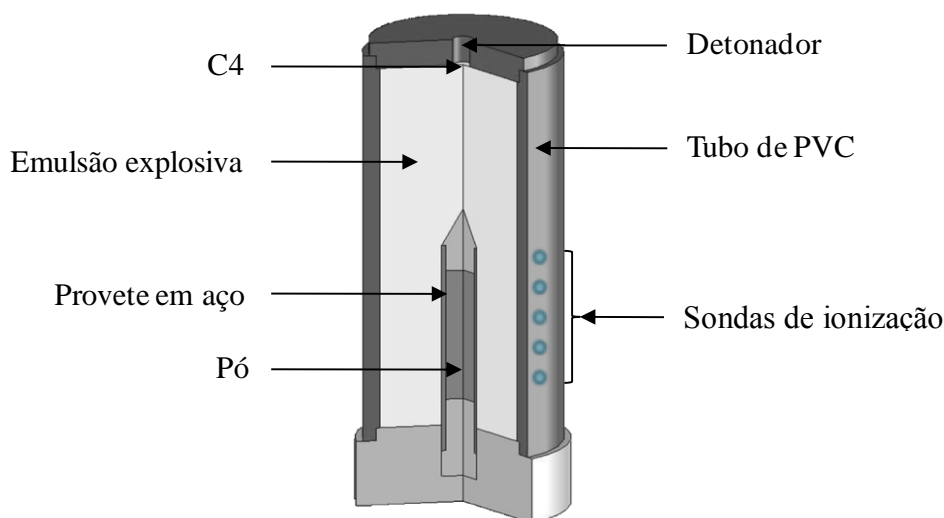


Figura 9 - Setup utilizado na compactação dinâmica.

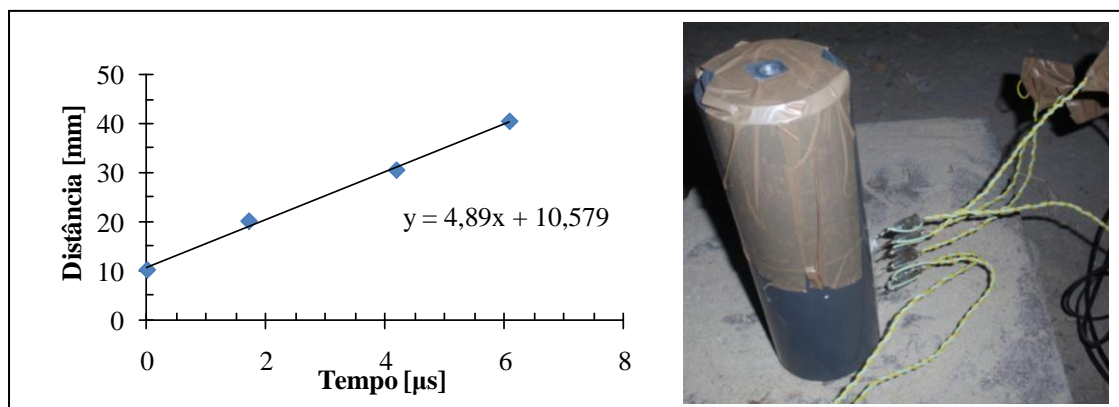


Figura 10 - Determinação da velocidade de detonação (provete 1).

As condições de detonação foram compiladas na Tabela 3. Como se pode constatar não se fizeram alterar os parâmetros do processo, pelo que a velocidade de detonação é praticamente a mesma para os cinco ensaios. Assim a densidade em verde constitui o principal elemento diferenciador destes provetes, no que concerne a condições de compactação dinâmica.

Tabela 3 - Condições de compactação dinâmica para os provetes em estudo.

	Sistemas	MEOV [%]	ρ Emulsão [ρ/cm^3]	ρ Verde [%TMD]	D [km/s]
Provete 1	B ₄ C	5	1,052	38	4,89
Provete 10	B ₄ C	5	0,894	56	4,39
Provete 2	B ₄ C-7Al	5	1,054	55	5,26
Provete 3	B ₄ C-7Mg	5	1,054	51	5,26
Provete 8	B ₄ C-7Si	5	1,089	66	5,26

3.1.3. Corte e Polimento

Após compactação dinâmica procedeu-se ao corte do provete e polimento das respectivas amostras. A Figura 11 exhibe a metodologia de corte e identificação de amostras.

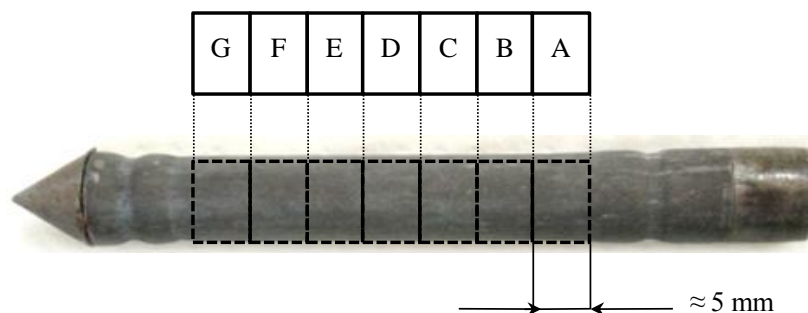


Figura 11 - Esquema de corte das amostras.

Após a compactação, todos os provetes foram seccionados transversalmente, por recurso a uma serra equipada com um disco de diamante, com 0,3 mm de espessura e 120 mm de diâmetro, onde foi usada água como lubrificante, de forma a reduzir o tempo de corte, a melhorar a qualidade da superfície e a evitar aumento da temperatura nas superfícies de contacto. As amostras foram cortadas de forma a possuírem espessuras de $\cong 5$ mm. Convencionou-se a designação de G a A para enumerar as amostras desde o topo até à base do provete, respectivamente.

Em seguida, foi efectuado o seu desbaste por recurso a lixas de SiC usando água como lubrificante. O polimento final foi feito por recurso a um pano de diamante, em água, a 150 rpm e, posteriormente, a um pano de carboneto de tungsténio, a 150rpm, utilizando suspensões de diamante (de 6, 3 e 1 μ m) como lubrificantes. Posteriormente, as amostras foram limpas num banho de ultra-sons (acetona e álcool) e em seguida secas numa corrente de ar quente. A Figura 12 apresenta as etapas de corte e polimento das amostras.

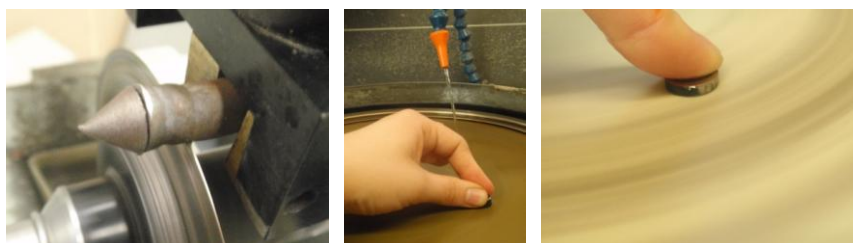


Figura 12 - Corte e polimento das amostras.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica realizada neste trabalho foi efectuada através da técnica de difracção laser, que determina a distribuição de tamanhos das partículas utilizando a distribuição espacial da luz dispersa pela amostra quando sobre ela se faz incidir um feixe de luz laser. Os raios luminosos dispersados são captados por um sistema óptico e direccionados para um detector que se encontra ligado a um computador, onde o sinal obtido é processado. Depois de tratados os dados, obtém-se a distribuição de tamanhos original da amostra e os resultados são apresentados através de um histograma do número, massa ou volume de partículas para cada intervalo de diâmetros. A partir do histograma, passa-se à curva de frequências da distribuição e, atribuindo um valor médio a cada intervalo de diâmetros, obtém-se uma representação da percentagem numérica, mássica ou volumétrica das partículas em função das suas dimensões.

A técnica foi realizada num equipamento Malvern Mastersizer 2000 pertencente ao Instituto Pedro Nunes (IPN). As análises foram efectuadas em meio aquoso e recorreu-se a uma substância tensioactiva como dispersante de modo a reduzir o efeito de aglomeração das partículas.

3.2.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM) com EDS

A microscopia electrónica de varrimento baseia-se na interacção entre um feixe de electrões com determinada energia e a superfície do material a analisar. Da interacção entre o feixe de electrões e os átomos da amostra, surgem diferentes tipos de radiação: electrões de baixa energia ou electrões secundários, electrões de elevada energia ou electrões retrodifundidos, electrões Auger, electrões absorvidos, electrões transmitidos, radiação X característica e contínua, electrões difractados, etc. Cada uma destas radiações pode ser traduzida em informação acerca da amostra, sendo necessários detectores adequados para cada uma.

Os electrões utilizados para compor o sinal que dá origem à imagem são emitidos a partir da zona de impacto. O feixe incidente pode ser operado de modo a efectuar um varrimento a duas dimensões, permitindo a obtenção de imagens bidimensionais, em que cada pixel da imagem corresponde a um ponto da superfície real.

O brilho associado à imagem é função da intensidade do sinal registado no ponto correspondente da superfície, ou seja, do número de electrões emitidos a partir desse ponto.

Para a caracterização morfológica das partículas iniciais, das misturas finais resultantes dos processos de síntese mecânica e compactação, utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento Philips XL30-Series com tensão de aceleração de 10 kV, equipado com um espectrómetro de dispersão de energia (EDS) da EDAX, pertencente ao CEMUC.

3.2.3. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é um tipo de espectroscopia que consiste em fazer incidir um feixe de radiação infravermelha, contendo todos os comprimentos de onda, numa amostra de composto. Quando a radiação infravermelha interage com o material, as ligações químicas distendem-se, contraem-se e flectem-se relativamente umas às outras de modos diferentes consoante a energia que recebem, fazendo com que cada grupo funcional presente num composto responda a um comprimento de onda bem definido. O sinal recolhido deve ser tratado, aplicando a transformada de Fourier, obtendo-se um espectro semelhante ao da espectroscopia convencional. Dado que se conhece o comprimento de onda para o qual os grupos funcionais absorvem a radiação infravermelha, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra, por comparação das bandas de absorção padrão com os picos registados no espectro obtido.

O aparelho utilizado neste estudo foi um Jasco, modelo FTIR-4200, em modo de transmitância. O ruído, causado pelo próprio aparelho, foi obtido com ensaios padrão de 24 *scans* do fundo, com as mesmas características dos ensaios a realizar nas amostras de material, nomeadamente, para números de onda na gama dos 550-4000 cm^{-1} e uma resolução de 4,0 cm^{-1} . Na análise efectiva das amostras foram efectuados 64 *scans*, e os ensaios padrão foram realizados imediatamente antes da obtenção de cada espectro.

3.2.4. Difracção de raios-X (XRD)

A estrutura dos materiais em estudo foi determinada utilizando a técnica de difracção de raios-X. Os raios-X são gerados por bombardeamento de um alvo metálico (anticátodo) com um feixe de electrões de elevada energia. Da interacção dos raios-X com

o material a analisar, alguma da radiação é difundida de forma coerente. Este fenómeno dá origem à difracção e permite determinar as fases cristalinas presentes no material em estudo, aplicando a lei de Bragg que é traduzida pela equação (1):

$$n \times \lambda = 2 \times d_{(hkl)} \times \sin \theta. \quad (1)$$

Uma vez que as estruturas cristalinas possuem distâncias interplanares da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, a lei de Bragg permite relacionar a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma família de planos d , com o ângulo entre o plano (hkl) e a direcção do feixe incidente θ , sendo λ o comprimento de onda da radiação incidente e n um número inteiro que define a ordem da reflexão. A comparação dos ângulos em que ocorre a difracção (ou das respectivas distâncias interplanares) e o conhecimento da intensidade dessa difracção permitem identificar as fases presentes na amostra, utilizando as fichas padrão (fichas ICDD).

Para além da posição e da intensidade, também, a largura a meia altura dos picos de difracção pode fornecer informação acerca das características das fases presentes no material. Para além da resolução do próprio difractómetro, a largura a meia altura depende de dois factores estruturais associados à amostra: o tamanho de grão e as tensões residuais. O tamanho de grão pode ser determinado pela fórmula de Sherrer (equação (2)) que relaciona a largura a meia altura com o tamanho das cristalites. Esta equação deve ser utilizada com precaução já que muitas vezes a presença de tensões internas não permite a sua aplicação.

$$\emptyset = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_b} \quad (2)$$

em que, \emptyset é o tamanho da cristalite (Å), k é uma constante que toma o valor de 0,9, B a largura a meia altura (rad) e θ_b o ângulo da linha de difracção ($^\circ$)

Neste trabalho foi utilizado um difractómetro de raios-X pertencente ao Instituto Pedro Nunes (IPN), da Philips, modelo X'Pert, com goniómetro PW 3020/00 que permite efectuar análises em incidência convencional ou rasante, e ao qual está associado um computador para aquisição e tratamento de dados. Este difractómetro 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 efectuados em modo convencional, num intervalo de difracção 2θ compreendido entre 20 e 120° com passo de $0,04^\circ$ e

aquisição de 1 segundo por canal. A tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV e intensidade de corrente de 35 mA.

A identificação e indexação das fases que constituem os materiais analisados foram efectuadas recorrendo às fichas ICDD. O tamanho de grão foi determinado recorrendo ao método Williamson-Hall [27]. Este método entra em linha de conta com a equação de Sherrer, considerando também as tensões residuais e o alargamento dos picos devido ao equipamento utilizado. Para determina a largura a meia altura utilizou-se software para proceder à desconvolução dos picos de difracção por ajuste a funções do tipo Voigt. Os parâmetros de rede aH , cH , αR e aR foram calculados recorrendo à estrutura cristalina em estudo. Os parâmetros de rede são calculados através do conhecimento das distâncias interplanares, fornecidas pelos difractogramas de raios-X, sendo o parâmetro de malha refinado pelo método dos mínimos desvios quadrados.

3.2.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada, na espectroscopia da matéria física e química condensada, para estudar a vibração, rotação e outros modos de baixa frequência de um sistema. Baseia-se na dispersão inelástica da luz monocromática, geralmente a partir de um laser no visível, infravermelho próximo, ou ultravioleta próximo. A luz do laser interage com fotões no sistema provocando o aumento ou diminuição da energia dos fotões do laser. Esta variação de energia fornece informações sobre os modos dos fotões no sistema. Tipicamente, a amostra é iluminada por um feixe de laser e a luz proveniente do local iluminado é concentrada com uma lente e enviada através de um monocromador. Devido à dispersão elástica, os comprimentos de onda perto da linha de laser são filtrados, enquanto o resto da luz recolhida é dispersa sobre um detector.

O equipamento utilizado foi Micro-Raman Renishaw (50 mW de potência Ar+ laser com comprimento de onda de 514,5nm) disponível no Departamento de Física da Universidade do Minho.

3.2.6. Ultramicrodureza Vickers

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 GMES, 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. As condições de ensaio encontram-se compiladas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros usados na avaliação da dureza das amostras.

