

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROJETO DE FINAL DE CURSO

Autor: Victor Manuel Domingues de Menezes

**PROCESSAMENTO DE CARBETO DE BORO
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS
DETETORES DE RAIOS-X**

Aprovado por:

Célio Albano da Costa Neto, Ph. D. (Orientador)

Tsuneharu Ogasawara, D. Sc.

Ademarlaudo França Barbosa, D. Sc.

José Brant de Campos, D. Sc.

Pedro Augusto de Souza Lopes Cosentino, D. Sc.

Rio de Janeiro, Junho, 2009.

MENEZES, VICTOR MANUEL DOMINGUES

PROCESSAMENTO DE CARBETO DE BORO PARA APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS DETETORES DE RAIOS-X

[RIO DE JANEIRO] 2009
(DEMM-POLI/UFRJ, ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2009)
p.62 vi 29,7cm

Projeto de Formatura – Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Curso de
Engenharia de Materiais

1-Carbeto de Boro,
2-Sinterização,
3-Densificação,
4-Transmissividade

AGRADECIMENTOS

Às minhas mães e meu pai, que sempre me amaram e apoiaram.

Aos meus familiares por toda a ajuda (e aulas).

À minha namorada Keila, e aos meus amigos de infância Zé, Leo e Igor por toda amizade e carinho.

Aos meus (muitos) orientadores, Célio, Brant, Cosentino e Laudo, pela paciência, orientação e compreensão.

Aos colegas de graduação Marco, Samanta, Lucas, Nery, Bolha, Daniel e Victor, pelas brincadeiras e amizade.

Resumo do projeto de formatura apresentado ao DEMM/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de engenheiro de materiais.

PROCESSAMENTO DE CARBETO DE BORO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DETETORES DE RAIOS-X

Victor Manuel Domingues de Menezes

Junho/2009

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Palavras-chave: Carbetos de Boro, sinterização, densificação, transmissividade

Os objetivos deste trabalho foram otimizar o processamento do pó cerâmico de B₄C e de seus aditivos e testar sua aplicabilidade na fabricação de janelas de detectores de raios-X. Para este fim foram utilizadas etapas de processamento de pós como homogeneização, moagem, peneiramento, prensagens axial e isostática, corte e acabamento por retífica. Para caracterização foram usadas técnicas de análise granulométrica, difração de raios-X, densidades geométrica e de Arquimedes, medida de módulo de elasticidade por ultra-som (técnica de pulso-eco) e o ensaio de transparência aos raios-X. Descrições das etapas serão apresentados ao longo da monografia.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Materiais Cerâmicos.....	4
2.2 - Carbetos de Boro	5
2.3 - Produção e aplicações do B ₄ C.....	7
2.4 - Densidade	11
2.5 - Processamento	12
2.5.1 - Moagem.....	12
2.5.2 - Homogeneização, classificação e compactação	14
2.5.3 – Sinterização	15
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 - Especificação dos pós originais.....	20
3.2 - Caracterização de Tamanho de partícula	20
3.3 - Limpeza das micro-esferas de SiC e dos copos de moagem.....	21
3.4 - Preparação dos pós para moagem, pesagem e armazenamento	21
3.5 - Moagem no moinho planetário	22
3.6 - Homogeneização	23
3.7 - Análise de tamanho de partícula dos pós moídos	24
3.8 - Pesagem para Corpos Verdes.....	25
3.9 - Prensagem na prensa hidráulica axial	25
3.10 - Prensagem na prensa hidráulica isostática	26
3.11 - Densidade a verde por volume geométrico	27
3.12 - Sinterização	28
3.12.1 - Taxas de temperatura	29
3.12.2 - Controle da Pressão.....	29
3.13 - Densidade geométrica pós-Sinterização.....	30
3.14 - Corte.....	30
3.15 - Densidade por Arquimedes (pós-Sinterização).....	31
3.16 - Determinação do módulo de Young (E) por Ultra-som.....	32
3.17 - Difração de Raios-X.....	33

3.18 - Testes de transparência aos raios-X	34
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 - Especificação dos pós originais.....	38
4.2 - Caracterização de Tamanho de partícula	38
4.3 - Análise de tamanho de partícula dos pós moídos	39
4.4 - Densidade a verde por volume geométrico	43
4.5 - Densidade a verde por volume geométrico das placas.....	44
4.6 - Densidade geométrica pós-Sinterização.....	45
4.7 - Densidade por Arquimedes (pós-Sinterização).....	46
4.8 - Determinação do módulo de Young (E) por Ultra-som.....	46
4.9 - Difração de Raios-X.....	47
4.10 Testes de transparência aos raios-X.....	51
4.10.1 - Padrão (30 minutos)	51
4.10.2 - Berílio.....	52
4.10.3 - Carbono (compósito).....	53
4.10.4 - B ₄ C 0,4mm	53
4.10.5 - B ₄ C 0,7mm	54
4.10.6 - B ₄ C 0,8mm	55
4.10.7 - B ₄ C 0,3mm (baixa densificação).....	55
4.10.8 - Padrão (15 minutos)	56
5 – CONCLUSÕES	60
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1 - INTRODUÇÃO

Os materiais de engenharia são classificados como cerâmicos, metais, polímeros e os híbridos, também chamados de compósitos (do inglês *composite*). Em termos de ligação química, nos metais predomina a ligação metálica, nos polímeros a covalente (na cadeia principal) e secundárias (entre as cadeias), enquanto em cerâmicos covalente ou iônica (ou uma combinação das duas).

As ligações químicas principais num composto AB seguem o triângulo de ligações, tomando B como o elemento mais eletronegativo, na Figura 1.1 [1]:

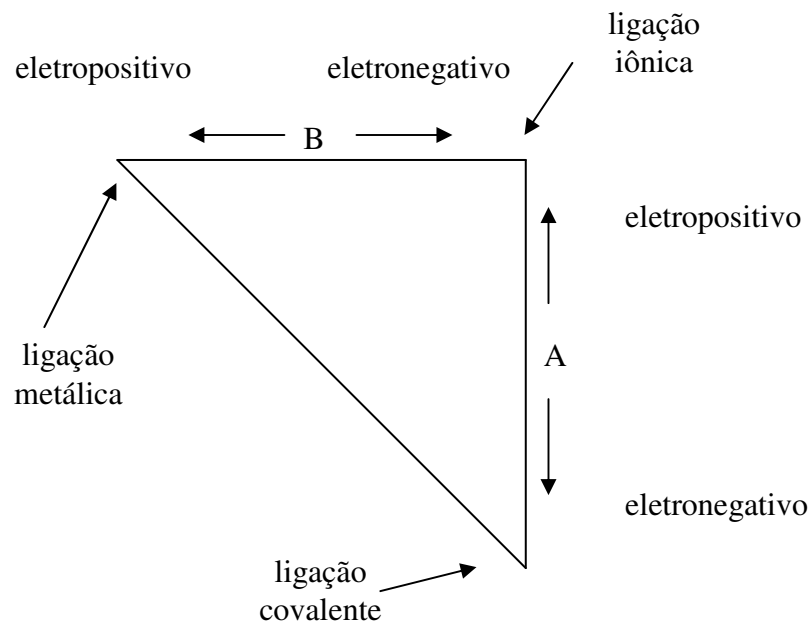


Figura 1.1 – O triângulo de ligações.

O triângulo de ligações diagrama as possíveis ligações principais, metálica, iônica e covalente, em função da eletronegatividade dos elementos constituintes.

Com uma grande quantidade de ligações possíveis, materiais cerâmicos são de grande variabilidade, por exemplo: carbetos de boro possui densidade teórica de $2,51 \text{ g/cm}^3$ enquanto a do carbetos de tungstênio é de $15,8 \text{ g/cm}^3$. Além da massa específica, propriedades elétricas são altamente variáveis, mas o que todos têm em comum é a grande fragilidade, ou ausência da capacidade de realização de deformação plástica.

Muitas pessoas associam a palavra cerâmica com olarias, esculturas, azulejos, pisos, etc. Embora esta idéia não seja errada tais produtos são cerâmicos, ela é incompleta pois só considera os cerâmicos tradicionais, baseados em silicatos. Hoje o campo de ciência de materiais cerâmicos abrange muito mais do que silicatos e pode ser

dividido em cerâmicos tradicionais e avançados. Esta última classe parte de matérias primas mais sofisticadas como óxidos binários, carbetos, nitretos, perovskitas e até materiais completamente sintéticos sem equivalentes naturais [2].

Cerâmicos avançados são recomendados para aplicações onde são exigidas:

- Alta dureza e resistência a abrasão,
- Baixa porosidade,
- Baixa densidade,
- Alto módulo de elasticidade (de Young) e
- Resistência à corrosão

Estas características são a base de aplicação em muitas áreas como engenharia mecânica e química e medicina, sempre de alto valor agregado como ilustra a Figura 1.2.



Figura 1.2 - Materiais cerâmicos avançados de alto valor agregado: Rotor de turbina de nitreto de silício (Si_3N_4) e ferramentas de usinagem de diversos cerâmicos (na maioria óxidos).

O material responsável por este trabalho, o carbeto de boro, se enquadra na classe dos materiais cerâmicos, classe esta de crescente demanda por conta de suas propriedades únicas como elevada dureza (e conseqüente resistência à abrasão), resistência química (corrosão) e mecânica mesmo em elevadas temperaturas sendo assim chamados refratários. Além destas propriedades mecânicas, o carbeto de boro possui uma das menores densidades entre os cerâmicos não porosos. Dentre os metais, somente os alcalinos e alcalinos-terrosos são sólidos menos densos. Materiais

poliméricos além de serem hidrocarbonetos (elementos leves), exibem muitos vazios entre as cadeias, o que os torna mais leves.

Detectores de radiação a gás são equipamentos que precisam de materiais leves e resistentes mecanicamente. Estes detectores são essencialmente câmaras contendo um gás ionizável pela radiação e uma malha metálica que capta o sinal para informar suas coordenadas a um circuito de detecção como ilustra a Figura 1.3. Quanto maior a pressão do gás na câmara, maior a resolução do sistema. Além disso, o feixe incidente não pode ser muito atenuado uma vez que isto dificulta a detecção. Assim, o detector precisa de um material especial para a janela, que deve ser o mais transparente possível à radiação incidente e ser resistente mecanicamente para sustentar a pressurização da câmara.

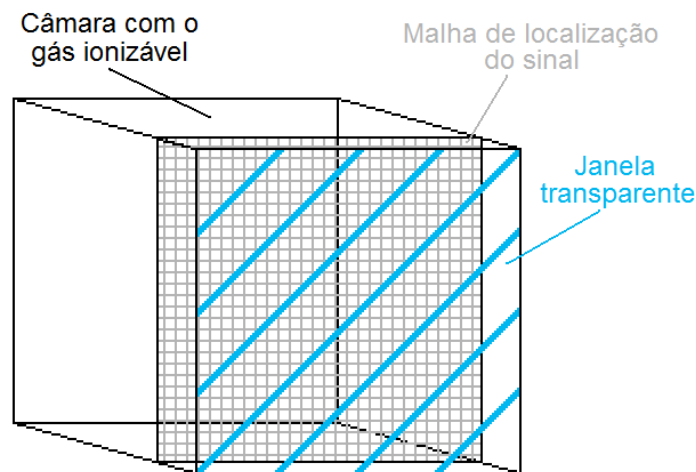


Figura 1.3 – esquema ilustrativo dos componentes de um detector a gás.

Materiais totalmente transparentes não existem, mas existem materiais com baixos coeficientes de absorção. Este coeficiente, por sua vez, é maior quanto maior a densidade de um material, pois é a massa a responsável pela absorção.

O carbeto de boro então se mostra um bom candidato a material de janela transparente, por sua baixa densidade aliada à sua boa resistência mecânica. Este trabalho testou e comparou o carbeto de boro com materiais utilizados em laboratório como janela, para avaliar sua aplicabilidade.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Materiais Cerâmicos

A palavra ‘cerâmica’ vem do grego *keramikos*, que significa ‘matéria-prima queimada’, indicando que tais materiais são habitualmente produzidos por tratamento térmico a altas temperaturas [3].

Materiais Cerâmicos são, em sua maior parte, compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos, onde as ligações inter-atômicas presentes podem ser iônicas ou covalentes. Salvo poucas exceções todos os cerâmicos apresentam ambas, com predominância iônica ou covalente dependente da diferença de eletro-negatividade dos elementos constituintes.

Cerâmicos podem ser definidos então como *compostos sólidos contendo um metal e um ametal ou uma combinação entre pelo menos dois ametais*.

A classe de materiais cerâmicos é comumente caracterizada por sua grande fragilidade, ou seja, sua pequena capacidade de se deformar plasticamente a fim de aliviar tensões internas (residuais ou de cargas externas). Por este motivo, com a exceção notável dos vidros, poucos cerâmicos são fundidos, pois as deformações associadas à transformação de fase de líquido para sólido acarretam grandes tensões residuais que fraturam o material. Sendo assim, materiais cerâmicos sólidos são usualmente fabricados pelo método de sinterização, que parte de pós moídos, misturados e moldados na forma desejada por uma variedade de processos com subsequente tratamento térmico ou queima para formação de sólidos densos.

Até a primeira metade do século XX, os materiais cerâmicos mais importantes eram os chamados ‘cerâmicas tradicionais’: louças, porcelanas, tijolos, telhas e vidros. Com o crescente estudo da natureza fundamental dos cerâmicos foi desenvolvida uma nova geração destes materiais, e o termo ‘cerâmica’ tomou um significado mais amplo. Estes novos materiais são muito importantes em diversos setores industriais: componentes eletrônicos, comunicação, aeroespacial, nuclear e diversos outros dependem do seu uso. A Figura 2.1 ilustra algumas variedades de cerâmicos tradicionais e avançadas.



Figura 2.1 – Cerâmicos tradicionais e avançados.

2.2 - Carbeto de Boro

Um composto de carbeto de boro foi descoberto em 1858, mas a fórmula estequiométrica B_4C só foi proposta em 1934 [4] por Ridgeway.

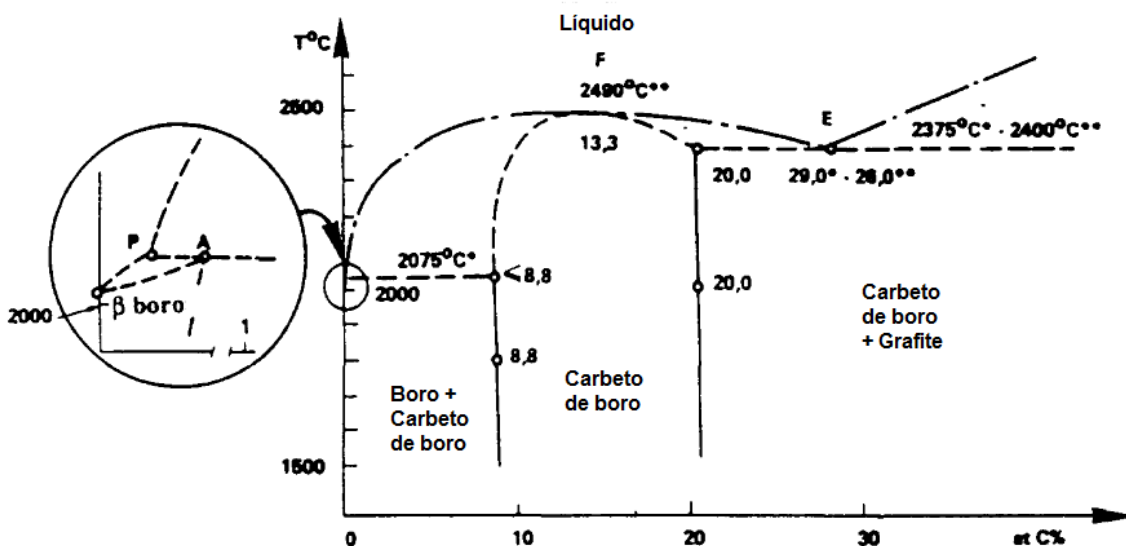


Figura 2.2 – Diagrama de fases do carbeto de boro.

O diagrama de fases do carbeto de boro na Figura 2.2 mostra que a solução sólida é monofásica de 9% até 20% at C [5], ou B_9C até o B_4C . Também é interessante observar que a composição de fusão congruente (em equilíbrio termodinâmico com o

líquido a 2490°C) é a de 13,3% at C, e tem a fórmula $B_{13}C_2$. A grande faixa de solubilidade do carbono na solução sólida do carbeto é razão de muito debate sobre a melhor fórmula estequiométrica para o composto.

Sua estrutura cristalina é romboédrica, do grupo espacial $R\bar{3}m$. A célula unitária contém 15 átomos correspondendo ao $B_{12}C_3$ (figura 2.3). A faixa de solubilidade é possível pela substituição atômica (entre boro e carbono) dentro dos icosaedros e das cadeias intericosaedricas [6].

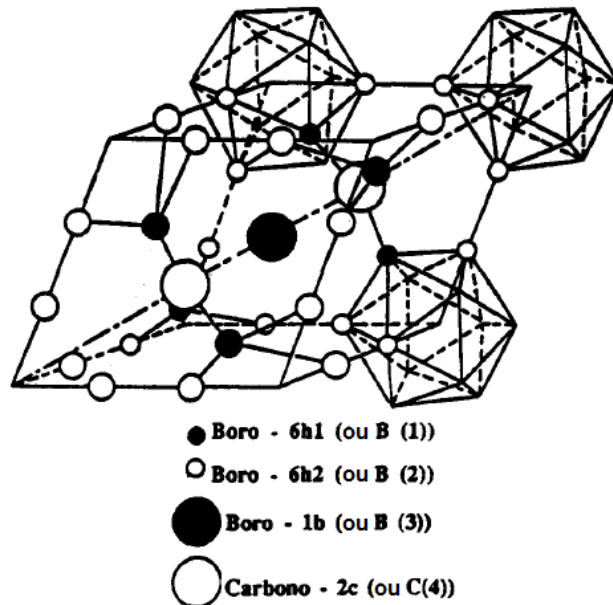


Figura 2.3 – Célula unitária romboédrica do carbeto de boro.

Os sólidos covalentes baseados no carbono, boro e nitrogênio são os materiais mais duros conhecidos atualmente [7]. A Tabela 2.1 apresenta as durezas Vickers para sólidos BCN.

Material	Diamante	BC_2N cúbico	BC_5 cúbico	BN cúbico	B_4C
Dureza Vickers (GPa)	115	76	71	62	38

Tabela 2.1 – Dureza de sólidos BCN [8]

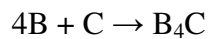
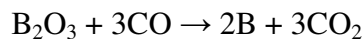
O carbeto de boro é um dos mais duros, e ainda apresenta a vantagem de ter um processamento relativamente mais fácil que os outros e de ser estável em altas

temperaturas. Por estas razões é empregado como abrasivo, material de proteção em condições severas, em blindagens leves e em barras de controle de reatores nucleares, por causa do isótopo ^{10}B [9].