Condições de ensaio	
Carga mínima [mN]	0,4
Carga máxima [mN]	1000
Número de degraus de carga/descarga	60
Intervalo de tempo entre degraus [s]	0,5
Tempo de manutenção à carga máxima [s] (fluência)	30
Tempo de manutenção à carga mínima [s] (deriva térmica)	30
Número de ensaios por amostra	6

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Tal como foi mencionado anteriormente, é objectivo deste trabalho estudar o efeito da compactação dinâmica de soluções sólidas metaestáveis à base de carboneto de boro, obtidas por síntese mecânica (SM).

Dado que as condições de SM influenciam fortemente as características finais das amostras compactadas e, conseqüentemente, as suas propriedades finais, é importante, numa primeira fase, estudar os materiais em pó, para que se estabeleçam pontos de comparação que permitam aferir em que situações se torna viável o uso de uma técnica de compactação não-convencional.

4.1. Caracterização dos materiais

Os três sistemas em estudo, B₄C-Al, B₄C-Mg e B₄C-Si, foram obtidos a partir da mistura de pós comerciais de B₄C (Neyco), de Al (Cerac), de Mg (Cerac) e de Si (Cerac). As principais características destes materiais estão compiladas na Tabela 5.

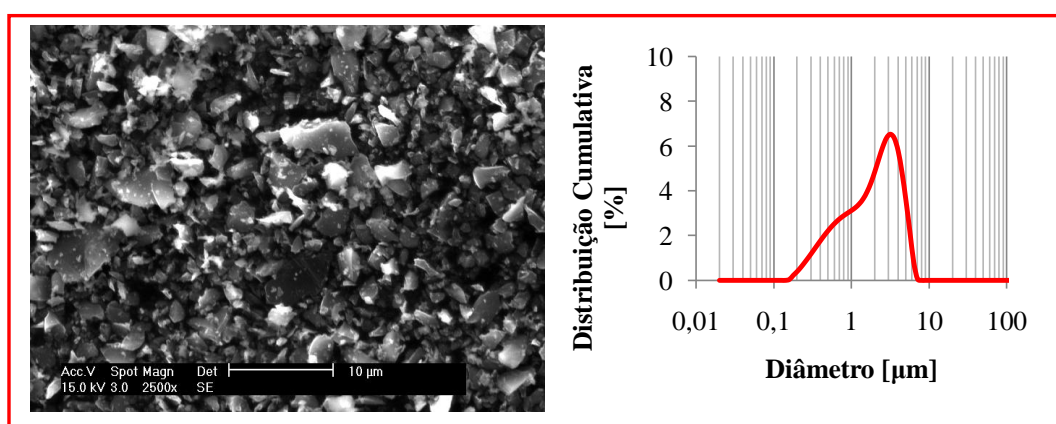
Tabela 5 - Características dos pós comerciais utilizados neste trabalho, dados pelo fornecedor.

	Pureza [%]	Diâmetro Equivalente	Densidade Teórica [g/cm ³]
B₄C	99,8	-325mesh (<44 µm)	2,52
Al	99,5	+325 mesh (44-74 µm)	2,7
Mg	99,6	+325 mesh (44-74 µm)	1,7
Si	99,9	+325 mesh (44-74 µm)	2,3

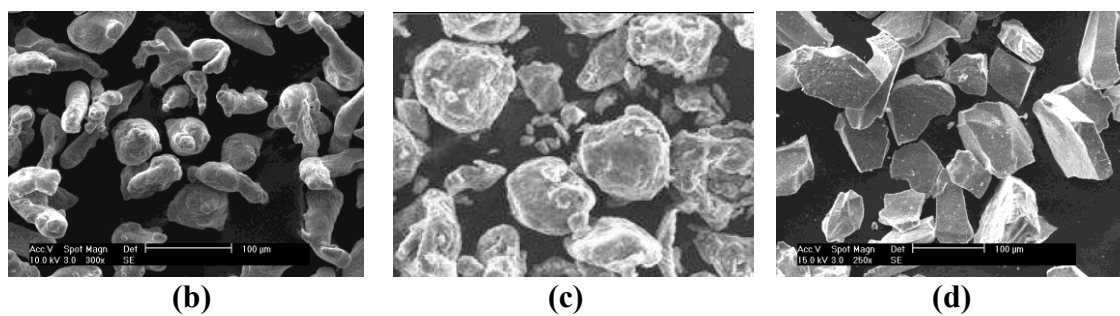
A observação por microscopia de varrimento (SEM), Figura 13, permite aferir que estamos na presença de pós com características morfológicas distintas, isto é, tamanhos e formas díspares. O material de base, pó de B₄C comercial (Figura 13 (a)), apresenta uma granulação fina de partículas irregulares poligonais com arestas angulares. A análise por difractometria laser (Figura 13 (a)) revelou que, este possui uma distribuição unimodal assimétrica, com desvio no sentido dos finos e um valor de $d_{50}=2,134\mu\text{m}$. Ambos, os resultados, mostram que os valores de tamanho de partícula estão bastante aquém do valor mencionado pelo fornecedor.

No que concerne aos elementos de adição, Al, Mg e Si as características morfológicas destes elementos estão patentes nas Figura 13 (b), (c) e (d), respectivamente.

A análise das micrografias mostra que o alumínio é caracterizado por uma granulação grossa, de partículas esféricas, relativamente regulares e de superfície lisa. À semelhança do alumínio, a granulação do magnésio exhibe uma granulação grossa e as partículas são igualmente esféricas, relativamente regulares e de superfície lisa. O silício, mostra uma granulação grossa com partículas regulares poligonais com arestas angulares e de superfície lisa.



(a)



(b)

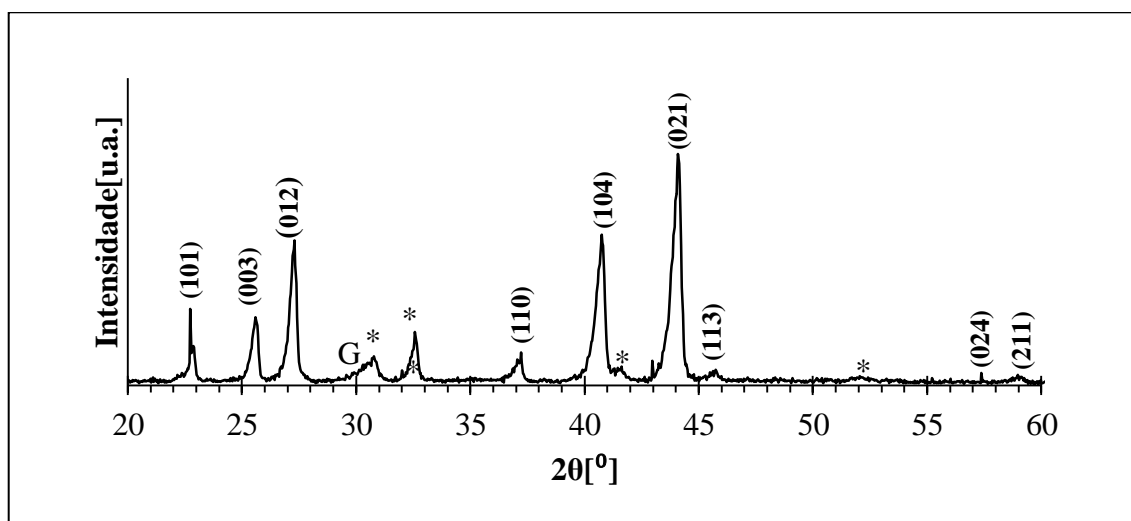
(c)

(d)

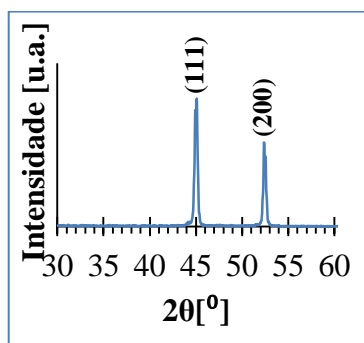
Figura 13 - Imagens SEM dos pós comerciais: (a) B₄C, (b) Alumínio, (c) Magnésio, (d) Silício.

Relativamente à estrutura apresenta-se na Figura 14 os respectivos difractogramas de raios-X.

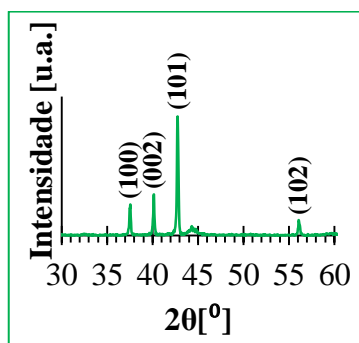
A indexação, dos picos difractados de B₄C, mostra que este composto cristaliza no sistema romboédrico, tal como indicado pela ficha padrão, ICDD 35-0798. É ainda possível identificar a presença de agentes contaminantes, nomeadamente, a grafite (símbolo G - ICDD 75-1621H) e fases contendo oxigénio (símbolo *), tais como, B₂O₃ (ICDD 06-0297), H₃BO₃ (ICDD 23-1034) e B(OH)₃ (ICDD 30-0199).



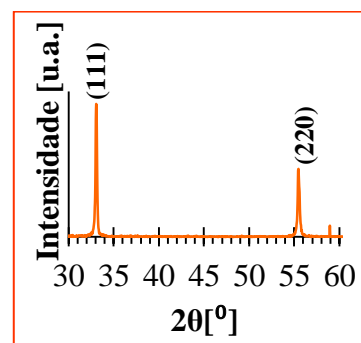
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 14 - Difractogramas de raios-X de pós comerciais: (a) B_4C comercial, (b) Alumínio, (c) Magnésio, (d) Silício.

Como já se havia referido, pó de base utilizado possui 18% at. de carbono. Uma vez que o domínio onde coexistem as duas fases se inicia a partir de 18,8% at. de carbono, é possível detectar carbono residual (símbolo G) no difractograma da Figura 14 (a).

As contaminações, referentes à presença de fases contendo oxigénio, são originadas pela simples manipulação do B_4C , que apresenta uma tendência para absorver oxigénio e humidade [28]. Este facto origina na superfície das partículas de B_4C uma camada de óxido. Li *et al* [28] indicam que o grau de oxidação, resultante da interação do B_4C 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 B_4C pelo ar circundante.

A estrutura dos elementos de adição, tal como seria de esperar, está de acordo

com as fichas padrão de indexação para materiais puros, Figura 14 (b), (c) e (d). Assim, o Al e o Si apresentam uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (ICDD 85-1327; ICDD27-1402, respectivamente), enquanto que o Mg exibe uma organização no estado sólido do tipo hexagonal compacto (ICDD 85-1327).

Após a caracterização dos pós comerciais procedeu-se à elaboração de sistemas de B_4C com 7%at. de Al, Mg e Si, para um total de 21 g (Tabela 2), por SM. Como foi referido anteriormente, a solubilidade de metais no B_4C é muito baixa. O valor previsto teoricamente é apenas de 2,5%at., no caso do Al e do Si [16]. Assim, a selecção daquele valor (7%at.) prende-se com os resultados obtidos por outros autores [1], já mencionados.

A análise granulométrica das misturas (Figura 15) não pode ser lida como um todo apesar de partilharem do mesmo denominador comum, a SM.

À semelhança do que acontecia com a distribuição do B_4C Comercial, a distribuição do sistema B_4C -7Al (Figura 15(a)) é unimodal assimétrica com desvio no sentido dos finos, no entanto, tal como seria de esperar, esta mistura apresenta um d_{50} consideravelmente inferior ao d_{50} do B_4C Comercial (Tabela 6), facto este, que é resultado de 48 horas de SM. Com efeito, a SM provocou uma diminuição do tamanho das partículas devido ao predomínio do mecanismo de fractura, em virtude da presença de uma grande quantidade de partículas frágeis na mistura.

Os sistemas B_4C -7Mg e B_4C -7Si (Figura 15 (b), Figura 15 (c)) apresentam uma distribuição granulométrica idêntica - distribuição bimodal - com efeito, é possível discernir duas populações de partículas, em ambos os sistemas.

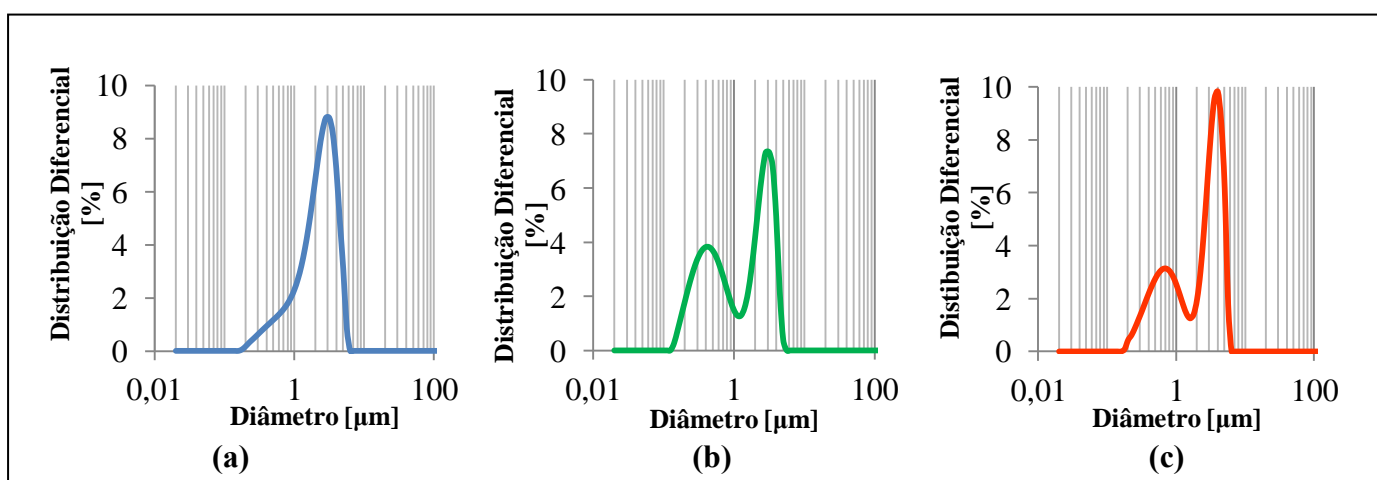


Figura 15 - Distribuição granulométrica dos sistemas sujeitos a SM- a) Sistema B_4C -7Al; b) Sistema B_4C -7Mg; c) Sistema B_4C -7Si.

Estas distribuições heterogéneas, ainda que referentes a gamas diferentes, são resultado evidente de mecanismos de fractura mais frágeis, quando comparados com os do Al, evidenciando assim uma população de finos. Este efeito não está tão evidenciado na distribuição granulométrica do sistema B₄C-7Al, uma vez que, se assiste a mecanismos de fractura do tipo frágil-dúctil, isto é, a presença do alumínio na matriz de B₄C parece alterar o tipo de fractura e, conseqüentemente, na sua distribuição granulométrica, evitando a população de partículas finas.

Tabela 6 - Valores característicos retirados das curvas de distribuição granulométrica.

	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	Moda (µm)
B₄C Comercial	0,510	2,134	4,624	2,825
B₄C +7%Al	0,260	1,437	3,406	3,070
B₄C +7%Mg	0,687	2,233	3,905	2,825
B₄C +7%Si	0,422	2,552	4,346	3,991

A difracção de raios-X constitui uma ferramenta útil na verificação da viabilidade da SM enquanto técnica capaz de processar soluções sólidas metaestáveis. Deste modo, justifica-se a necessidade de analisar as misturas antes e depois de processados.