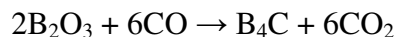
Como Boro e Carbono são vizinhos na tabela periódica e conseqüentemente possuem eletronegatividades muito próximas, as ligações covalentes prevalecem no B_4C . Por este motivo os mecanismos de transporte de massa passam a ser significativos somente em temperaturas próximas à de fusão, o que dificulta o processo de sinterização que necessita de alta mobilidade das partículas para gerar boa densificação.

2.3 - Produção e aplicações do B_4C

A síntese do carbetto de boro se dá pela redução do anidrido (trióxido) de boro na presença de carbono (redução carbotérmica) e em duas etapas:



Resultando na reação geral:



O processo é altamente endotérmico, exigindo 1812kJ/mol (ou 9,1kWh/kg) [10]. Pastilhas com a mistura $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ são preparadas e colocadas num forno de arco elétrico. A zona central atinge de 2200° C a 2500° C e gera uma composição de carbetto de $\text{B}_{4,3}\text{C}$ e pequena percentagem de grafite livre. O produto do processo é então britado e moído até a granulometria apropriada, as impurezas introduzidas durante a moagem podem ser retiradas por meio de uma lixiviação ácida e o material não reagido das zonas mais externas e menos quentes (1200° C a 2200° C) do forno são reciclados. Um modelo esquemático de um forno a arco elétrico aparece na Figura 2.4.

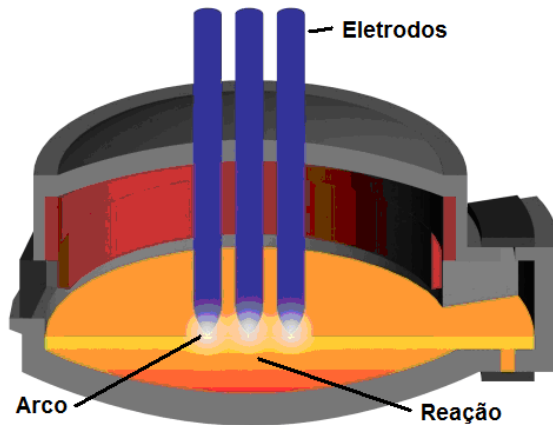


Figura 2.4 – Modelo esquemático de um forno a arco elétrico.

Uma peça cerâmica sinterizada para ser fabricada precisa da aplicação de energia térmica com ou sem auxílio de energia mecânica. Um grande número de processos são capazes de fabricar produtos cerâmicos, mas dois são mais importantes no contexto deste trabalho: a prensagem a quente e a sinterização sem pressão.

A prensagem a quente é usada industrialmente para produzir peças de geometrias simples. Para se obter peças densas sob vácuo ou atmosferas inertes é necessário o emprego de pós finos (de menos de 2 μm) e puros, altas temperaturas (de 2100°C a 2200°C), pressões de 30 a 40 MPa e o uso de matriz de grafite revestidas com NB por um tempo de 15 a 45 min. A densidade, a porosidade e a microestrutura final dependem dos parâmetros de sinterização. A densificação em prensagem a quente resulta de três mecanismos sucessivos:

- o rearranjo de partículas, onde a porosidade fechada é constante e baixa;
- o fluxo plástico, levando ao fechamento da porosidade aberta;
- eliminação de poros no fim da prensagem a quente pela diminuição da difusão volumétrica de poros fechados.

O carбето de boro apresenta todos os fatores que dificultam a sinterização: forte ligação covalente, baixa plasticidade e alta resistência ao deslizamento de contorno de grão e baixa tensão superficial no estado sólido.

Para uma sinterização sem aditivos são necessárias altas temperaturas, entre 2250 e 2280° C, próximas do ponto de fusão do carбето de boro de 2300 a 2350° C (função da composição). Ocorre recristalização a 1800° C e crescimento de grão a partir

de 2000° C. A granulometria precisa ser fina, menor do que 3 μm , e de preferência com pó de carbeto de boro, uma vez que sinterização por reação (RBB₄C) gera material mais poroso.

Vários aditivos inorgânicos (como Al, Mg, Si, e vários compostos) foram propostos que aumentaram a densificação mas com crescimento de grão exagerado, baixa resistência mecânica e grande presença de impurezas, o processo de aditivos é geralmente não satisfatório.

A adição de grafite pode ser feita de modo a obter compostos de granulometria fina com densidade próxima da densidade teórica. A adição de carbono pode ser produzida por pirólise de uma resina fenol-formaldeído (cerca de 9% em peso) com carbono livre residual baixo (2 a 2,5% em peso).

O uso do carbeto de boro como blindagem pessoal vem se consolidando. Uma patente recente [11] é a de carbeto de boro por sinterização reativa (RBB₄C ou Reaction Bonded Boron Carbide) para blindagem pessoal em coletes e piso de aeronave militar como as mostradas na Figura 2.5.



Figura 2.5 – Placas de RBB₄C para coletes e para piso.

A função do cerâmico em blindagens é quebrar a ponta do projétil no impacto contra a placa. No entanto, como cerâmicos são frágeis, a placa fratura e se estilhaça, permitindo a passagem do projétil com menor energia cinética, para ser impedido pelas próximas camadas da blindagem (malhas poliméricas intercaladas). Uma sequência de fotos em alta velocidade da colisão do projétil segue na Figura 2.6.

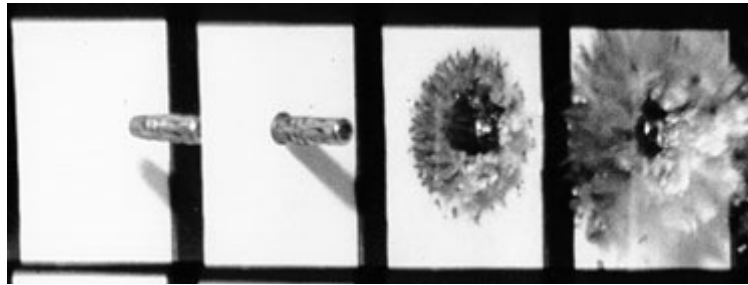


Figura 2.6 – Sequência de fotografias de alta velocidade.

Outra propriedade muito atraente do B_4C é sua baixa densidade. Tanto o boro quanto o carbono são elementos dos mais leves (somente o lítio e o berílio são elementos sólidos mais leves) e a célula unitária do carbeto de boro tem baixo fator de empacotamento.

Um material de baixa densidade é normalmente mau atenuador de radiações incidentes, uma vez que a densidade é uma medida do volume ocupado pela massa de um dado material e a massa, por sua vez, é a responsável pela absorção dos fótons. Assim o coeficiente de absorção μ de um material cresce com sua densidade ρ . Além disso, a espessura do material atravessado é outro fator importante na atenuação, uma vez que a intensidade do feixe atenuado diminui exponencialmente com a espessura do material atravessado pela relação:

$$I(E)=I_0(E)e^{-\mu(E)x}$$

Esta relação diz que para uma dada energia do feixe radioativo a atenuação varia exponencialmente com a espessura e com o coeficiente de absorção (também é usado o coeficiente de absorção de massa μ/ρ). Uma ilustração do fenômeno está na Figura 2.7. Também é sabido que o coeficiente de absorção diminui com o aumento da energia do feixe.

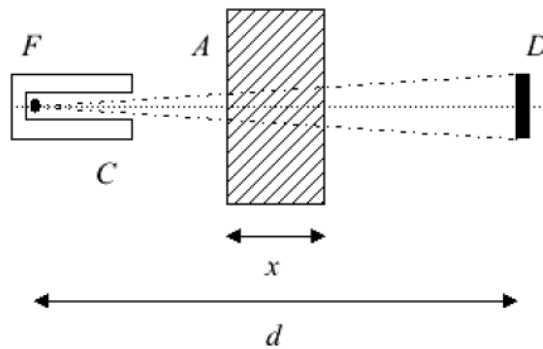


Figura 2.7 – A intensidade de um feixe radioativo diminui exponencialmente com a espessura do material atravessado.

Sendo também um material de alto módulo de elasticidade (uma medida da rigidez de um material) o B_4C é um bom material para aplicações estáticas (de tensão constante) que exijam um mínimo de deformação (ou flambagem).

Assim, surge o interesse do teste da aplicabilidade do B_4C como janela para detectores de raios-x, uma vez que satisfaz as exigências principais da função: transparência aos raios-x e rigidez para flambar o mínimo possível devido a diferenças de pressão.

2.4 - Densidade

O parâmetro de densidade é de grande importância para materiais cerâmicos sinterizados. Como partem de um pó compactado e densificado por meio de energia térmica ou térmica e mecânica, qualquer peça cerâmica sinterizada possui poros retidos.

A densidade ρ é definida como massa por volume [g/cm^3], e portanto é afetada tanto pelo peso atômico dos elementos constituintes como por fatores que afetem volume (natureza das ligações químicas presentes, direcionalidade, parâmetro de rede e porosidade).

Considerando a direcionalidade das ligações covalentes, e seu menor número de coordenação, a tendência dos cerâmicos covalentes é de serem menos densos. Já estruturas iônicas possuem maior número de coordenação e maior fator de empacotamento, tendendo a ser mais densas.

Existem três tipos de densidades: a densidade cristalográfica é calculada a partir de dados de Difração de Raios-X (parâmetro de rede) e é a densidade ideal de uma

monocristal perfeito; a densidade teórica de um cerâmico leva em conta efeitos de solução sólida como defeitos estruturais e múltiplas fases, mas considera o material ausente de porosidade; a densidade real de um corpo cerâmico é a medida pelo princípio de Arquimedes e leva em conta poros, defeitos na estrutura e múltiplas fases.

Um parâmetro útil da qualidade do processo de sinterização é o de densidade relativa ou densificação, que pode ser expresso como a razão entre a densidade real e a densidade teórica do material: $\rho_{\text{relativa}} = \rho_{\text{real}} / \rho_{\text{teórica}}$

2.5 - Processamento

2.5.1 - Moagem [12]

A moagem é um processo de cominuição de partículas, ou seja, elas são reduzidas de tamanho como resultado da ação do impacto e abrasão. A moagem é normalmente realizada em recipientes cilíndricos, chamados moinhos tubulares. Esses contêm *corpos moedores*, os quais são livres para se mover dentro do moinho, e assim realizar a cominuição do material.

Corpos moedores podem ser de vários tipos como bolas, barras, cilindros curtos ou até o próprio material, na moagem autógena. O seu movimento dentro do cilindro é realizado pela ação rotativa, planetária, vibratória, ou ainda pela agitação. Ocupam normalmente entre 20 e 80% do volume interno do moinho. Essa relação entre o volume aparente dos corpos moedores e o volume interno do moinho é denominado *grau de enchimento*.

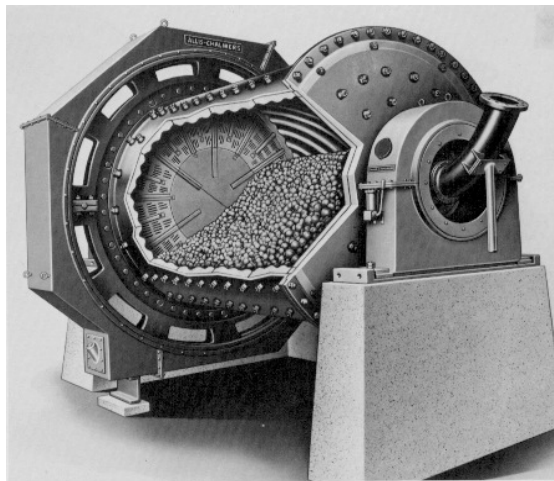


Figura 2.8 – Moinho de bolas.

A chamada moagem convencional de minérios trata da cominuição de granulometrias entre 5 e 250mm até tamanhos entre 10 e 300 μ m. No campo de cerâmicos, a moagem ultrafina é muito mais importante, não somente pela diferente escala de redução (<10 μ m), mas pela importância na síntese de pós (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, boretos e compósitos metal-cerâmicos).

A moagem ultrafina permite a produção de partículas ultrafinas, com alta área específica, alta deformação, amorfização, além de maior reatividade química. Esses materiais apresentam importantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicos densos e compósitos de matriz cerâmica a partir desses pós, assim como uma melhor sinterabilidade.

A cominuição de partículas até pós finos e ultrafinos é uma operação difícil e dispendiosa. A principal dificuldade na moagem ultrafina diz respeito ao elevado consumo energético. Alguns dos motivos para isso são:

- O aumento da resistência das partículas à medida que elas diminuem de tamanho: à medida que diminuem de tamanho, defeitos mais críticos desaparecem.
- A tendência de partículas a se deformarem plasticamente a granulometrias ultrafinas. Com o comportamento plástico, as deformações permanentes aumentam, reduzindo a probabilidade de ruptura.
- A menor probabilidade de captura de partículas ultrafinas pelos corpos moedores. Em qualquer impacto de bola com bola envolverá apenas uma pequena fração dessa massa que estará localizada exatamente na pequena região onde as superfícies entram em colisão.
- O amortecimento de impactos por finos.
- A tendência de partículas à reaglomeração (devido à elevada energia livre das superfícies recém formadas).

Em moinhos de bolas a cominuição ocorre segundo os mecanismos de fragmentação por impacto (clivagem e estilhaçamento) e abrasão (ou atrição). Considerando que o número de colisões entre os corpos moedores é constante para um dado volume de carga e para uma dada velocidade de rotação do moinho de esferas, então a única maneira de aumentar o número de colisões entre corpos moedores é aumentar o seu número. Isso essencialmente corresponde a reduzir o tamanho dos

corpos moedores, dentro dos limites dados pela razão entre tamanho inicial das partículas e o tamanho dos corpos moedores. Entretanto, também é possível e usual misturar corpos moedores de diferentes tamanhos para atingir isso. Algum aumento de eficiência pode ser atingido a partir do aumento da carga total resultante de misturas de bolas de tamanhos diferentes, devido ao maior empacotamento dos interstícios.

Moinhos planetários consistem de um disco rotativo no qual existem dois ou mais recipientes, estes girando em torno do seu próprio eixo em sentido oposto ao disco e em maior velocidade. Isso faz com que os corpos moedores descrevam uma trajetória parabólica, semelhante ao movimento de catarata em moinhos de bolas, mas com alta energia. A aceleração centrífuga pode ser de 10 a 20 vezes maior que a da gravidade. Bolas de menor diâmetro podem ser utilizadas, de modo que moinhos planetários são particularmente adequados à moagem ultrafina.

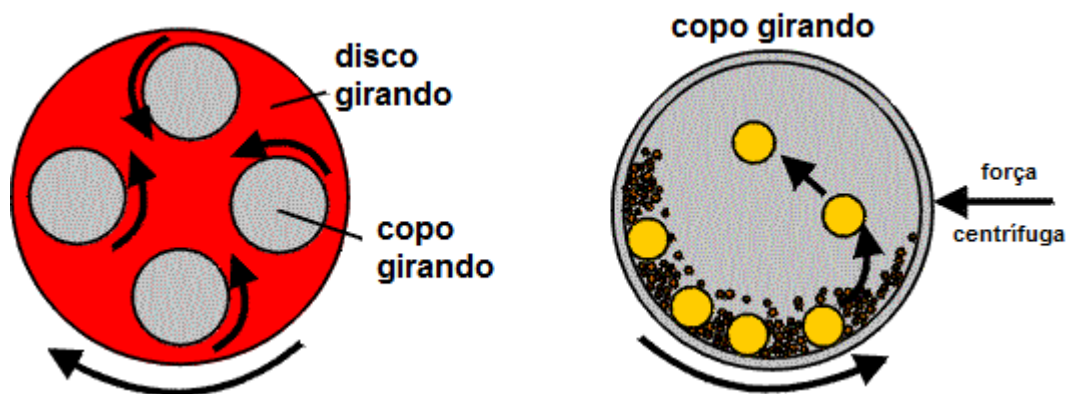


Figura 2.9 – Princípio de funcionamento do moinho planetário.

2.5.2 - Homogeneização, classificação e compactação

A homogeneização dos pós é uma etapa muito importante para a isotropia do material. Isto é, para que suas propriedades sejam o mais constantes possível em qualquer ponto do material, seja na superfície ou dentro do seu volume.

A heterogeneidade causada por uma maior concentração de um aditivo, ou fase devido a ele, em uma região do material, no mínimo dificulta sua reprodutibilidade mas normalmente prejudica as propriedades como densificação e resistência mecânica.

O processo é bastante similar ao da moagem a úmido mas com menor energia, visando a agitação da solução.

Em tecnologia mineral a separação de tamanhos se dá por um conjunto de peneiras de aberturas mais finas quanto mais próximas estão do prato de deposição dos finos, o conjunto é agitado mecanicamente e ao final do processo cada peneira possui um intervalo de tamanhos (desde o maior tamanho que passa pela peneira anterior até o menor que não passa na seguinte).

No caso do processamento de pós cerâmicos, o resultado tanto da moagem quanto da homogeneização é uma lama que é levada a uma estufa. O pó retirado da estufa é repleto de aglomerados que precisam ser quebrados para a realização da etapa de conformação. Esta quebra se dá de modo similar à classificação da tecnologia mineral com uma peneira de abertura fina (e auxílio de esferas para agilização do processo) e um agitador, de modo que nenhum aglomerado passe ao pó para prensagem.

A compactação é onde ocorre a conformação do material, o pó é colocado num molde de geometria simples e prensado normalmente em duas etapas, uma na prensa axial que dá uma primeira conformação mas deixa o pó mal distribuído no material, e em seguida na prensa isostática, que leva a pressões maiores densificando mais o material e distribuindo-o melhor.

2.5.3 – Sinterização [13]

Algumas propriedades de materiais são insensíveis quanto à microestrutura, como módulo de Young, coeficiente de expansão térmica, condutividade elétrica e ponto de fusão. Outras como dureza, tenacidade, resistência à fluência e transparência óptica dependem fortemente da microestrutura de um material como mostra a Tabela 2.2. A microestrutura, por sua vez, é função do processo utilizado.

Propriedade	Microestrutura desejada
Alta dureza	Pequeno tamanho de grão, microestrutura uniforme e livre de defeitos
Alta tenacidade	Microestrutura duplex com alta razão de aspecto
Resistência à fluência	Grãos grandes e ausência de fase amorfa nos contornos de grão
Transparência óptica	Microestrutura livre de poros com grãos

	<p> muito maiores ou muito menores do que o comprimento de onda da luz transmitida</p>
--	--

Tabela 2.2 – Microestruturas desejadas para otimizar propriedades.