Tomando como padrão o difractograma de B₄C comercial, representado a preto na Figura 16, é possível constatar que os difractogramas das misturas de pós antes de SM, exibem para além do elemento base B₄C, picos relativos aos elementos de adição: Al, Mg e Si.

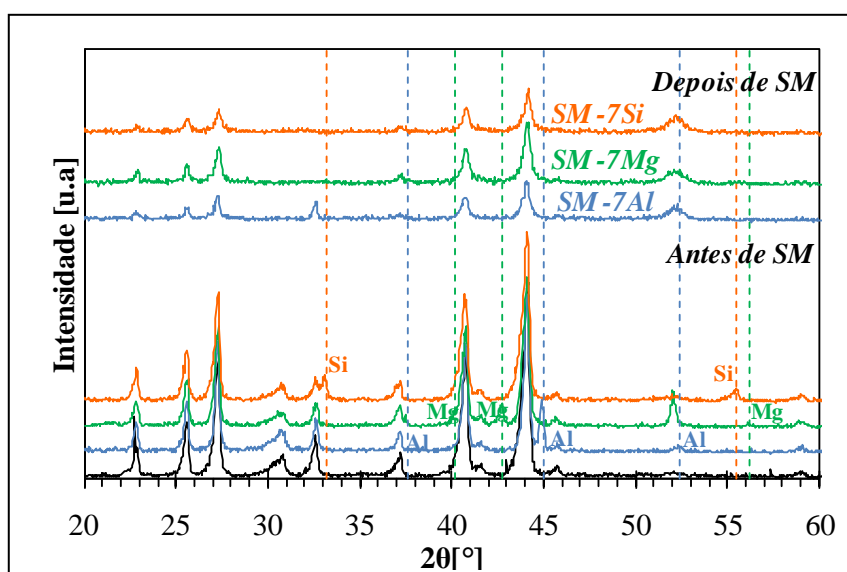


Figura 16 - Difractogramas de raio-X: dos sistemas de B₄C-7M, com M=Al, Mg e Si, antes e depois de SM.

Comparando o difractograma do B_4C comercial com os difractogramas concernentes às misturas sujeitas a SM, verifica-se que estes não revelam diferenças acentuadas. Com efeito, não há aparecimento de novos picos, apenas se verifica que os que são respeitantes a B_4C perdem ordem estrutural, na medida em que se encontram menos intensos e com maiores larguras a meia altura. No que respeita aos picos referentes a contaminações, a presença de óxidos mantém-se após SM. Tal pode ser atribuído aos tempos de paragem (1/3/6/12/24/49h), em que se retira a amostra do vaso para caracterização, apesar de se usar argon (Ar) como elemento de purga.

Com o intuito de confirmar os resultados obtidos por raios-X referentes às misturas de SM, recorreu-se também à técnica de FTIR. Apresentam-se na Figura 17 os espectros obtidos em modo transmitância.

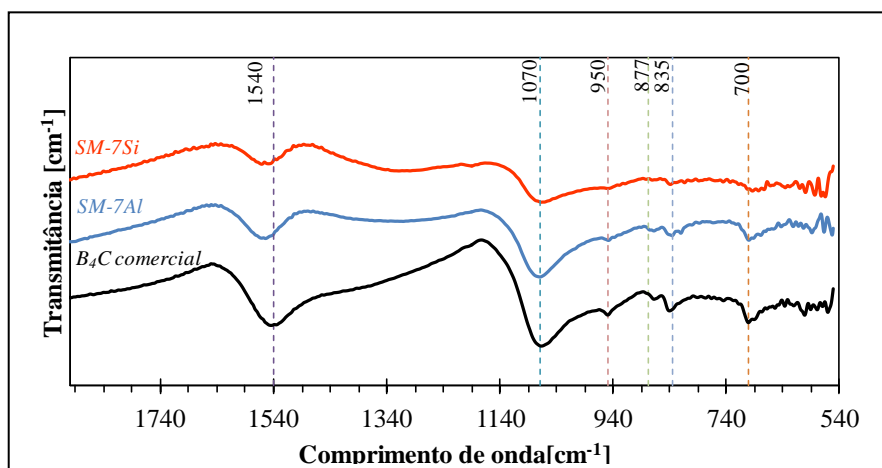


Figura 17 - Espectros de FTIR para B_4C comercial e para os sistemas de B_4C -7M, com M=Al, Si.

Como foi referido anteriormente, a estrutura do B_4C constituída por icosaedros e uma cadeia central de três átomos cujos modos de vibração podem ser distinguidos por infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR). Este conjunto de elementos estruturais podem distender-se (ou contrair) e ainda flectir-se relativamente uns aos outros, pelo que esta técnica ajuda a revelar a estrutura do composto, ao indicar os grupos que estão presentes amostra. Estes dois grupos atômicos, icosaedros e cadeias, dão origem a bandas de absorção características, isto é, cada grupo absorve ou transmite luz em certas frequências.

Genericamente, as bandas IR para baixas frequências ($<1000\text{ cm}^{-1}$) estão relacionadas com os modos de vibração dos inter-icosaedros e dos intra-icosaedros,

enquanto que a vibração anti-simétrica de distensão/contração da cadeia central, como um todo, possui bandas de infravermelho na gama $1540 - 1580 \text{ cm}^{-1}$. [29] Alguns estudos revelam que é possível, nesta gama, distinguir as cadeias do tipo C-B-C das C-B-B para valores de $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. [30, 31] A forte vibração observada a 1070 cm^{-1} é característica de uma vibração B-C de distensão/contração dos icosaedros de B_4C . [32]. Assim, os espectros de FTIR referentes aos sistemas de B_4C comercial, $\text{B}_4\text{C-7Al}$ e $\text{B}_4\text{C-7Si}$, possuem valores de frequência similares aos citados por outros investigadores para este material [33], e estão coerentes com o que anteriormente foi observado nos difractogramas de raios-X. Com efeito, o espectro de FTIR exibe, para os três sistemas, modos de vibração característicos do B_4C , sem que se assinale a presença de outras fases e verifica-se, também, que os sistemas sujeitos a SM perderam ordem estrutural, tal como se constata na Figura 17.

É, no entanto, importante ressaltar que os sistemas sujeitos a SM exibem pequenos desvios na gama $1540 - 1580 \text{ cm}^{-1}$ referentes, portanto, à cadeia central, que não permitem identificar com exactidão qual o tipo de cadeia presente no B_4C e nos sistemas. De acordo com outros autores [34], não é possível determinar experimentalmente a estrutura concreta do carboneto de boro no limite rico em carbono (20% at C). Mantém-se, portanto, em aberto, o que muitos autores têm vindo a discutir, por exemplo, Neidhard *et al.*[35], assumem que é possível acomodar um átomo de alumínio na cadeia central de três átomos. No entanto, para que tal acontecesse esperava-se que a distorção induzida pelo Al na cadeia central fosse mais evidente do que a observada, pelo que, não é possível aferir se os elementos de adição se encontram ou não na cadeia central.

4.2. Compactação Dinâmica

A compactação dinâmica (CD), enquanto processo não convencional de compactação de materiais, revelou-se de difícil optimização por abranger inúmeras variáveis, tais como: tamanho e forma das partículas; densidade em verde; ar presente no pó; tubo metálico (tipo de metal, espessura da parede e diâmetro); velocidade de detonação; pressão da onda de choque; etc.

Associado ao número elevado de parâmetros experimentais, há que salientar também aqueles ensaios que foram mal sucedidos, tendo-se assistido à perda de material,

após ensaios de detonação, devido ao rasgo formado na parte inferior do provete (Figura 18). Assim o número de provetes ensaiados foi superior ao apresentado neste trabalho.



Figura 18 - Provette com rasgo após compactação dinâmica.

O presente subcapítulo inicia-se pela apresentação dos resultados de dois provetes do cerâmico comercial, denominados de provete 1 e 10, os quais serviram de base para a caracterização posterior das soluções sólidas obtidas por SM correspondentes aos provetes 2, 3 e 8.

As condições de detonação dos provetes de B₄C estão sumariadas na Tabela 7 e as

Figura 19 e Figura 20, mostram os provetes 1 e 10, respectivamente.

Tabela 7 - Condições de compactação dinâmica densidade em verde e velocidade de detonação dos provetes 1 e 10.

B ₄ C	MEOV [%]	ρ Emulsão [ρ/cm^3]	ρ Verde [TMD%]	D [km/s]
Provette 1	5	1,052	38	4,89
Provette 10	5	0,894	56	4,39

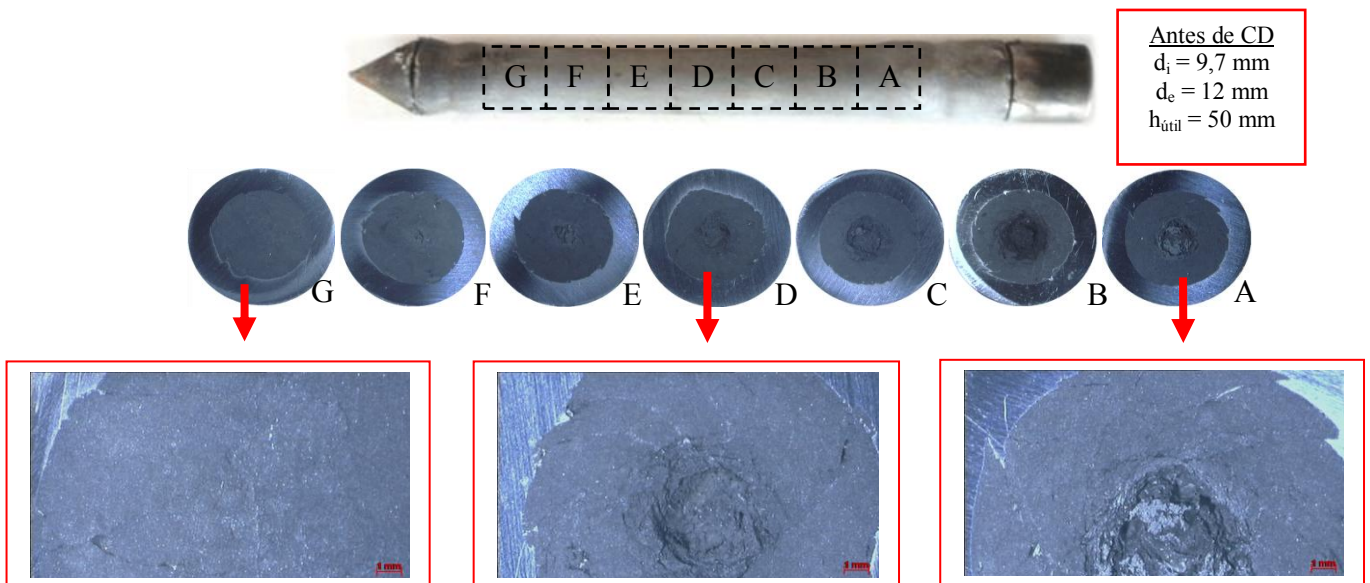
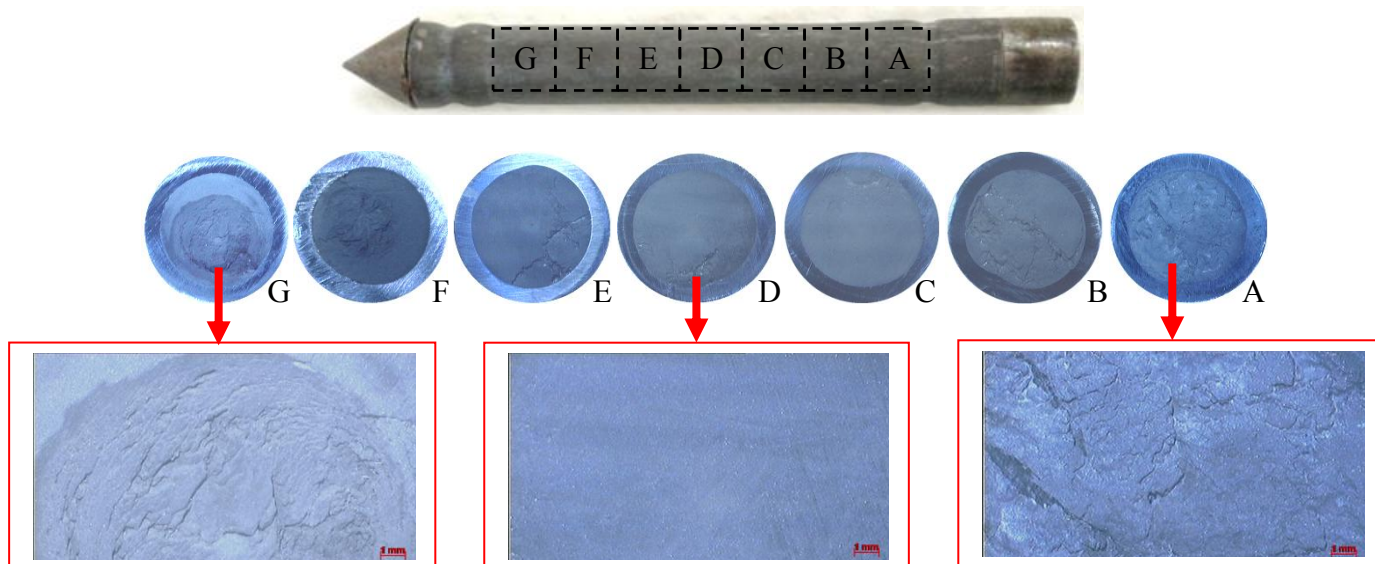


Figura 19 - Provete 1 de B₄C comercial, após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.**Figura 20 - Provete 10 de B₄C comercial, após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.**

Na

Figura 19, observa-se um defeito no centro da amostra que parece iniciar-se logo no topo do provete (amostra F) estendendo-se à sua base (amostra A). Este defeito é conhecido como defeito de Mach, que é comum nas configurações cilíndricas e identificável através do furo no centro do provete. Está normalmente associado à reflexão irregular da onda de choque no centro do provete e pode ser eliminado com a redução da velocidade de detonação, e logo da pressão de detonação do explosivo.

Como já havia sido referido, para evitar estes defeitos é aconselhável diminuir as pressões de compactação. Outra forma de prevenir o defeito de Mach, passa por aumentar o total de energia dissipada na onda de choque inicial, isto é, incrementando a distância que a onda inicial tem de se deslocar antes de se reflectir., portanto, aumentando o diâmetro do tubo que contém o pó a compactar.

Desta forma, impôs-se a realização de um outro ensaio, o provete 10 (Figura 20), alterando a dimensão do provete (isto, é diminui-se de 0,15mm a espessura da parede do provete e aumenta-se a altura útil do provete). O enchimento do provete 10 foi efectuado manualmente colocando, em média, 0,5g de pó no provete, antes de compactar manualmente com um punção. Este procedimento permitiu aumentar a densidade em verde de aproximadamente 50%, tal como consta na Tabela 7.

Ainda que diminuir a pressão de compactação fosse aconselhável, para evitar aquele tipo de defeito, optou-se por manter a mesma gama de velocidade de detonação e pressão, por se ter verificado experimentalmente que conduz a uma compactação mais eficaz. Com efeito, manteve-se a mesma percentagem de micro esferas ocas de vidro (MEOV) na emulsão que, como se sabe, permite variar a velocidade de detonação e pressão.

O segundo passo tomado para otimizar o processo, passou por alterar o modo de selagem do provete. Os provetes, de uma maneira geral, foram selados no meio ambiente e, apesar de se usar a mesma pressão de compactação, alguns provetes ficavam esbeltos e compactados, outros, por outro lado, perdiam o pó após formação de um rasgo. Este facto levava a crer que seria devido à presença de ar no interior dos provetes. Então, por uma questão de prevenção, selou-se o provete 10 em vácuo depois de o deixar 48:00h (já cheio) numa câmara sob vácuo.

Como a Figura 20 permite comprovar, o processo foi bem sucedido, no que concerne a evitar o rompimento do provete e à ocorrência do defeito Mach. Todavia não foi possível evitar defeitos nas amostras, como sejam as fissuras radiais e circulares, principalmente nas extremidades do provete. Como se sabe, as fissuras radiais e circulares são resultado da reflexão da primeira onda de rarefacção (ou libertação) no eixo do cilindro, uma vez que, o material próximo do tubo se encontra sujeito a uma tensão de compressão superior à do material do centro da amostra.

Analisando a microestrutura dos compactos por SEM, Figura 21 e Figura 22, verifica-se, como seria de esperar pelos valores da densidade, que ocorreu uma boa compactação mas não consolidação, já que não é evidente qualquer ligação entre as partículas.

A análise por EDS, revela uma relação de picos de B e C de aproximadamente 5, valor similar ao obtido no pó comercial ($B_{82}C_{18}$; B/C= 4,5). É ainda detectável a contaminação por oxigénio que pode ser reportada ao processo de preparação (corte, polimento, manuseamento).

Como era espectável, a amostra F1 apresenta, ao longo da sua superfície, morfologias muito distintas. Na zona central, a amostra F1 exhibe o defeito de Mach e, na zona circundante ao furo, a matriz é porosa. Na periferia, a amostra F1 apresenta uma morfologia parecida à do centro da amostra F10, ainda que F10 exhiba consideravelmente

mais poros, no entanto, estes tendem a diminuir com a aproximação da periferia. Estes defeitos podem ser devido ao baixo grau de coesão interparticular.

As superfícies das duas amostras são facilmente identificáveis como contendo o pó de B₄C comercial (Figura 16 (a)), uma vez que as partículas continuam irregulares poligonais com arestas angulares, a única diferença é que estas últimas, estão compactadas.

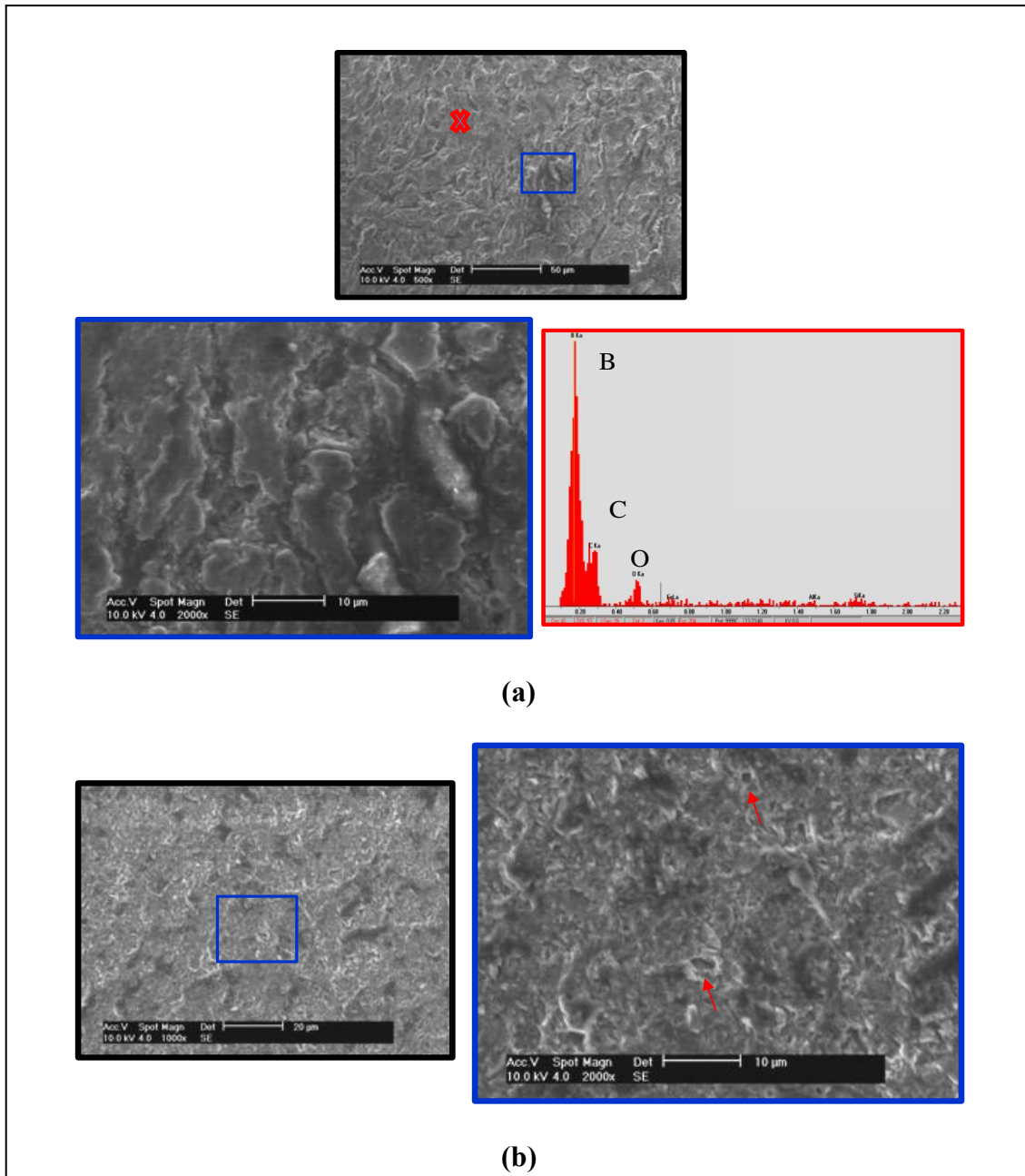


Figura 21 - Provete 1: SEM/EDS da amostra B₄C; (a) F1 Centro; (b) F1 Periferia.

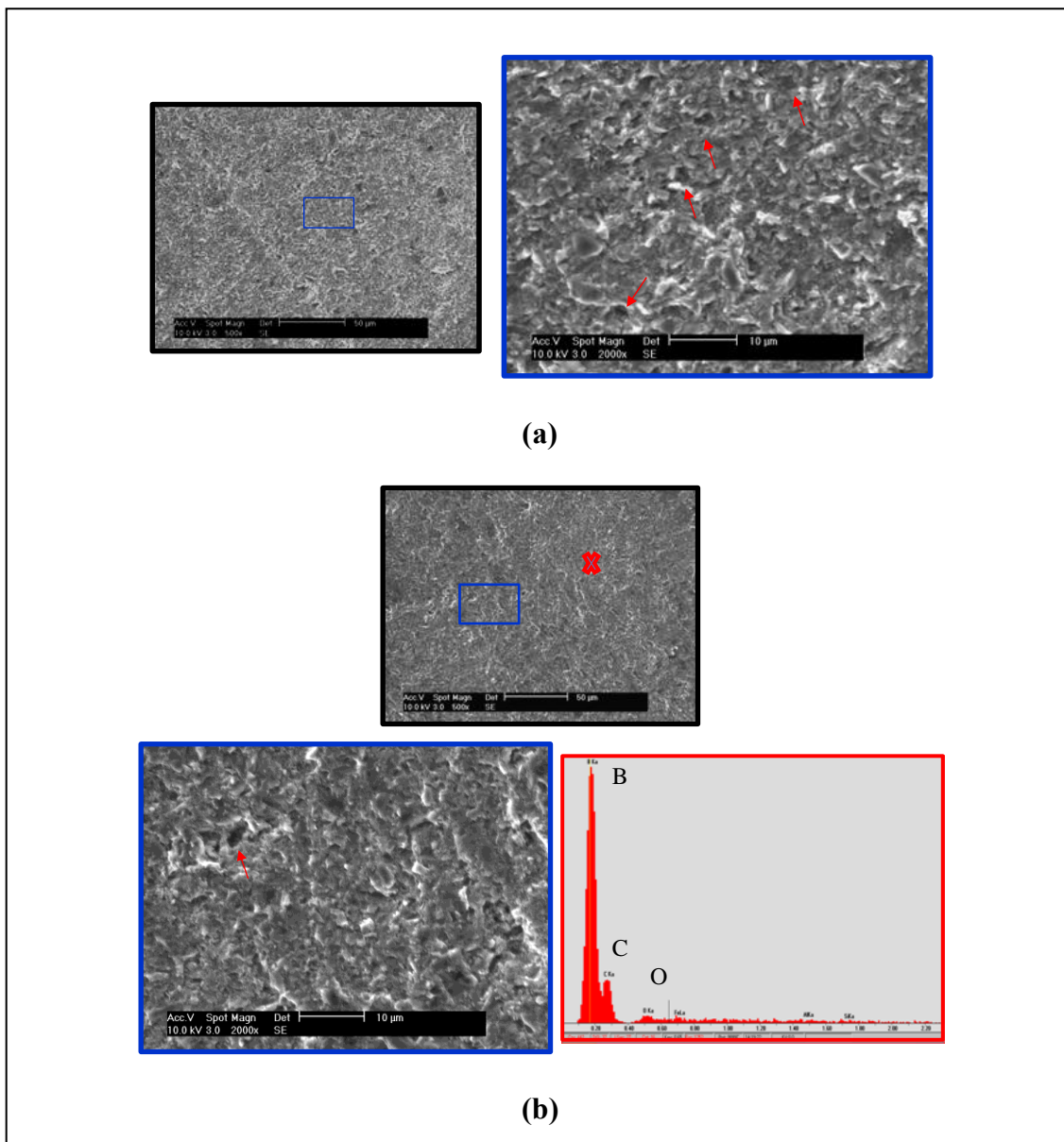


Figura 22 - Provete 10: SEM/EDS da amostra B₄C; (a) F10 Centro; (b) F10 Periferia.

Para aferir se as velocidades/pressões de compactação tinham, ou não, induzido a formação de fases amorfas, previstas por outros autores [1], os provetes 1 e 10 foram submetidos a difracção por raios-X. A Figura 23 mostra os difractogramas obtidos. Para efeitos comparativos, colocou-se também o difractograma obtido para o pó comercial.

Com efeito, como se pode observar, não há formação de novas fases, nem na amostra G1, nem na amostra G10. Assim, a estrutura inicial romboédrica do B₄C é mantida para valores de D até 5 km/s.

Com efeito, tanto a amostra G1 como a amostra G10 não apresentam picos de difracção para além picos correspondentes aos elementos anteriormente identificados no pó

de B_4C comercial. Conquanto, no que concerne à estrutura do B_4C , esta perde ordem estrutural, justificando-se este facto tendo em conta a pressão, resultante da onda de choque, a que esta estrutura foi sujeita. Mas a perda de ordem estrutural não é a única consequência estrutural resultante da compactação dinâmica, de facto, verificam-se ligeiros desvios (unidireccionais) dos picos. Estes desvios foram causados por tensões induzidas pela compactação dinâmica. No que diz respeito a agentes contaminantes, o óxido perde expressão na amostra G1 ($2\theta=32,6^\circ$) mas mantém-se idêntico ao pó de B_4C comercial na amostra G10. Relativamente ao pico intenso que surge a $2\theta=52^\circ$, não se trata da evolução estrutural dos óxidos porque, como já se referiu, estes não ganham ordem estrutural. Na verdade, o aumento de intensidade de difracção a $2\theta=52^\circ$ trata-se da sobreposição de um pico respeitante às contaminações de ferro. É possível comprovar esta indexação pela ficha padrão do ferro ICDD 06-0696. Estas contaminações são resultado do ensaio de raios-X ter sido feito com o invólucro inicial em aço.

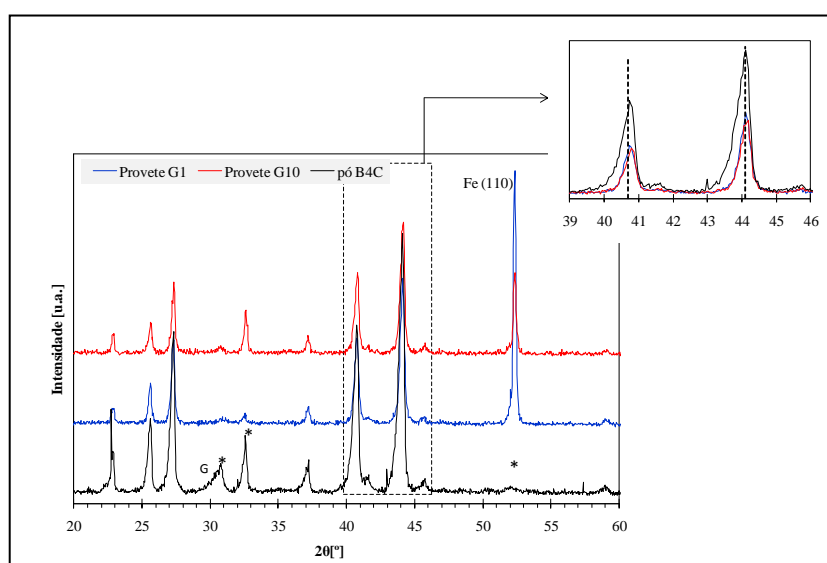


Figura 23 - Difractograma de raios-X de B_4C Comercial: Pó Comercial e amostras compactadas dinamicamente F1 e G10.

Os provetes 1 e 10 foram, ainda, caracterizados por espectroscopia Raman, Figura 24.

O B_4C possui dois picos estreitos perto 500 cm^{-1} e uma sequência de picos com maior largura localizados no intervalo entre 600 e 1200 cm^{-1} . O primeiro está associado a vibrações das cadeias centrais presentes na célula unitária, enquanto os restantes são relativos às vibrações dos icosaedros [36].

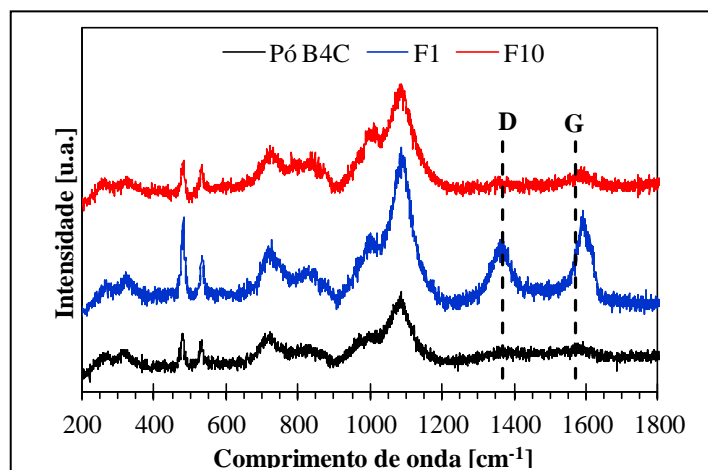


Figura 24 - Espectro de Raman de B_4C Comercial: Pó Comercial e amostras F1 e F10.