Enquanto metais e polímeros são usualmente fundidos, e usinados ou forjados quando necessário, este processo seria um desafio para materiais cerâmicos, uma vez que são altamente refratários e frágeis. Com a notável exceção do vidro, poucos cerâmicos são processados pela fusão. Em vez disso, pós de granulometria fina são moídos, misturados e conformados na forma desejada e em seguida sofrem tratamento térmico para serem convertidos em sólidos densos, a sinterização.

Para Herring [14] sinterização é: “...entendida como qualquer mudança de forma que uma partícula, ou conjunto de partículas de composição uniforme, sofre quando mantida em alta temperatura.” Uma melhor definição de sinterização é: “O tratamento térmico de um pó ou compacto a uma temperatura menor do que a de fusão do constituinte principal, com o propósito de aumentar sua resistência mecânica pela ligação das partículas”.

A sinterização pode ocorrer na presença ou na ausência de uma fase líquida. No caso de presença, é chamada sinterização no estado líquido, onde a composição e temperatura de operação são escolhidas para que seja formado líquido no processo, aonde (no meio líquido) a difusão é muito facilitada, além da influência da capilaridade que faz a fase líquida preencher muito mais o volume da peça. No entanto a fase líquida frequentemente não cristaliza ao fim do ciclo térmico da sinterização, e a fase amofa presente prejudica as propriedades mecânicas do produto sinterizado.

A força motriz atuante na sinterização é a redução do excesso de energia superficial. Esta redução energética pode ocorrer por dois mecanismos: a redução da área superficial total pelo aumento do tamanho médio das partículas, o que leva ao *coarsening* (engrossamento); e/ou pela eliminação das interfaces sólido/vapor e criação dos contornos de grão, seguido de crescimento de grão, o que leva à densificação. Estes mecanismos geralmente estão em competição.

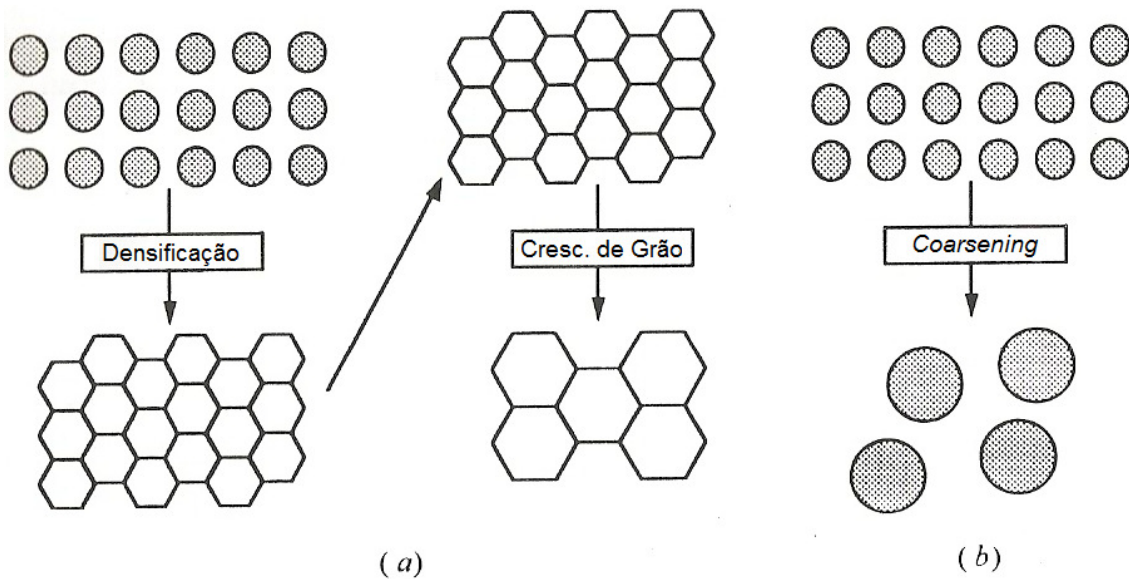


Figura 2.10 – (a) Densificação seguida de crescimento de grão. (b) No *coarsening* os grãos crescem, mas os poros não são eficientemente eliminados, gerando um material poroso.

Se os processos que levam à densificação dominarem os poros diminuem com o tempo e o compacto se contrai, mas por outro lado, se os processos que levam ao *coarsening* forem mais rápidos, os grãos crescem sem um decréscimo significativo do volume de poros, fazendo o material permanecer poroso como consequência.

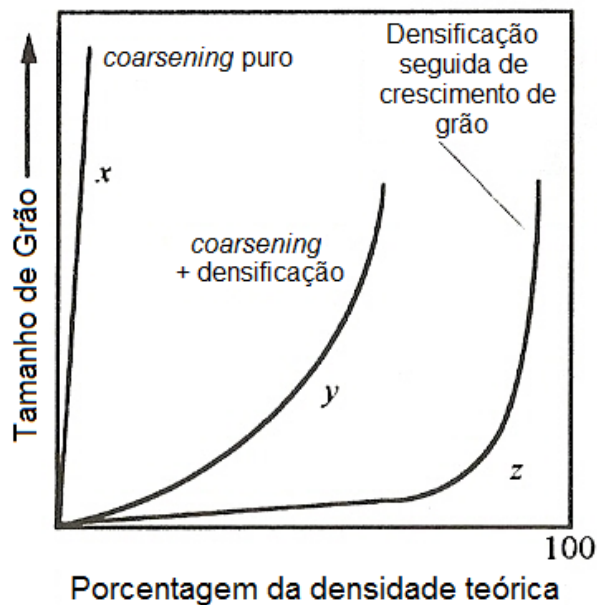


Figura 2.11 – Tamanho de grão versus densidade (relativa) para *coarsening* puro (curva x), densificação (curva z) e uma situação na qual os dois mecanismos ocorrem simultaneamente (curva y).

A transferência de massa dentro de um compacto de pó pode ocorrer por meio de cinco mecanismos atômicos listados na Tabela 2.3 e ilustrados na Figura 2.12:

Mecanismo	Caminho(s) mostrado(s) na figura
Evaporação-condensação	1
Difusão superficial	2
Difusão no volume	3 ou 5
Difusão da área do contorno de grão para a área do pescoço	4
Fluxo viscoso ou de fluência	

Tabela 2.3 – Mecanismos atômicos.

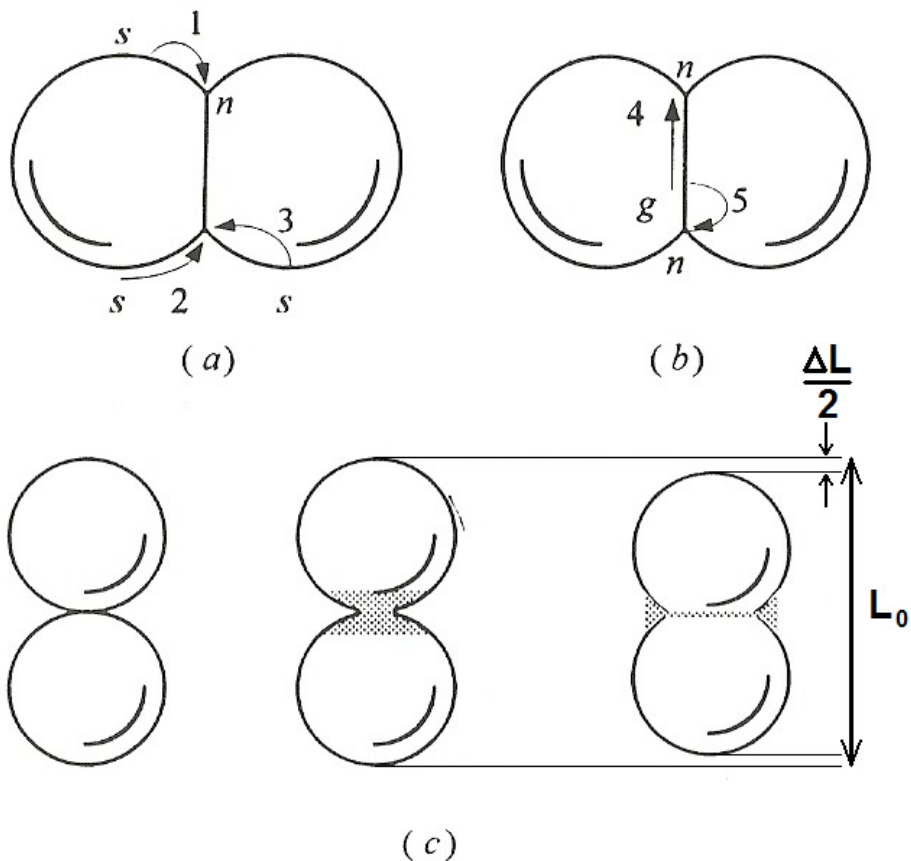


Figura 2.12 – Mecanismos atômicos que levam (a) ao *coarsening* e alteração na forma dos poros e (b) à densificação. (c) Esquema ilustrativo da densificação por transferência de massa entre as partículas para os poros.