Relativamente aos espectros das amostras compactadas dinamicamente, verifica-se que estão em concordância com o espectro do B_4C (Figura 24). Tal como no caso do B_4C , os espectros das amostras apresentam os dois picos iniciais perto dos 500 cm^{-1} e a sequência de picos entre 600 e 1200 cm^{-1} , com intensidade máxima por volta dos 1100 cm^{-1} . No entanto, estes picos apresentam menores larguras à meia altura e intensidades máximas superiores quando comparadas com o espectro B_4C .

O grupo de Tallant *et al* [37, 38] estudou isótopos de C e as dependências do teor de C no B_4C , utilizando laser de 515 nm . Eles atribuem às duas bandas estreitas perto de 500 cm^{-1} , as vibrações das cadeias CBC. A intensidade de ambas as bandas diminui progressivamente com a diminuição do teor de carbono, que é atribuído pelos autores à substituição gradual das cadeias de CBC pelas cadeias CBB. O que, aliás, se pode verificar na amostra F1.

Uma outra característica revelada por esta técnica é a clara presença da grafite na gama dos 1300 aos 1700 cm^{-1} . É sabido que, por espectroscopia Raman, o diamante exhibe um único pico para um comprimento de onda de 1332 cm^{-1} , enquanto que o carbono grafitico monocristalino apresenta também um único pico (relacionado com as ligações sp^2) mas para frequências mais elevadas, 1580 cm^{-1} , sendo denominado de pico G [39]. Porém, o espectro Raman da grafite policristalina, para além do pico G, exhibe um outro a 1350 cm^{-1} , denominado de D, relacionado com a configuração desordenada nos anéis sp^2 sob a forma de pequenos agregados (“clusters”) do tipo grafitico, [39]. Estes picos são passíveis de se detectar nos três espectros apresentados, no entanto, é na amostra F1 que o carbono amorfo se manifesta mais intensamente.

4.2.1. Sistemas Obtidos por SM

As condições de detonação dos provetes 2, 3 e 8, relativos aos sistemas B_4C-7Al , B_4C-7Mg e B_4C-7Si , respectivamente, encontram-se sumariadas na Tabela 8. As imagens obtidas por microscopia óptica, dos referidos provetes, encontram-se nas Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

O estudo comparativo das morfologias dos três sistemas, observadas por microscopia óptica, permite inferir que não ocorreu o defeito de Mach, anteriormente obtido no provete 1.

Convém relembrar que foram mantidas as dimensões usadas no provete 10, que já com este se tinham revelado uma boa opção.

Tabela 8 - Condições de compactação dinâmica, densidade em verde e velocidade de detonação para os provetes 2,e 8.

	Sistemas	MEOV [%]	ρ Emulsão [ρ/cm^3]	ρ Verde [%TMD]	D [km/s]
Provete 2	B_4C-7Al	5	1,054	55	5,26
Provete 3	B_4C-7Mg	5	1,054	51	5,26
Provete 8	B_4C-7Si	5	1,089	66	5,26

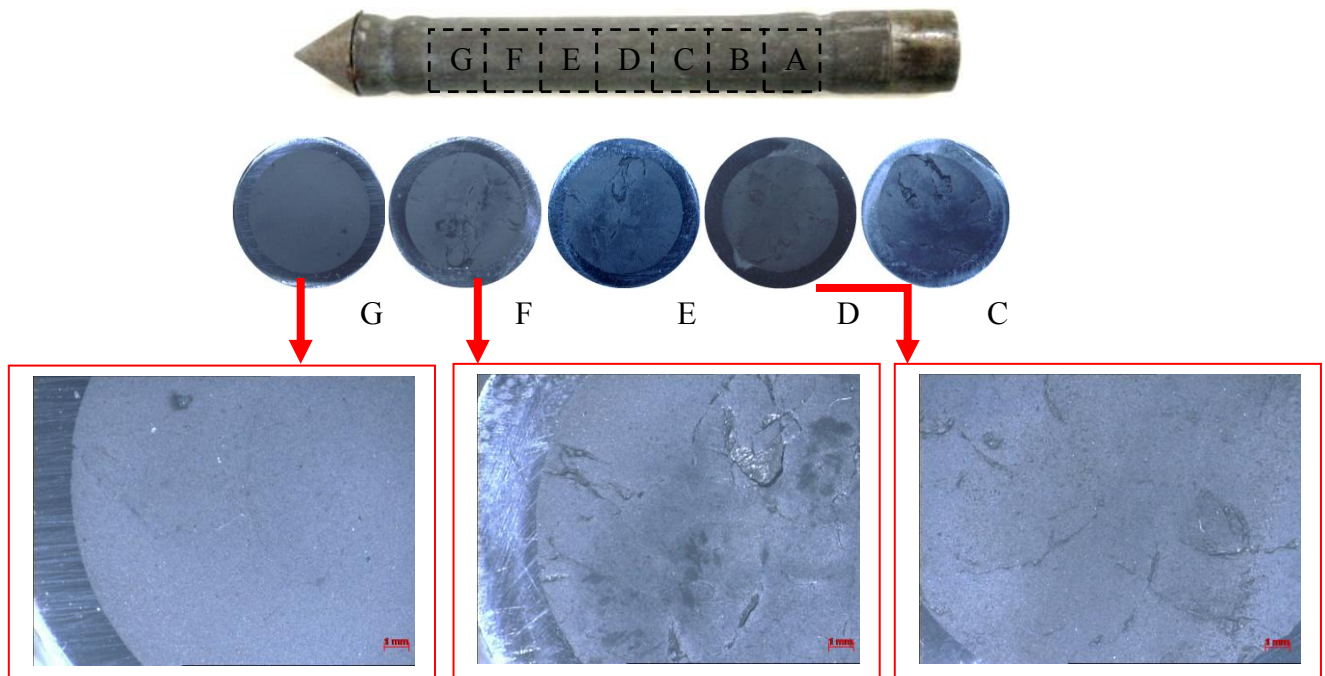


Figura 25 - Provete 2 (B_4C-7Al) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.

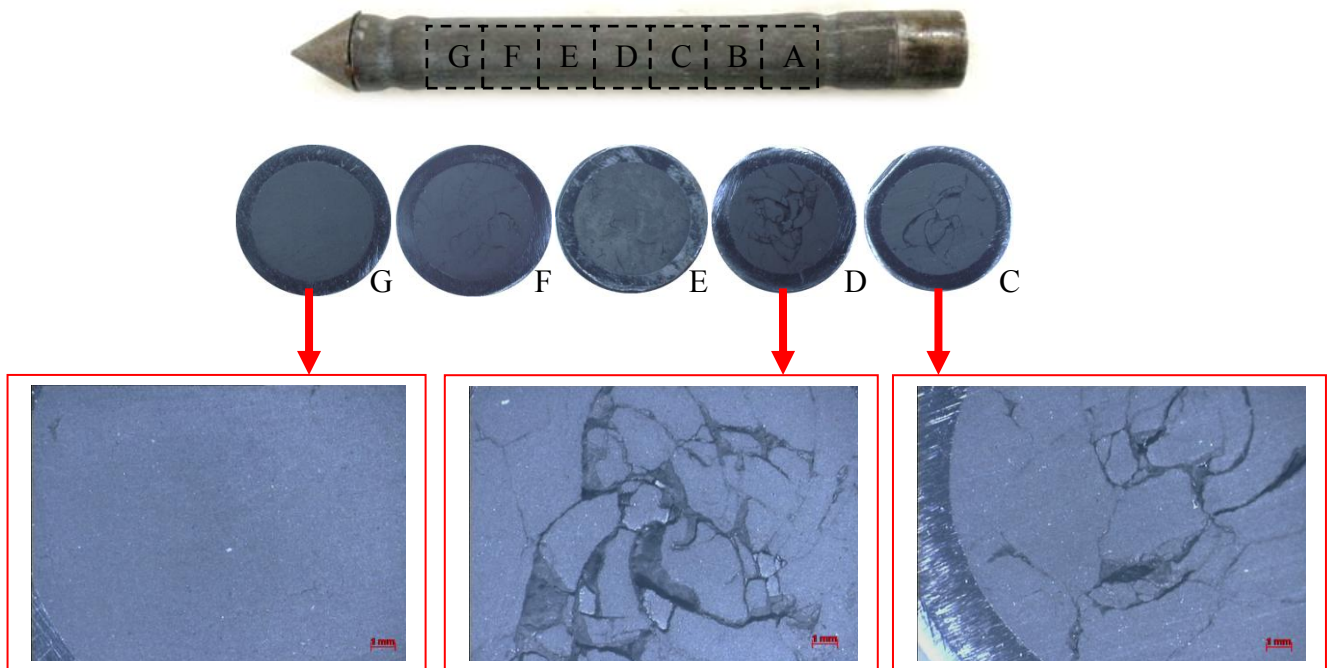


Figura 26 - Provete 3 (B₄C-7Mg) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.

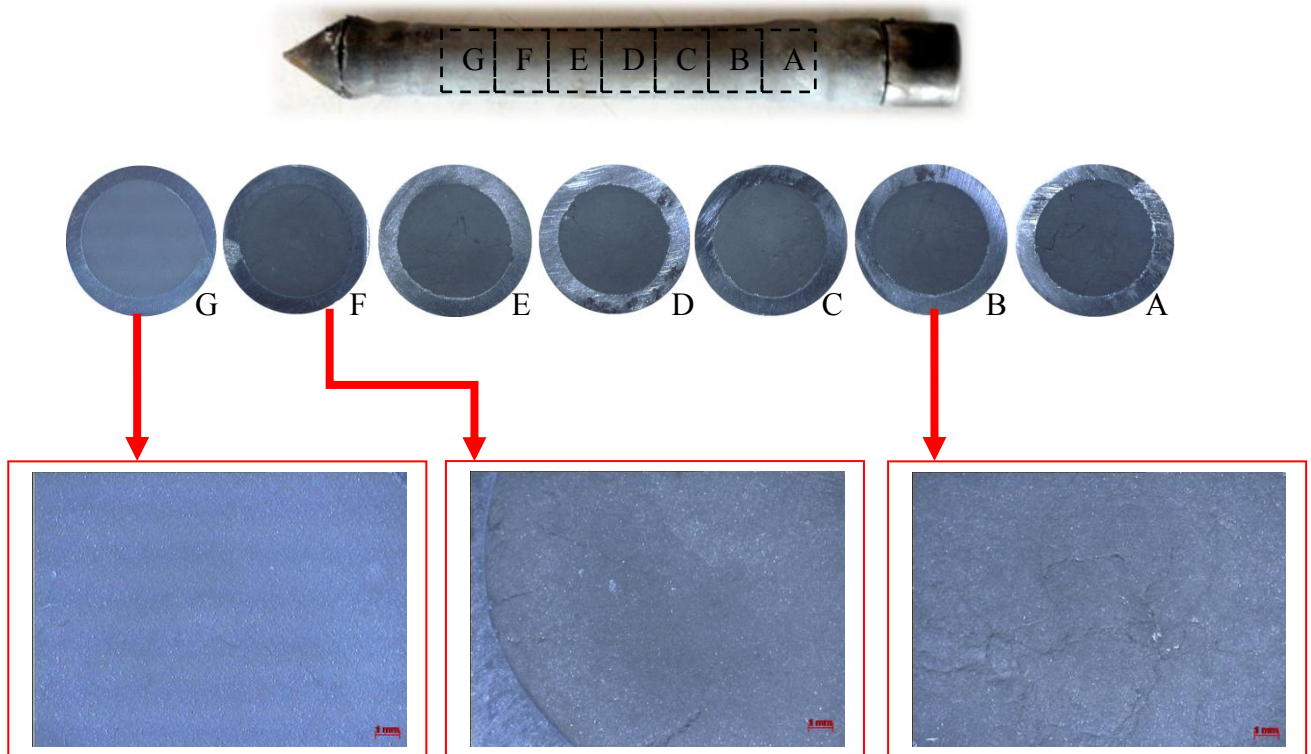


Figura 27 - Provete 8 (B₄C-7Si) após compactação dinâmica e respectivas secções de corte.

É importante ressaltar que estes sistemas foram sujeitos a SM, o que provocou, a diminuição do tamanho das partículas e alterou a sua forma, tornando-as mais regulares. Este facto conduziu ao aumento da densidade em verde que, como se referiu anteriormente, é um parâmetro que influencia a densificação do material. Com o aumento da densidade em verde promoveu-se a redução dos espaços vazios entre partículas, assim, diminuiu-se a influência do ar no provete que, como afirmado anteriormente, potenciava a formação de defeitos.

Relativamente a fissuras, nenhum dos três provetes as apresenta nas amostras G. No entanto, este comportamento não se mantém ao longo dos três provetes, sendo o provete 8 o que melhor mantém a superfície regular e compacta, de amostra para amostra, ainda que não esteja isento de defeitos. Este fenómeno pode à maior densidade em verde, como é possível constatar na Tabela 8. Este ponto de partida prevê-se que seja resultado directo de um tempo de síntese de 73h.

Dos três provetes em estudo, o provete 3 é o que exhibe maiores defeitos. A amostra D exhibe uma superfície onde ocorreu desagregação de material. Associado a uma densidade em verde mais baixa (quando comparada com os provetes 2 e 8), estes defeitos são resultado da reflexão da onda inicial.

Genericamente, ocorreu uma boa compactação nos provetes em estudo. Este facto poderá ser comprovado pela análise em SEM, Figura 28, Figura 29 e Figura 30.

Na Tabela 9 apresenta-se a composição química, das amostras, obtida por EDS.

Tabela 9 - Composição química das amostras, obtida por EDS.

	Sistemas	B		C		M		Contaminantes (Fe+O)	
		%pd	%at	%pd	%at	%pd	%at	%pd	%at
Provete 2	B ₄ C-7Al	82,6	86,79	10,05	9,5	1,73	0,73	5,62	2,98
Provete 3	B ₄ C-7Mg	80,78	84,91	11,45	10,84	0,71	0,33	7,06	3,92
Provete 8	B ₄ C-7Si	88,75	90,36	9,80	8,98	0,25	0,10	1,2	0,56

A análise das Tabela 9 permitiu aferir que a relação de picos de B e C é de aproximadamente 9, 8 e 10 para o sistema com 7 Al, 7Mg e 7Si, respectivamente. Verifica-se que a razão B/C aumentou quando comparados com o pó comercial (B₈₂C₁₈; B/C= 4,5).

As contaminações assumem uma percentagem elevada nos três sistemas, ainda que com expressões diferentes.

Pela análise das micrografias da amostra F2-7Al (Figura 28), constata-se que o centro apresenta uma matriz porosa e, portanto irregular, contrastando com a periferia, que assume uma superfície menos porosa. No entanto, é na periferia que é possível identificar partículas brancas que, por EDS, se verifica que são contaminações de ferro.

Como foi referido anteriormente, estas contaminações são resultantes do polimento, corte e manuseamento das amostras. Conquanto, as partículas brancas detectadas na amostra F2-7Al são claramente resultado do polimento, uma vez que, são completamente definidas, parecendo estar “coladas” à matriz. Tratando-se a matriz F2-7Al de uma matriz porosa é possível conceber que as micropartículas, fruto do corte dos provetes, se soltem aquando do polimento e vão ocupar os poros da matriz. Este tipo de fenómeno é evidenciado na amostra F3-7Mg (Figura 29).

Para além das contaminações de ferro, a amostra F3-7Mg exhibe uma matriz porosa tanto no centro como na periferia. É ainda possível localizar uma fissura nesta amostra. O contorno desta, deixa patente que a fissura propaga-se contornando as partículas, reforçando-se assim o facto de se estar perante amostras compactadas e não consolidadas.

A superfície da amostra F8-7Si é porosa ainda que os poros sejam mais pequenos do que os observados até ao momento. Ao contrário do que se constatou nas outras amostras, é na periferia que se concentram maior número de poros e contaminações.

Uma característica interessante de ressaltar, é que tanto a amostra F2-7Al, como a amostra F3-7Mg apresentam partículas mais arredondadas, distanciando-se assim das partículas observadas nas amostras F1 e F10. A amostra F8-7Si exhibe granulação fina de partículas compactadas irregulares poligonais, com arestas angulares, sendo assim, a mais parecida com a superfície das amostras F1 e F10. Este facto, reforça a ideia que o tipo de fractura, aquando da SM, foi do tipo frágil-frágil. Apesar dos defeitos superficiais e de alguma irregularidade de superfície as amostras aparentam ter sido alvo de uma boa compactação.

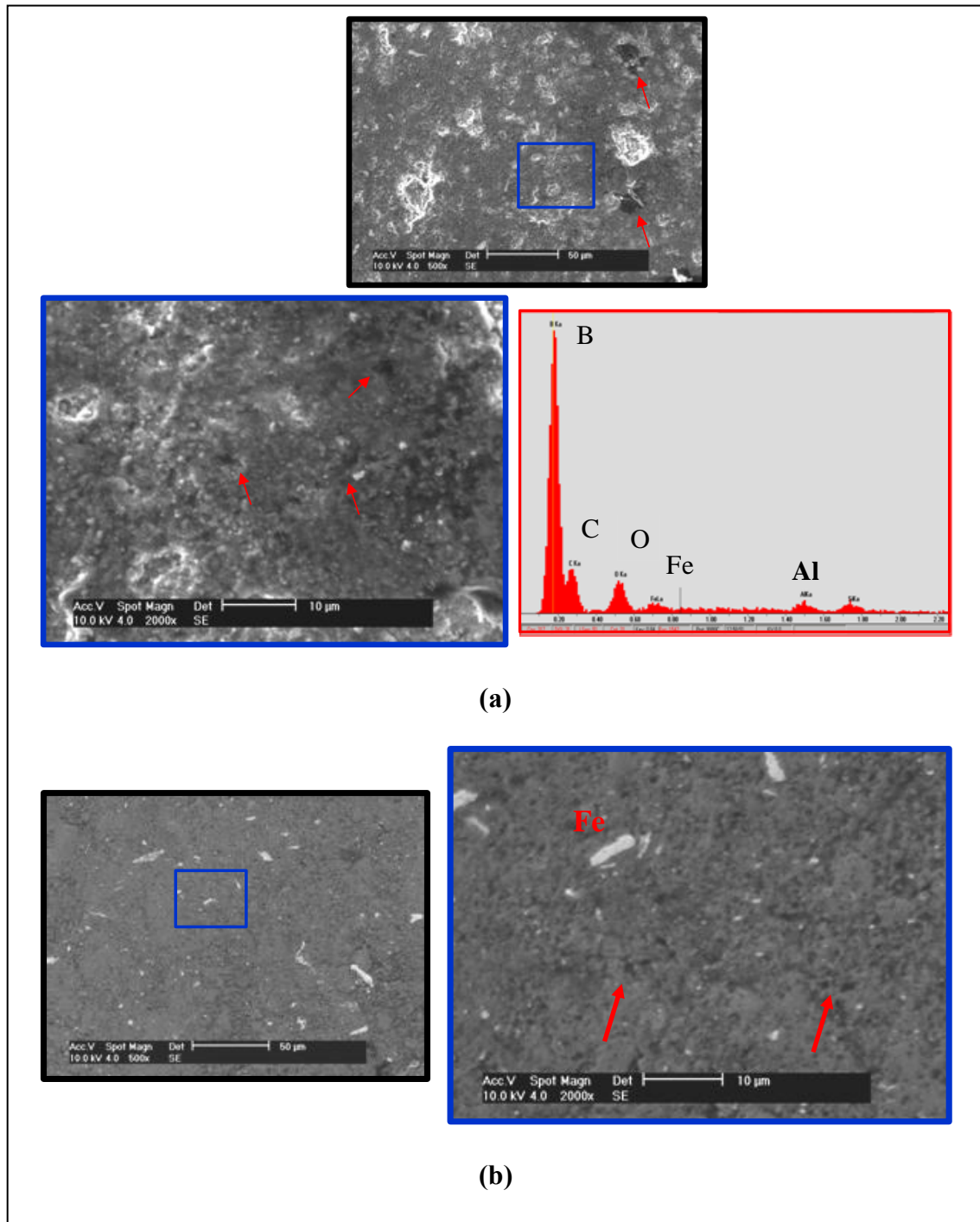


Figura 28 - Provette 2: SEM/EDS da amostra B_4C-7Al ; (a) F2 Centro; (b) F2 Periferia.

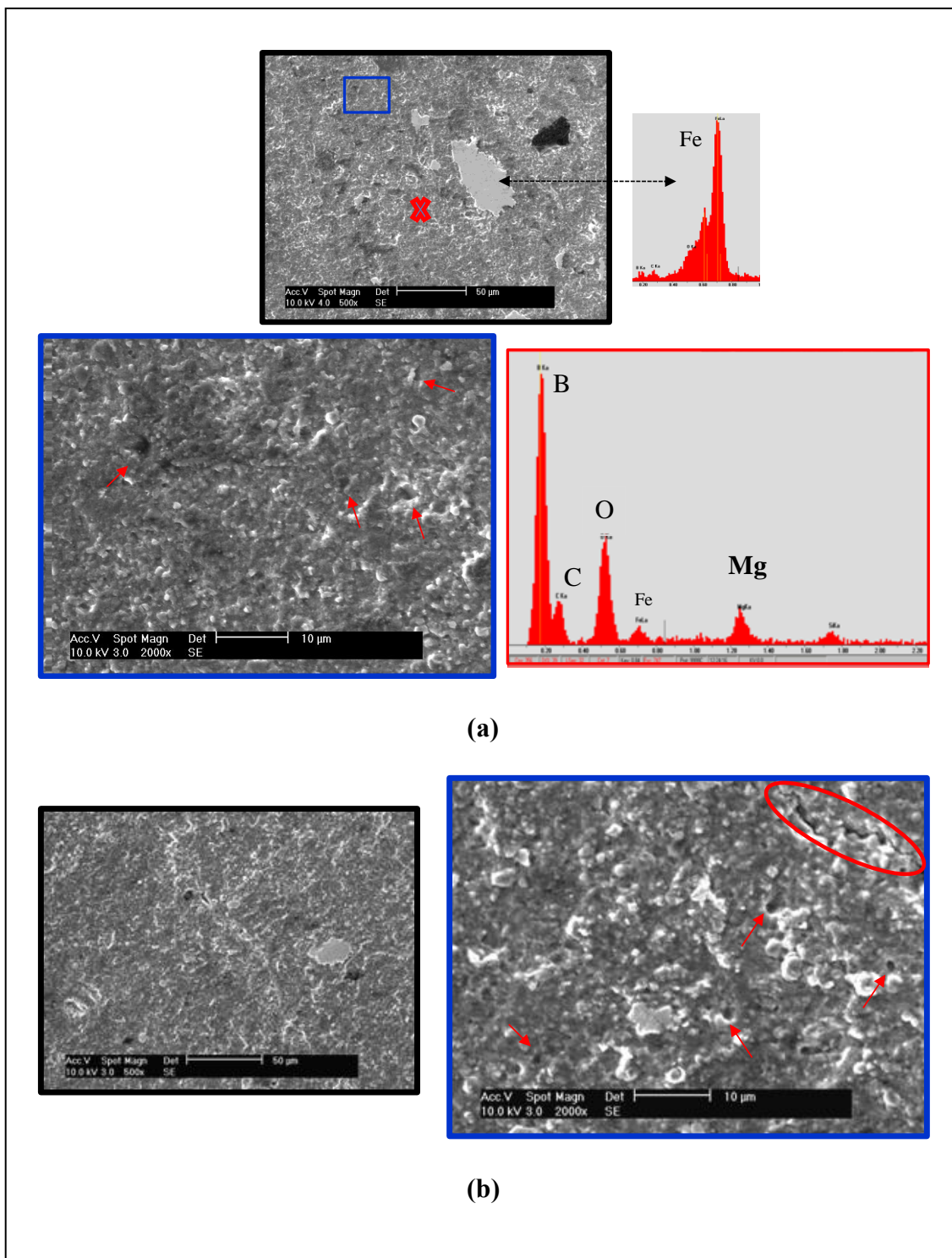


Figura 29 - Provete 3: SEM/EDS da amostra B₄C-7Mg; (a) F3 Centro; (b) F3 Periferia.

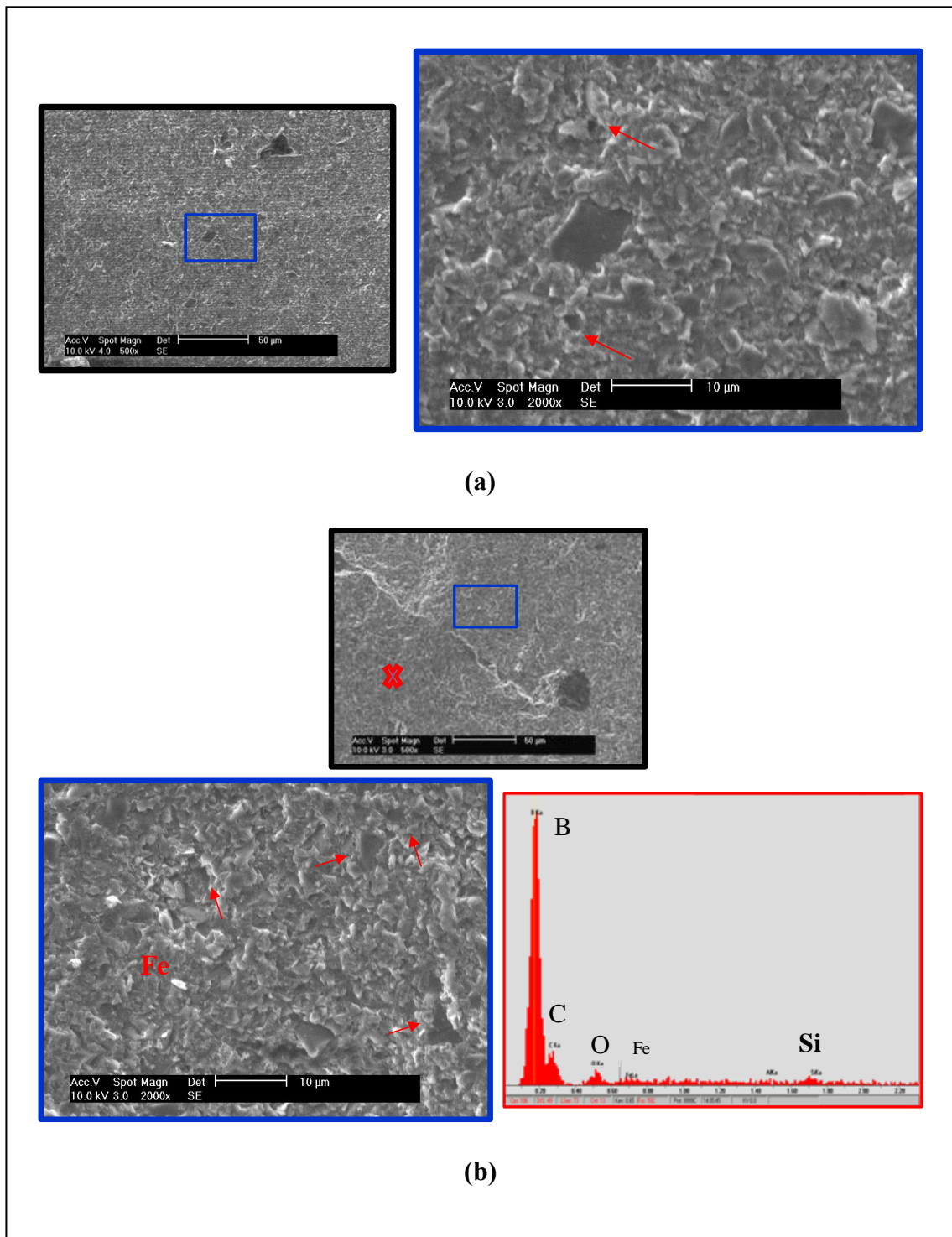


Figura 30 - Provette 8: SEM/EDS da amostra B_4C-7Si ; (a) F8 Centro; (b) F8 Periferia.

A análise estrutural dos sistemas compactados dinamicamente B_4C-7Al , B_4C-7Mg foram e B_4C-7Si foram realizados recorrendo à técnica de raio-X e Raman.

O difractogramas dos sistemas B_4C-7Al , B_4C-7Mg e B_4C-7Si estão patentes nas Figura 31, Figura 32 e Figura 33.

Genericamente, concui-se que após SM e compactação dinâmica, os três sistemas mantêm a estrutura romboédrica, não havendo segregação de fases elementares, nem de qualquer outro tipo de composto.

Apresenta-se na Tabela 10 os parâmetros estruturais, que permitem avaliar o efeito que as técnicas de processamento tiveram nos materiais.

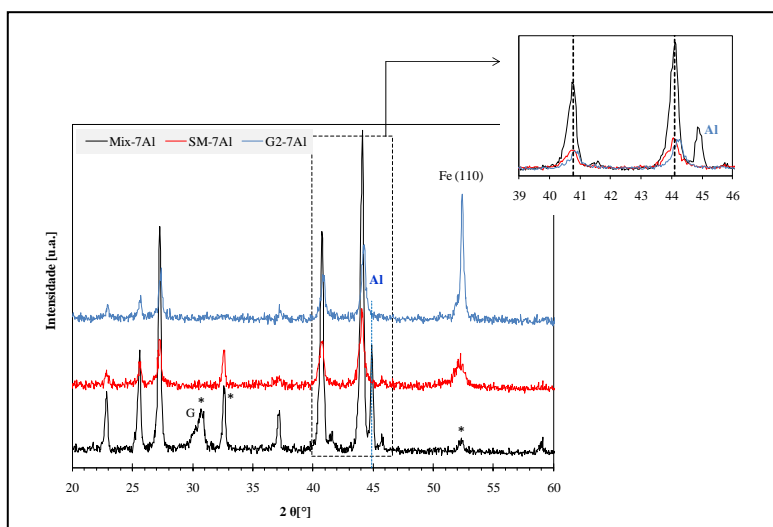


Figura 31 - Difractograma de raios-X de B_4C-7Al : Mistura de pós e amostra G2.