Uma peça cerâmica sinterizada no estado sólido é tipicamente um material opaco com porosidade residual e grãos bem maiores do que as partículas iniciais. Os fatores mais importantes na otimização da densificação são sumarizados na Tabela 2.4:

Temperatura	A sinterização é um processo difusional e a difusão é um fenômeno termicamente ativado. Logo, um aumento da temperatura melhora a cinética da sinterização.
Densidade à verde	Quanto maior a densidade à verde menor o volume de poros a ser eliminado.
Homogeneidade da microestrutura à verde	Aglomerados prejudicam a densificação, uma vez que densificam rapidamente mas deixa vazios na interface com o pó restante.
Atmosfera	A atmosfera pode aumentar a difusividade de certas espécies, ou promover <i>coarsening</i> pelo aumento da pressão de vapor e suprimir a densificação.
Aditivos	Podem: formar fase líquida; suprimir o <i>coarsening</i> reduzindo a taxa de evaporação e dificultando a difusão superficial; suprimir crescimento de grão e diminuir a mobilidade nos contornos; e aumentar a taxa de difusão, melhorando a cinética de densificação.
Distribuição granulométrica	Partículas ordens de grandeza maiores do que a média funcionam de maneira similar aos aglomerados. Assim, distribuições granulométricas estreitas (pequeno desvio padrão) são melhores para a densificação.
Tamanho médio de partícula	Como a força motriz para a densificação é a redução da energia superficial, quanto maior a área inicial (e menor o tamanho médio) maior a força motriz.

Tabela 2.4 – Fatores importantes para a densificação.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Em qualquer área técnica, como a engenharia, o acompanhamento das etapas é crucial para que se possa garantir a reprodutibilidade dos processos. Isto pois, no caso de alguma surpresa, é possível rastrear sua causa, e no caso de necessidade de alteração de algum parâmetro é possível uma estimativa da relação causa-efeito.

A metodologia a seguir foi utilizada a fim de produzir um cerâmico densificado de carbetto de boro, de propriedades físicas e mecânicas compatíveis com a literatura [15].

3.1 - Especificação dos pós originais

A caracterização da matéria-prima é o ponto de partida em engenharia de materiais, no caso de cerâmicos os pós originais realizam este papel. Neste trabalho foram utilizados dois pós: a matriz de carbetto de boro, e um aditivo, o boro amorfo, ambos importados da fabricante alemã H. C. Starck.

3.2 - Caracterização de Tamanho de partícula

Tamanho de partícula é um parâmetro importante para o fenômeno de sinterização, uma vez que a mobilidade das partículas varia inversamente com seu tamanho. Para ajustar o tamanho de partícula é importante primeiramente conhecê-lo, neste caso através da técnica de *difração de laser*.

Malvern – “Mastersizer 2000” (capaz de detectar tamanhos de 0,02 até 2000 μm)

Método de Fraunhofer

Velocidade do agitador: 1600 RPM



Figura 3.1- Malvern Mastersizer 2000.

No Laboratório de Caracterização Tecnológica do CETEM o B_4C não havia sido caracterizado em tamanho de partícula, então diferentes metodologias foram testadas, desde dispersão pura até dispersão com auxílio de ultra-som.

Foram tentados alguns tempos de dispersão para o B_4C sem auxílio de ultra-som: 30 e 60 minutos. Como foi percebida a necessidade de quebrar os aglomerados formados, foi então usado o ultra-som por 5 minutos atingindo a dispersão esperada.

O método final utilizado foi de 20 minutos de dispersão, velocidade do agitador de 1600 RPM e 5 minutos de ultra-som com intensidade de U.D.=5.00.

3.3 - Limpeza das micro-esferas de SiC e dos copos de moagem.

Com as informações de tamanho de partícula inicial, moagem foi usada para realizar seu ajuste, a fim de procurar um tamanho de partícula ótimo para este processamento. Mas para realizar a moagem o equipamento envolvido (os copos e as esferas) foi limpo.

Para limpar as micro-esferas de SiC foi usado um ataque com HCl 50% em volume por 4 horas. E para limpar os copos de moagem, feitos de aço revestido internamente com carbeto de tungstênio, foi usada uma moagem de limpeza de 30 minutos, usando esferas limpas e 100g de B_4C puro.

3.4 - Preparação dos pós para moagem, pesagem e armazenamento

Uma mesma composição inicial foi usada em todas as moagens e inclusive nas amostras sem moagem, que passaram somente por uma homogeneização, então para a realização da moagem foram separados 310g de B₄C e 5g de B_{am} a fim de dar a três copos a composição de 1,5% B_{am} e o restante 98,5% de B₄C, totalizando 100g de pó para cada copo.

3.5 - Moagem no moinho planetário

Neste trabalho foi utilizado um moinho planetário de bolas Retsch® PM 400, com 250 RPM de velocidade, 100g de material, 200ml de álcool isopropílico e 350g de micro-esferas de SiC (3mm de diâmetro).



Figura 3.2- Moinho planetário Retsch® PM 400.

Depois da moagem de limpeza, três moagens foram realizadas com tempos distintos para observar a variação do tamanho de partícula com o tempo de moagem: 15, 30 e 60 minutos. A metodologia está sumarizada na Tabela 3.1.

	Velocidade (RPM)	Micro-esferas de SiC (g)	Massa de material	Álcool isopropílico (ml)	Tempo de moagem (minutos)
Moagem de	250	350	100g	200	30

limpeza			(somente B ₄ C)		
B ₄ C 15 minutos	250	350	100g (B ₄ C+B)	200	15
B ₄ C 30 minutos	250	350	100g (B ₄ C+B)	200	30
B ₄ C 60 minutos	250	350	100g (B ₄ C+B)	200	60

Tabela 3.1 – Metodologia para a moagem.

3.6 - Homogeneização

A homogeneização dos pós foram feitas num moinho de homogeneização (Figura 3.3) MSM-620/CF com velocidade de 250 RPM, usando 300g de esferas (3cm de diâmetro) de zircônia e 200ml de álcool isopropílico por um tempo de cerca de 12 horas. Depois a lama é levada num pirex até a estufa (Figura 3.4) a 110° C por 6 horas.



Figura 3.3 - moinho de homogeneização MSM-620/CF.



Figura 3.4 – Estufa 315-SE FANEM.

O pó seco na estufa encontra-se na forma de aglomerados e deve ser peneirado para que tais aglomerados de partículas não entrem no forno, prejudicando a densificação já difícil do B_4C . Isto é feito com auxílio do agitador Produtest (Figura 3.5), uma máquina que vibra e acelera o processo de passagem do pó pela peneira (ABNT 60; 0,250mm).



Figura 3.5 - O agitador de peneiramento Produtest.

3.7 - Análise de tamanho de partícula dos pós moídos

Além do próprio tamanho das partículas a sua variabilidade também é crítica para a realização de processos como a sinterização, uma vez que um pequeno número de partículas ordens de grandeza maiores do que o tamanho médio do pó prejudica enormemente a mobilidade térmica, e conseqüente densificação do material.

A variabilidade do tamanho de um pó é dada por um gráfico de distribuição granulométrica que mede quantas partículas (em % volumétrica) se encontram com determinado tamanho. Tal distribuição não é necessariamente uma gaussiana (uma distribuição mono-modal de probabilidade simétrica em relação à média, também chamada distribuição normal), podendo ser bi-modal (como no caso dos pós de B₄C) mas preferencialmente mono-modal no tamanho desejado.

É conveniente medir a distribuição mais numericamente usando uma *densidade de distribuição* (d_p) que mede o tamanho de $p/100$ da população. Ou seja d_{10} mede o tamanho de 10% (em volume) da população, o d_{50} mede o tamanho da mediana e d_{90} o tamanho de 90%.

Este tratamento é de utilidade para o estudo do efeito da moagem sobre o pó uma vez que partículas maiores são mais rapidamente cominuídas simplesmente por se chocarem mais com os corpos moedores. Portanto o d_{90} sofre o efeito do tempo de moagem mais rapidamente e, inversamente, o d_{10} tende a ser menos afetado.

3.8 - Pesagem para Corpos Verdes

A partir dos pós de diferentes tempos de moagem (100g de cada) foram feitas duas geometrias de corpos verdes (doravante chamados CVs), pastilhas e placas, que utilizaram diferentes moldes, massas e cargas de prensagem. Para cada tempo de moagem os CVs (tanto placas quanto pastilhas) foram denominados: B₄C SM (sem moagem), B₄C 15 (15 minutos), B₄C 30 (30 minutos) e B₄C 60 (60 minutos). Todas as pastilhas utilizaram 4g de pó.

Placas são diferentes de pastilhas, não só na geometria, mas também na massa de pó utilizadas. Esta diferença por vezes se reflete na necessidade de alteração dos próprios parâmetros de processamento, sejam na preparação dos pós (diferentes aditivos), de CVs ou na sinterização. No processamento utilizado repetiram-se diversos parâmetros usados para as pastilhas, notadamente os parâmetros de sinterização. Todas as placas utilizaram 50g de pó.

3.9 - Prensagem na prensa hidráulica axial

Os pós prensados e pré-densificados são chamados corpos verdes. Os corpos verdes (CVs) são produzidos a fim de moldar o material na geometria desejada dando a ele alguma resistência mecânica (para suportar o peso próprio e também para manuseio) e uma primeira densificação que é capaz de ajudar na sinterização (embora excessos de carga possam danificar o produto final).

A primeira etapa de conformação do CV é na prensa axial. O pó é depositado em um molde de geometria simples (cilíndrica ou de placa) e sofre carga compatível com a massa e a área prensadas (da ordem de tonelada para pastilhas e dezena de toneladas para placas). As prensas usadas foram uma Carver para pastilhas e uma EVA para placas (ambas na Figura 3.6).