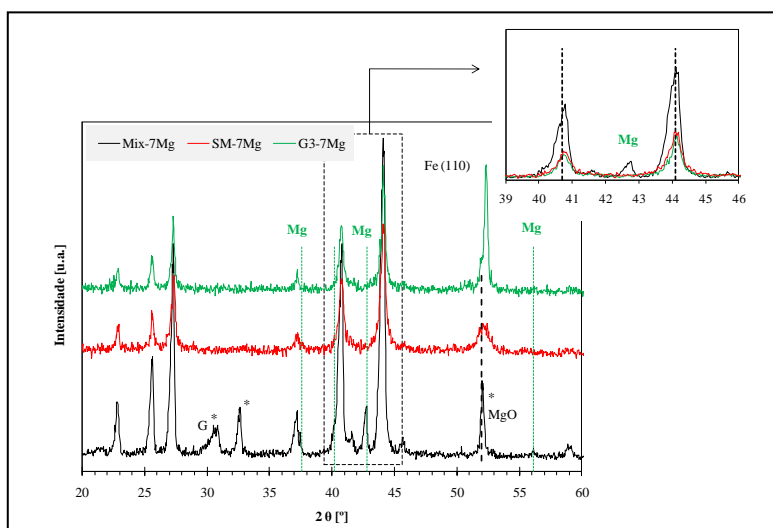


Figura 32 - Difractograma de raios-X de B_4C-7Mg : Mistura de pós e amostra G3.

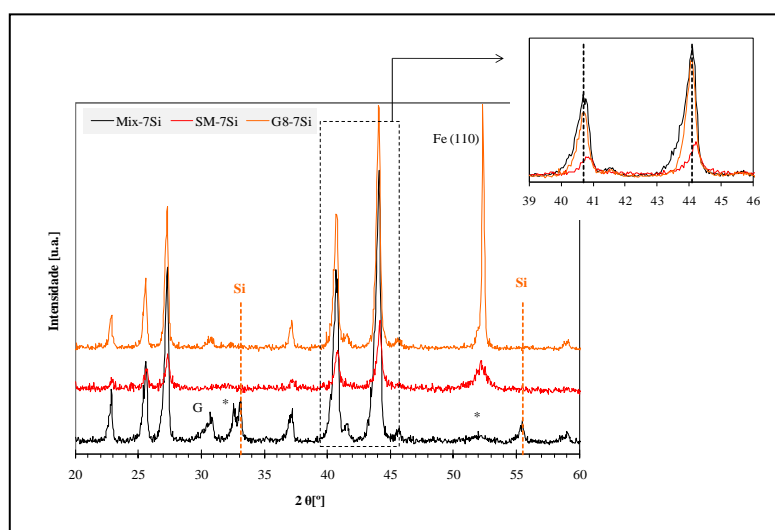


Figura 33 - Difractograma de raios-X de B_4C -7Si: Mistura de pós e amostra G8.

Tabela 10 - Compilação de parâmetros de detonação com parâmetros estruturais.

	D [km/s]	ρ Verde	PM [%]	Parâmetros de malha					Grão/Tensão		
				aH	cH	$\frac{cH}{aH}$	aR	αR	Fórmula de Sherrer	Método W-H	
		\varnothing [nm]							\varnothing [nm]	$\epsilon^* 10^{-3}$	
Pó de B_4C	-	-	-	5,636	12,090	2,144	5,179	65,799	51	51	0
Provet 1	4,89	38	61,5	5,629	12,099	2,149	5,179	65,858	34,3	48	5
Provet 10	4,39	56	86,5	5,616	12,093	2,153	5,173	65,755	39,3	53	4,1
SM – 7Al	-	-	-	5,633	12,111	2,1497	5,184	65,823	-	31	5,6
Provet 2	5,26	55	43	5,623	12,072	2,147	5,170	65,883	29,56	34	12,5
SM – 7Mg	-	-	-	5,615	12,108	2,1569	5,177	65,686	-	31	5,8
Provet 3	5,26	51	53,5	5,428	12,284	2,263	5,156	65,519	30,3	35	6,5
SM – 7Si	-	-	-	5,616	12,108	2,1548	5,178	65,909	-	28	5,6
Provet 8	ND	66	82,5	5,639	12,10	2,145	5,184	65,909	36,9	47	3,4

Dos três sistemas, os que mantêm a nanocristalinidade, conseguida por SM, são os que contêm Al e Mg. Como se pode observar nos difractogramas, anexos às Figura 31 e Figura 32, os picos de raios-X continuam com baixa intensidade, similar à obtida após SM. A Tabela 10, também dá conta que, para estes dois sistemas, que após SM exibiam entre si um valor similar de tamanho de grão (~30 nm), não se registou um crescimento significativo do grão após compactação dinâmica. Para o caso do provete 8, contendo Si, há claramente um aumento de intensidade dos picos de difração de raios-X, tão elevados quanto os obtidos na mistura inicial. Tal constatação é possível de confirmar pelo tamanho da sua cristalite (Tabela 10), que demonstra que o grão cresceu após compactação dinâmica, houve, portanto, ganho de ordem estrutural. Relativamente a contaminações, tal como constatado por SEM/EDS, é possível identificar ferro nos três difractogramas

($2\theta=52^\circ$). Tal como referido anteriormente, este facto reporta para o momento do polimento.

Os picos de difracção dos sistemas B_4C-7Al , B_4C-7Mg apresentam ligeiros desvios, que são resultado das tensões induzidas, tanto no momento de SM como no de compactação dinâmica, na estrutura do B_4C . Este facto é comprovado na Tabela 10, onde estão quantificadas as microtensões induzidas na estrutura, tendo em conta a sua distorção, assim, verifica-se que o sistema B_4C-7Al é o que está sujeito a maior estado de tensão.

De uma maneira geral, verifica-se que estes difractogramas reforçam a ideia que a compactação dinâmica não introduz novas fases, mantendo-se então a estrutura romboédrica do B_4C . É, no entanto, imperativo comprovar-se os resultados obtidos por raios-X com os resultados obtidos por Raman.

A Figura 34 apresenta o espectro de Raman das três amostras de B_4C dopadas com elementos metálicos. Este espectro tem por objectivo validar o que se tem vindo a constatar nos raios-X realizados às diferentes amostras.

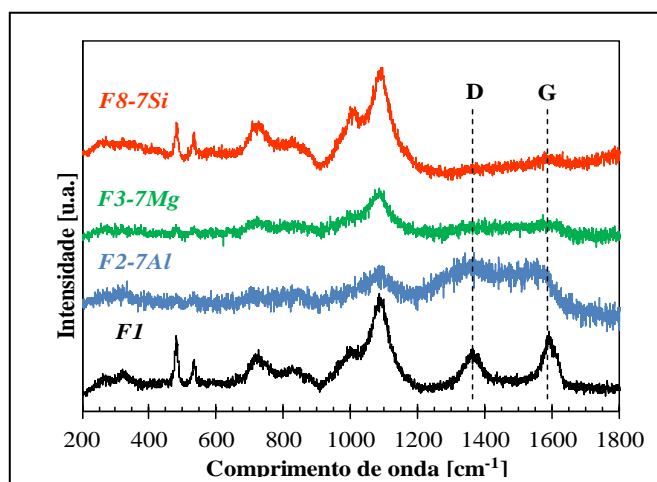


Figura 34 - Espectro de Raman das amostras de $B_4C+7\%M$, $M=Al$, Mg e Si compactadas dinamicamente.

Pela análise dos três espectros, compilados na Figura 34, constata-se que estes estão em concordância com o espectro do B_4C (Figura 24). Com efeito, as amostras apresentam os dois picos iniciais perto dos 500 cm^{-1} e a sequência de picos entre 600 e 1200 cm^{-1} , com intensidade máxima por volta dos 1100 cm^{-1} .

De acordo com o que se verifica nos espectros de raios-X, também no espectro de Raman, a amostra compactada dinamicamente referente ao sistema B_4C-7Si apresenta picos de vibração muito mais intensos do que nas restantes amostras, evidenciando o ganho

de ordem estrutural, esta amostra é também a única que parece conter um teor em carbono amorfo muito baixo ou mesmo nulo. Tal deve-se à inexistência das bandas D e G que caracterizam este tipo de organização.

O sistema B_4C-7Al apresenta uma clara perda de ordem estrutural neste espectro. Relativamente a B_4C-7Mg este perde igualmente ordem estrutural, no entanto, não exibe a presença de agentes contaminantes como na amostra F2-7Al, onde na gama dos 1300 aos 1700 cm^{-1} ($G=1580\text{ cm}^{-1}$; $D = 1350\text{ cm}^{-1}$) é possível de detectar grafite amorfa, ainda assim, esta contaminação é mais evidente na amostra F1. O facto de em XRD não se detectar a grafite significa que esta se encontra na matriz sob a forma amorfa.

Estando o espectro de Raman em sintonia com os espectros de raio-X, pode-se afirmar que, pela análise estrutural, a compactação dinâmica foi usada com sucesso em todos os provetes, não havendo segregação de novas fases, verificando-se, apenas, pequenos registos de contaminações.

Com o fim de se estimar o grau de coesão das partículas, os provetes detonados foram sujeitos ao ensaio de ultramicrodureza. Os valores de dureza e módulo de Young foram compilados na Tabela 11, juntamente com a percentagem de micro esferas ocas de vidro (MEOV), a velocidade de detonação (D), a densidade em verde (ρ Verde) e a percentagem de porosidade (P).

Tabela 11 - Condições de compactação dinâmica, ρ Verde, dureza e módulo de Young e porosidade.

	MEOV [%]	D [km/s]	ρ Verde		Dureza [GPa]		Módulo de Young [GPa]		Porosidade [%]	
			[g/cm ³]	[%TMD]	Centro	Periferia	Centro	Periferia	Centro	Periferia
E1	5	4,89	0,960	38	2,63	6,41	53,92	109,14	65,3	44,6
E10	5	4,39	1,420	56	0,08	1,01	1,5	32,91	98,7	76,4
E2	5	5,26	1,39	55	5,05	7,53	115,93	200,05	42,6	24,5
E3	5	5,26	1,273	51	1,68	3,37	97,98	119,73	47,4	41,5
E8	5	ND	1,656	66	0,36	0,75	14,08	27,5	88,8	79,7

Pela análise da Tabela 11 verifica-se que os valores de dureza e de módulo de Young são inferiores aos valores encontrados na literatura, com efeito, Vargas-Gonzalez, *et al.*[40] apresentam valores de dureza, para protecções balísticas à base de B_4C , de aproximadamente 25GPa. Embora se tenha conseguido reter a nanocristalinidade do B_4C , os resultados obtidos estão bastante aquém dos encontrados na literatura para este material. No entanto, convém lembrar que o estudo em questão apenas constitui uma parte do processamento do material, assim, esta fase será seguida pela sinterização do material com

o intuito de incrementar as propriedades mecânicas do mesmo. É importante referir que as amostras utilizadas neste ensaio são correspondentes à secção “E”, pelo que, não constituem os exemplares com melhores propriedades.

Os valores de dureza das amostras, variam com o aumento ou diminuição da velocidade de detonação. Para velocidades de detonação mais baixas, a dureza mantém-se quase constante ao longo da amostra, mas para velocidades superiores a dureza é inferior no centro da amostra.

Relativamente ao módulo de Young, este é sempre mais baixo no centro e mais elevado na periferia da amostra, aumentando com o aumento da velocidade de detonação.

Os maiores valores de densidade em verde devem estar relacionados com a distribuição de tamanhos e a forma das partículas. Os pós com distribuições bimodais (Figura 15) têm a vantagem de as partículas menores preencherem os vazios existentes entre as partículas maiores, assim estes possuem maior capacidade de acomodação e, conseqüentemente, maior densidade em verde. Por outro lado, também as partículas regulares arredondadas favorecem o empacotamento [18], em oposição ao pó de base de B₄C. O aumento de densidade em verde, nos provetes em estudo, não é sinónimo de aumento de dureza. Para o caso do provete 8, que exhibe maior densidade em verde, os seus valores de dureza assumem um dos piores resultados dos provetes em estudo. Tal constatação poderá estar associada ao facto de este provete, por conter mais pó, absorver por partícula menos energia do que nos outros casos, assim, as partículas são menos aceleradas pelo que não há ligação interparticular (processos de fusão localizada, “colagem”). De acordo com o exposto, o provete 1, que exhibe o defeito de Mach, demonstra a situação inversa à do provete 8.

Para averiguar a veracidade dos valores obtidos por ultramicrodureza justificava-se analisar a porosidade das amostras. No entanto, esta propriedade apenas foi estimada, uma vez que se viu impossibilitada a sua determinação experimental por questões de tempo. Uma vez que se prevê que o estudo em questão continue, a realização do ensaio de porosidade foi protelada por se tratar de um ensaio destrutivo. Assim, a partir do módulo de Young obtido por ultramicrodureza, foi possível estimar o grau de porosidade, que para o B₄C segue a lei [16]:

$$E = E_0 \left(\frac{1 - P}{1 + 2,999P} \right), \quad \text{com } E_0 = 460 \text{ GP}, \quad (3)$$

em que, E é o módulo de Young médio, medido para cada amostra, e E_0 o módulo de Young do B_4C e P a porosidade [16].

Apesar do defeito no provete 1, a extrapolação do grau de porosidade (Tabela 11) obtida a partir dos valores de módulo de Young aponta para um valor superior no provete 10 (~98,7% no centro e 76,4% na periferia) comparativamente ao provete 1 (~65,3% no centro e 44,6% na periferia). Este resultado está de acordo com as imagens obtidas por SEM onde se observou um maior número de poros no provete 10 (Figura 19 e Figura 20). Estes defeitos podem ser devido, como referido anteriormente, ao baixo grau de coesão interpartícula. Em oposição aos materiais metálicos não seria de esperar consolidação em *near shape form*.

Em ambos os casos deve haver aumento de temperatura (localizado ou não) promovido pelo atrito entre partículas duras, pelo que o aumento do tamanho da cristalite, comparativamente ao valor obtido no pó comercial, é expectável. Porém, se este fosse o único mecanismo a ter em conta, esperar-se-ia um valor superior para o provete 1 comparativamente ao provete 10 já que a velocidade interpartícula é superior no 1º provete (maior D e menor %TMD) e tal não acontece. Assim, só o maior grau de microtensões induzidos no provete 1 (5×10^{-3} contra $4,1 \times 10^{-3}$ para o provete 10, Tabela 10) poderá explicar o maior refinamento da sua estrutura. Mais ainda, os valores de parâmetros de malha (aH e cH) nas amostras detonadas aumentam ligeiramente comparativamente ao pó comercial, pelo que pequenas distorções e/ou defeitos estruturais podem estar na origem desta diferença (ver Tabela 10 e Figura 23). Assim, como resultados de uma maior porosidade, maior tamanho de grão e menor estado de tensões, o provete 10 exhibe valores de dureza baixos, quer no centro, quer no bordo da amostra. De referir que os valores obtidos são muito baixos para ambos os casos. Mais ainda, o desvio padrão obtido, ilustrado na Figura 35, é, em alguns casos, superior ao valor de dureza Vickers obtido.