Figura 3.6- As prensas axiais: para pastilhas (Carver) e para placas (EVA).

Esta etapa conforma o CV mas o deixa um estado de deformação heterogêneo, mais densificado verticalmente do que horizontalmente.

As pastilhas usaram molde cilíndrico de 15 mm de diâmetro e carga de 5 toneladas. As placas usaram molde retangular de 65 mm X 60 mm e carga de 20 toneladas.

3.10 - Prensagem na prensa hidráulica isostática

Como a prensa hidráulica axial não leva o CV a uma pré-densificação homogênea, uma outra etapa é requerida a fim de (por meio de altas cargas isostáticas) homogeneizar as deformações presentes, além de compactar ainda mais o pó.

Nesta etapa o material (previamente compactado na prensa axial) é encapsulado numa camisa de borracha (para evitar o contato do CV com o fluido da prensa), é feito vácuo no recipiente, que é amarrado e levado na prensa isostática da Autoclave Engineers (Figura 3.7), onde é imerso num fluido. Este fluido é então comprimido de forma a atingir elevadas pressões da ordem de 150 MPa (cerca de 22Kpsi, independentemente da geometria prensada). No fim deste processo os CVs estão prontos para a sinterização.



Figura 3.7 - A prensa isostática da Autoclave Engineers.

Como os CVs não podem entrar em contato com o fluido, por serem pós compactados e não sólidos monolíticos, o encapsulamento das amostras é necessário. Para tanto são empregados balões poliméricos, com o cuidado de fazer vácuo no seu interior para minimizar o risco de contaminação pelo fluido.

3.11 - Densidade a verde por volume geométrico

Para quantificar o quanto o processo de sinterização densificou o material, é importante ter a densidade à verde do mesmo. Para tanto uma medição geométrica (imprecisa mas suficiente) da densidade é feita.

A medição geométrica assume que a geometria é próxima da ideal, no caso das pastilhas um cilindro, e um paquímetro é usado para fazer 3 medidas de cada dimensão (no caso altura e diâmetro). Embora as geometrias envolvidas sejam geralmente simples, o volume não é tão trivial de ser calculado em razão dos defeitos externos comuns aos pós prensados, riscos, poros, etc.

Um parâmetro muito utilizado para quantificar a densificação de uma corpo cerâmico é a razão de sua densidade global (massa por volume total, incluindo poros e outros defeitos) por sua densidade teórica (uma densidade sem defeitos, obtida por cristalografia).

Para composições simples (monofásicas) esta razão ρ_{th} (%) tem um máximo de 100%, mas para composições multifásicas este valor pode ser excedido (pela presença de uma fase mais densa que a matriz).

3.12 - Sinterização

O processo de sinterização do carbeto de boro (B_4C) foi estudado no forno Series 45 Top Loaded Vacuum Furnaces, modelo 45-6x9-G-G-D6A3-A-25 (Centorr Vacuum Industries) com resistência e cadinhos de grafite e temperatura controlada por termopar Tipo "C" (W5%Re/W26%Re).

Este forno (Figura 3.8) é capaz de controlar atmosfera com gases inertes (argônio e nitrogênio) e sua pressão (da ambiente até baixo vácuo de 100 mtorr), além de alcançar temperaturas de 2500°C com grande precisão (diferença de temperatura programada para a lida de cerca de 1° C).



Figura 3.8 - O forno de sinterização da Centorr VI.

3.12.1 - Taxas de temperatura:

Temperatura ambiente até 1600°C	1600°C até 2100°C	2100°C até 2150°C	2150°C	2150°C até 1800°C	1800° C até temperatura ambiente
8° C/minuto	6° C/minuto	4° C/minuto	Patamar de 30 minutos	Resfriamento controlado 8°C/minuto	Resfriamento livre

3.12.2 - Controle da Pressão:

Temperatura ambiente até 1000°C	1000°C a 1600°C	1600° C em diante
Vácuo máximo da bomba (~100mtorr)	Backfill de Ar (+N p/ evitar arco elétrico)	controle de pressão em torno de -12 no mostrador digital junto à câmara

Uma representação gráfica do programa de aquecimento do forno se encontra na Figura 3.9.

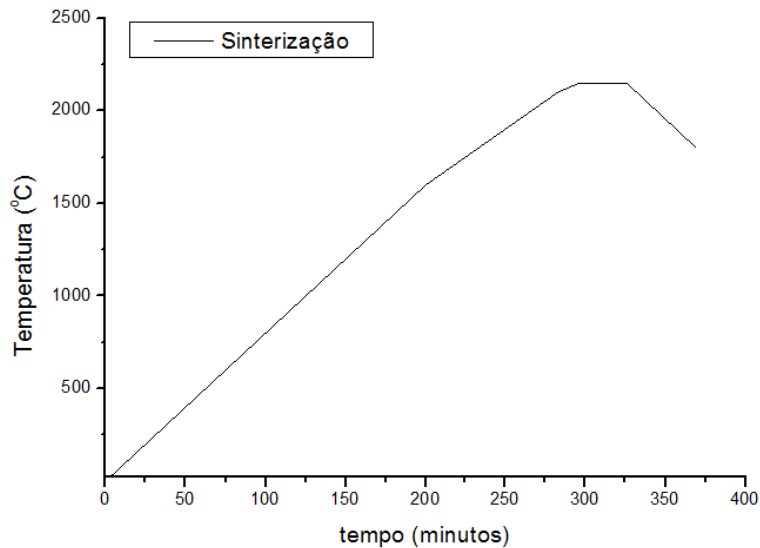


Figura 3.9- A curva de sinterização usada.

3.13 - Densidade geométrica pós-Sinterização

A densidade geométrica, como já discutido, é uma primeira medida da densificação de um material cerâmico. Na situação pós-sinterização, esta medida serve mais como comparação entre os CVs do que como uma medida e si. Isto pois, para materiais sinterizados, é possível realizar outro teste, mais preciso.

Para realizar o teste de determinação de densidade pelo método de Arquimedes, as diferentes pastilhas foram cortadas e retificadas.

3.14 - Corte

As pastilhas foram cortadas em discos de 2 mm pela máquina de corte ISOMET 4000 da Buehler (Figura 3.10) para serem usados no teste de Arquimedes. Os parâmetros de corte foram informados pela fabricante Buehler: Disco de corte série 20 LC diamond e velocidade de 3500 rpm. A taxa de alimentação foi de 1mm/minuto, bem

abaixo dos 13mm/minuto informado pela fabricante em virtude da fragilidade das amostras.



Figura 3.10 - A máquina de corte de precisão ISOMET 4000.

Depois de serem cortados os discos foram enviados à uma retífica para melhorar o acabamento superficial e eliminar rebarbas.

3.15 - Densidade por Arquimedes (pós-Sinterização)

A medida de densidade pelo método de Arquimedes é um ensaio padronizado por norma [16] que faz 3 pesagens distintas a fim de medir: massa seca (m_s), massa imersa (m_i) e massa úmida (m_u). Com estas 3 massas e a densidade do fluido usado para a imersão, calculam-se: volume de poros abertos, volume de poros fechados e a densidade real do material poroso.

m_s foi medida depois de deixar os discos retificados ~8 horas na estufa a cerca de 110°C a fim de eliminar umidade.

m_i foi medida depois de deixar os discos 2h em água destilada fervente, e deixando-os resfriar por mais de 12h ainda imerso, então o Becker contendo os discos e a água foram levados numa balança capaz de ler a massa imersa (peso menos o empuxo da água).

m_u foi medida depois de retirar os discos da água destilada retirando o excesso da água.

3.16 - Determinação do módulo de Young (E) por Ultra-som

Uma das mais importantes propriedades mecânicas utilizadas em engenharia é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), que mede a resistência de um material à deformação elástica, ou seja, completamente reversível quando da ausência da carga aplicada.

Para materiais cerâmicos, que só suportam deformações elásticas, o módulo de Young é de grande importância, juntamente com a Dureza superficial.

A técnica de ultra-som por pulso-eco consiste em um transdutor emitindo ondas de ultra-som para o interior do material, o mesmo transdutor mede o eco e determina o tempo para o pulso atravessar o material e voltar. Com a medida da espessura do material se determina a velocidade do som no mesmo, e a partir da velocidade, razão de Poisson e módulo de Young podem ser medidos.

Existem diversos modos de obter o E, sendo o mais comum para metais o ensaio de tração. Para materiais cerâmicos o ensaio de tração é muito complicado de realizar exigindo preparação minuciosa de corpos de prova, que se perdem para a realização do ensaio, além de alinhamento altamente preciso da máquina de ensaio.

Então, para cerâmicos, são mais práticos ensaios não destrutivos e dentre eles a determinação de E com ultra-som por meio da técnica de pulso-eco. Esta técnica consiste da aplicação de um pulso sônico (por meio de um transdutor) e na leitura do seu reflexo, ou eco, proveniente da outra face da placa, segundo norma [17]. Com base no tempo necessário para a onda retornar ao transdutor e na espessura da placa, é obtida a velocidade do som no material. Tanto ondas longitudinais quanto transversais foram utilizadas.

Com as velocidades longitudinal e transversal, calculam-se razão de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E), segundo as fórmulas:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}$$

Razão de Poisson em função das velocidades longitudinal e transversal

$$E = (\rho V_L^2) \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)}$$

Módulo de Young em função da densidade, velocidade longitudinal e módulo de Poisson.