Relativamente aos provetes 2 3 e 8 verifica-se que, de entre os três provetes, é o 8 que, assume maior grau de porosidade, como já seria de esperar. Este facto vem de acordo com o observado nas imagens SEM. Por outro lado, o provete 2 é o que exhibe menor grau de porosidade e, conseqüentemente, maior dureza (Figura 35). Estes resultados traduzem o estado de tensão do material. De facto, para além das microtensões, associadas ao alargamento dos picos, no caso do sistema B_4C-7Al (Figura 31), há claramente um desvio para ângulos superiores que indica uma natureza compressiva do estado das

tensões. Uma vez que este parâmetro prevalece sobre o tamanho de grão, que se manteve idêntico ao obtido após SM (Figura 36), fica patente a razão pela qual este exibe o maior valor de dureza do presente estudo.

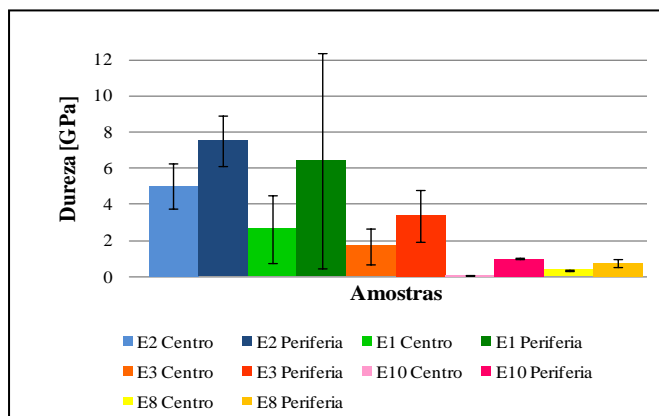


Figura 35 - Gama de dureza das amostras e seus respectivos desvios-padrões (centro e periferia).

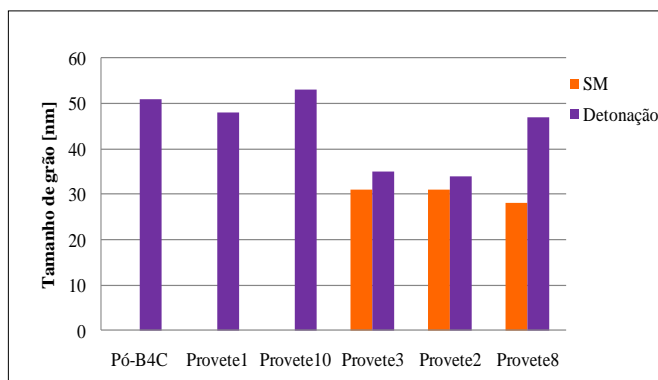


Figura 36 - Tamanho de grão determinado pelo método de Williamson-Hall [27].

A Figura 36 alerta para um pormenor interessante, há excepção do provete 8, os sistemas sujeitos a SM mantêm aproximadamente o mesmo tamanho de grão. Este pormenor é explicado pelo efeito que a SM tem na forma e tamanho das partículas. Como já havia sido referido, esta técnica permite reduzir os espaços vazios entre partículas e, conseqüentemente, a possibilidade de estas acelerarem à passagem da onda de choque. Deste modo, a probabilidade de ocorrer aumento de temperatura (localizado ou não) promovido pelo atrito entre partículas é menor, do que nos casos que não foram sujeitos a SM, daí não se promover o aumento das cristalites. Relativamente à excepção apontada, o provete 8, constata-se que este exibe um comportamento atípico, na medida em que, mesmo possuindo a maior densidade em verde, o grão deste sistema cresceu. Fica portanto por aferir a razão que promoveu o crescimento de grão, já que se exclui a hipótese de este ter sido sujeito a aumento de temperatura localizado.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo recaiu sobre a produção e compactação dinâmica de cerâmicos leves à base de B_4C , com o intuito de incrementar as propriedades balísticas deste material. Para o efeito, foram elaboradas misturas à base de B_4C com a adição de 7% at. de elementos leves, nomeadamente, Al, Mg e Si. Após a caracterização dos materiais elementares, estas misturas foram sujeitas a SM com o objectivo de obter soluções sólidas. Os sistemas B_4C-7Al e B_4C-7Mg foram sujeitos a 49h de síntese e o B_4C-7Si a 73h. Estes sistemas foram caracterizados antes e após SM, tendo sempre como padrão o pó de B_4C comercial. Relativamente a esta etapa, é possível concluir que:

- ❖ Os pós elementares encontravam-se de acordo com as fichas padrão ICDD;
- ❖ As morfologias dos pós elementares eram distintas;
- ❖ Após SM, obtiveram-se diferentes distribuições granulométricas, o sistema B_4C-7Al exibia uma distribuição unimodal e os sistemas B_4C-7Mg e B_4C-7Si distribuições bimodais. O d_{50} destes sistemas não ultrapassou os $2,6\mu m$;
- ❖ Após SM, verificou-se, por raios-X e FTIR, que a estrutura romboédrica do B_4C se manteve e que nenhum dos sistemas exibia fases elementares referentes aos elementos de adição ou de qualquer outro composto, ainda que exibam, contaminações por óxidos;
- ❖ Após SM, o tamanho das cristalites dos sistemas era, aproximadamente, 30nm.

Depois de sintetizados os pós, estes foram compactados dinamicamente. Neste processo utilizou-se a configuração cilíndrica em todas as compactações e as velocidades de detonação mantiveram-se aproximadamente as mesmas. Foram estudadas cinco compactações, das quais duas foram realizadas a provetes com pó de B_4C comercial e as restantes foram aos sistemas sujeitos a SM. Posteriormente, as amostras resultantes deste processo foram caracterizadas. Desta etapa é possível concluir que:

❖ Da análise por raios-X e Raman constatou-se que a estrutura romboédrica do B_4C se manteve, não houve segregação de novas fases, foram ainda minimizadas as contaminações de óxidos e apareceram picos referentes a contaminações de ferro;

❖ Da análise por Raman verificou-se que a amostra do sistema B_4C-7Si é a que parece conter menor teor em carbono amorfo, ou mesmo nulo. Os resultados obtidos para a amostra de B_4C-7Si foram de encontro ao que Fanchini e Chowalla [1] previram por cálculos teóricos.

❖ As amostras mantiveram a nanocrystalinidade obtida por SM, exceptuando a amostra de B_4C-7Si ;

❖ Para velocidades de detonação mais baixas, a dureza manteve-se quase constante ao longo da amostra, para velocidades superiores a dureza foi inferior no centro da amostra.

❖ O módulo de Young foi sempre mais baixo no centro e mais elevado na periferia da amostra, aumentando com o aumento da velocidade de detonação.

❖ O aumento de densidade em verde, nos provetes em estudo, não constituiu um sinónimo de aumento de dureza.

❖ O sistema B_4C-7Al exibiu o maior valor de dureza no estudo.

Os resultados obtidos constituem um bom começo para trabalhos vindouros. Neste momento, apesar de tudo levar a crer que se obtiveram soluções sólidas há, todavia, muitas questões em aberto. Desde já, impõe-se perceber que fenómeno provocou o aumento das cristalites da amostra B_4C-7Si . É, ainda, necessário aferir se a ausência de compostos amorfos nas amostras B_4C-7Si é resultado da influência do elemento de adição e/ou se é devida a um tempo de SM superior, relativamente aos outros sistemas. Sendo assim, sugere-se que se proceda ao alargamento do tempo de SM dos outros sistemas, até se perfazer 73h. E, após nova compactação dinâmica, averiguar se os compostos amorfos continuam a ser detectados. Posteriormente, deve proceder-se à sinterização do material e aferir se se continua na presença de soluções sólidas metaestáveis à base de B_4C .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fanchini, G. e Chhowalla, M. (2006), "On ballistic performances of boron carbide", Materials Science and Engineering, Phys. Rev. Lett. 97, 035502.
- [2] E. R. Barron Anthony, L. Alesi e A.F. Park (1969), "Body Armor For Aircrewmen" Clothing and Personal Life Support Equipment Laboratory U. S. Army Natick Laboratories, Natick, Massachusetts.
- [3] A. P., BBC NEWS, In pictures: The Vietnam War, Acedido a15 de Agosto de 2011 em: http://news.bbc.co.uk/2/shared/spl/hi/picture_gallery/05/in_pictures_the_vietnam_war.
- [4] Holmquist, T. J., Rajendran, A. M., Templeton, D. W. e Bishnoi K. D. (1999), "A Ceramic Armor Materials Database" TARDEC Technical Report 13754 (U.S. Tank-Automotive Research, Warren, MI).
- [5] Orphal, D. L., Franzen, R. R., Charters, A. C., Menna, T. L. e Piekutowski, A. J. (1997), "Penetration of confined aluminum nitride targets by tungsten long rods at 1.5 to 4.5 km/s", Int. J. Impact Eng. 19, 15-29.
- [6] Gooch, W. A. e Burkins, M. S. (2002), paper presented at the 13th Annual Ground Vehicle Survivability Symposium, Monterey, CA.
- [7] Grady, D. E. (1995), "Dynamic Properties of Ceramic Materials" Sandia National Laboratories Report, SAND 94-3266 (Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM).
- [8] Dandekar, D. (2001), "Shock Response of Boron Carbide" ARLTR- 2456 (Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Aberdeen, MD).
- [9] Moynihan, T. J., LaSalvia, J. C. e Burkins, M. S. (2002), paper presented at the 20th International Symposium on Ballistics, Orlando, FL.
- [10] Grady, D. E. (1980), "Shock Deformation of Brittle Solids", Journal of Applied Physics. 85, 913-924.
- [11] Schmidt, S. C., Dick, R. D., Forbes, J. W. e Tasker, D. G. (1992), "Shock Compression of Condensed Matter", Eds. (Elsevier Science, Amsterdam), pp. 455-458.
- [12] Bourne, N. K.. (2002), "Shock-induced brittle failure of boron carbide", Proc. R. Soc. London Ser. A 458.
- [13] Mashimo T. e Uchino M. (1997), "Heterogeneous free-surface profile of B₄C polycrystal under shock compression", Journal of Applied Physics 81, 7064.

-
- [14] Chen, M., McCauley, J.W. e Hemker, K.J. (2003), “*Shock-induced localized amorphization in boron carbide*”, *Science*, 299.
- [15] Thévenot, F. (1990), “*Boron Carbide- A Comprehensive Review*”, *Journal of the European Ceramic Society*. 6, 205.
- [16] Riedel, R. (2000), “*Handbook of hard ceramic materials*”, WILEY-VHC, Weinheim, Alemanha.
- [17] Chen, M., Qi, H.Y., Zheng, F., Liu, L.B. e Jin, Z.P. (2009), “*Thermodynamic assessment of the B–C–Si system*”, *Journal of Alloys and Compounds* 481, 182–189.
- [18] Carton, E.P. (1997), “*Dynamic compaction of ceramics and composites*”, Delft University Press, Netherlands.
- [19] Fanchini, G., McCauley, J. W. e Chhowalla, M. (2006), “*Behavior of Disordered Boron Carbide under Stress*”, *Physical Review Letters* 97, 035502.
- [20] Bourne, N.K. (2008), “*Shock-induced brittle failure of boron carbide*”, *International Journal of Impact Engineering* 35 674-683.
- [21] Holmquist, T.J. e Johnson, G.R. (2008), “*Response of boron carbide subjected to high-velocity impact*” *International Journal of Impact Engineering* 35, 742–752.
- [22] Pruemmer, R.A. (1973), “*Latest Results in the Explosive Compaction of Metal & Ceramic Powder and their Mixtures*” 4th International of the Center of High Energy Forming in Estes Park/Co..
- [23] Farinha, A.R. (2007), “*Processamento de pós submicrométricos e nanométricos por detonação*”, Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica Especialização Sistemas de Produção e Processamento de Materiais, DEM-FCTUC, Coimbra.
- [24] Yucel, O. e Tekin, A. (1995), “*The fabrication of boron carbide- aluminium composites by explosive consolidation*”, *Ceramic International* 23, 149-152.
- [25] Mamalis, A.G., Vottea, I.N. e Manolakos, D.E. (2001), “*On the modelling of the compaction mechanism of shock compacted powders*” *Journal of Materials Processing Technology*, 108.
- [26] Carton, E.P., Verbeek H.J., Stuivinga, M. e Schoonman, J. (1997), “*Dynamic compaction of powder by an oblique detonation wave in cylindrical configuration*”, *Journal of Applied Physics*. 81 (7).
- [27] Williamson, G.K. e Hall, W.H. (1953), “*Acta metallurgica*”, 1-22.
-

-
- [28] Li, Y.Q., Qiu, T.(2006), “*Oxidation behavior of boron carbide powder*”, Materials Science and Engineering 444, 184-191.
- [29] Shirai, K., Emura, S., Gonda, S. e Kumashiro, Y. (1995), “*Infrared study of amorphous B_{1-x}C_x films*”, Journal of Applied Physics 78, 3392.
- [30] Shirai, K. e Emura, S. (1997), “*Lattice Vibrations of Boron Carbide*”, Journal of Solid State Chemistry 133, 93-96.
- [31] Shirai, K. (1997), “*Central and Noncentral Forces on the Lattice Dynamics of Boron-Rich Solids*”, Journal of Solid State Chemistry 133, 215-223.
- [32] Ghosh, D., Subhash, G., Lee, C., e Yap, Y. (2007), “*Strain-induced formation of carbon and boron clusters in boron carbide during dynamic indentation*”, Applied Physics Letters 91, 061910.
- [33] Schmechel R., Werheit H., e Robberding, K. (1997),” *IR Active Phonon Spectra of B–C–Al Compounds with Boron Carbide Structure*”, Journal of Solid State Chemistry 133, 254-259.
- [34] Betranhandy, N, Vast, N e Sjakste, J (1999),”*Combining mechanical and Superconductivity in boron carbides*”, Institut Rayonnement Matière Saclay – IRAMIS
- [35] Neidhard, H., Mattes R., e Becher H. J. (1970), *Acta Crystallogr. Sect. B* 26, 315.
- [36] Vast, N., Besson, J. M., Baroni, S. e Dal Corso, A. (2000), “*Atomic Structure and Vibrational Properties of Icosahedral α -Boron B₄C Boron Carbide*”, Computational Materials Science, 17, 127-132.
- [37] Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N, Emin D. (1989), “*Boron carbide structure by Raman spectroscopy*” Physical Review ,B 40 5649.
- [38] Tallant D.R., Aselage T.L., Campbell A.N, Emin D. (1988), “*Boron carbides: evidence for molecular level disorder*”. Journal of Non-Crystalline Solids, 106, 370.
- [39] Ferrari A.C. (2004), “*New Diamond and Frontier Carbon Technology*”, 14, 87.
- [40] Vargas-Gonzalez, L., Speyer, F., Campbell, J. (2010) “ *Flexural strength, fracture toughness, and boron carbide armor ceramics*”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 7, 643-651.