Os equipamentos utilizados no laboratório de ensaios não destrutivos (Labo END) foram: Gerador de ultra-som Kraufftkramer USIP40, Osciloscópio Agilent Tech, Transdutor de onda longitudinal Kraufftkramer G5KB (5MHz, cristal de 10mm de diâmetro) e Transdutor de onda transversal Panametrics V154 (2,25MHz, cristal de 12,7mm de diâmetro).

3.17 - Difração de Raios-X

Todo sólido cristalino é dotado de uma rede cristalina que possui geometria específica, incluindo ângulos e distâncias inter-atômicas e inter-planares. A distância entre planos de átomos, também chamada parâmetro de rede, é de grande importância para a ciência de materiais de modo geral, e especificamente crucial para a difração de raios-X.

Quando um feixe eletromagnético monocromático penetra em uma rede cristalina, uma interação de reflexão acontece, e frentes de onda vizinhas sofrem uma defasagem segundo a Lei de Bragg: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$.

Onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda do feixe, d é a distância entre os planos (parâmetro de rede) e θ é o ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

A partir desta relação é possível montar um gráfico de intensidade (contagem) por 2θ , que é característico de cada material cristalino. Com os difratogramas específicos de cada fase presente em um material multi-fásico, é possível quantificar o percentual de cada fase presente. Numa situação bem mais complexa é possível por meio de métodos analíticos computacionais estimar qualitativamente ou ainda

determinar quantitativamente as fases presentes num material desconhecido ou a ser pesquisado.

O equipamento de Difração utilizado foi um Panalytical X-pert PRO, mostrado na Figura 3.11, usando o módulo de pó, um tubo de Cu K α e os seguintes parâmetros: Voltagem de 40KV, amperagem de 40mA, passos a cada 0,05° e de 5segundos de duração.



Figura 3.11 - Panalytical X-pert PRO.

3.18 - Testes de transparência aos raios-X

Os dispositivos detectores de radiação do Laboratório de Sistemas de Detecção (LSD-CBPF) consistem, grosso modo, de uma câmara de gás (90%v argônio e 10%v metano) a 1,5 bar, uma malha metálica interna, para determinação das coordenadas do sinal, conectada a um circuito de detecção e uma janela de baixo coeficiente de absorção para fótons de uma determinada energia. A Figura 3.8 mostra o dispositivo exposto à fonte de Fe⁵⁵ (parte inferior da foto).

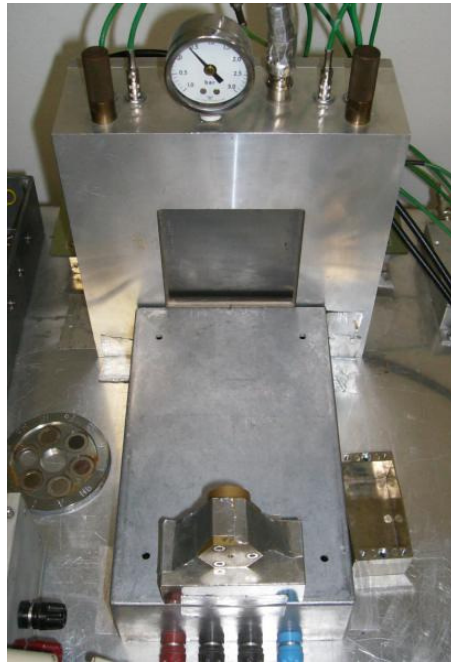


Figura 3.8- Dispositivo detector de radiação e fonte radioativa.

No caso do teste a fonte utilizada foi de Fe^{55} que emite fótons de 5,989 KeV. A janela de $8 \times 8 \text{cm}^2$ é feita de berílio. Para então testar os discos de B_4C o seguinte aparato foi montado:

Uma placa $7,5 \text{cm} \times 7,5 \text{cm}$ de alta absorção (placa de circuito) foi furada com diâmetro de 1 cm para que, com uma graxa de vácuo, fossem dispostas as amostras a serem testadas. A Figura 3.9 mostra a montagem do experimento.

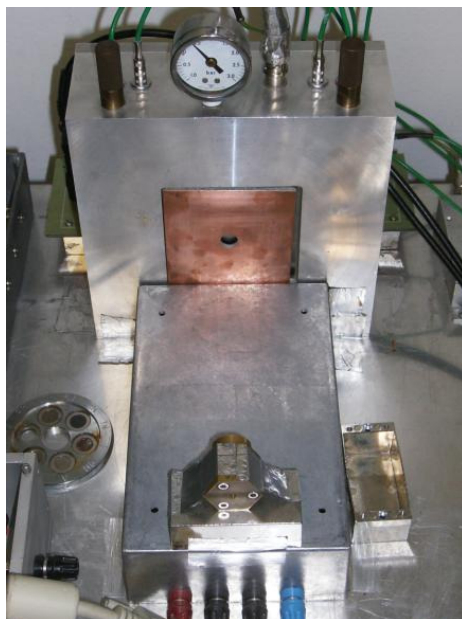


Figura 3.9- Dispositivo com a placa de circuito servindo de anteparo.

Com este suporte foi possível observar a intensidade do feixe para um tempo de exposição determinado e para uma dada amostra. Como o LSD-CBPF utiliza placas de berílio (Be) e de fibra de carbono (C), estes materiais foram testados para fins de comparação com o B₄C. Também para fins de comparação um padrão é feito (a placa é exposta sem um material de amostra). Para dar homogeneidade aos dados, ou seja, para que não se formasse uma malha de picos (coincidente com a malha de detecção) se faz um tempo mais longo de homogeneização. Os dados lidos pelo detector foram enviados a um programa próprio do LSD o ACQ 2D para tratamento inicial e exportação para outros programas. A Figura 3.10 apresenta a tela do ACQ 2D com os dados iniciais.

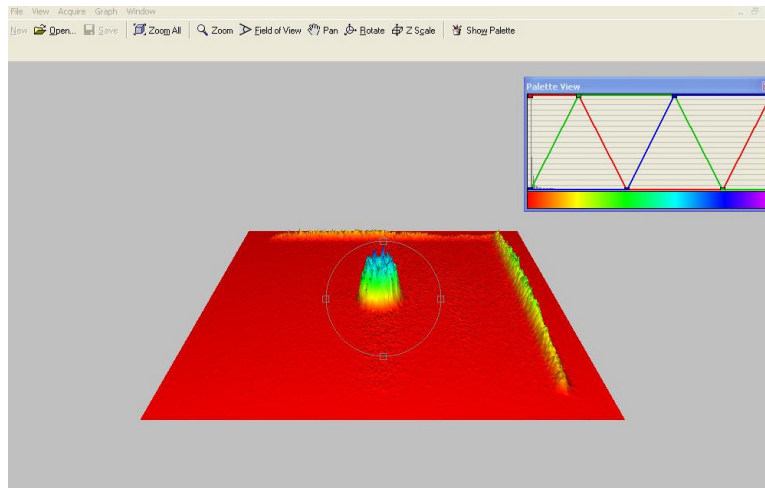


Figura 3.10- O programa Acq 2D mostrando a região do furo da placa.

As etapas para a caracterização de transparência aos raios-X foram:

Etapa	Descrição	Tempo de exposição (minutos)
0	a janela sem o suporte foi exposta à fonte para a homogeneização: para o programa suavizar os dados posteriores.	60
1	O 1º padrão foi feito: a placa de suporte foi exposta à fonte para ser o dado de referência.	30
2	O principal material usado pelo LSD-CBPF, o berílio (0,4mm de espessura), foi exposto apoiado na placa.	15

3	O outro material usado no laboratório, o compósito de fibra de carbono (0,3mm), foi exposto do mesmo modo.	15
4, 5 e 6	Os discos de B ₄ C de diferentes espessuras (0,4mm, 0,7mm e 0,8mm) foram testados a fim de se calcular seu coeficiente de absorção.	15 (cada)
7	Um disco de B ₄ C de um trabalho anterior foi testado. Este disco era mais fino, 0,3mm, mas obteve baixa densificação (~70%). Portanto era de interesse testar os efeitos conflitantes de aumentar a densidade (que aumenta a absorção) mas diminuir a porosidade (que pode espalhar os fótons).	15
8	Por fim um outro padrão, este de 15 minutos, a fim de garantir a constância do feixe incidente.	15

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Especificação dos pós originais

A especificação dos pós originais é de grande importância, uma vez que se têm valores de referência, muito embora seja comum uma nova caracterização da matéria-prima. A Tabela 4.1 traz a especificação fornecida pela fabricante (H. C. Starck). Neste trabalho foram feitas caracterizações posteriores (tamanho de partícula e difração de raio-x) dos pós originais.

	Composição química	d_{50} μm (Difração de Laser)	Área superficial específica m^2/g (BET)
Boro amorfo	min. 95 % Boro, Mg	1,0 – 2,0	>10,0
Grade I	max. 0,8 %		
Carbeto de Boro	Razão B:C de	2,5	6,0 – 9,0
Grade HP	3,8 – 3,9		

Tabela 4.1 - Especificação fornecida pela H.C. Starck.

4.2 - Caracterização de Tamanho de partícula

No caso do pó de carbeto de boro (original), mesmo um tempo ‘grande’ de dispersão de 60 minutos não foi capaz de desfazer os aglomerados de $100\mu\text{m}$. O equipamento possui um emissor de ultra-som para acelerar a desaglomeração, e em 5 minutos o tamanho esperado foi detectado, o resultado está na Figura 4.1.

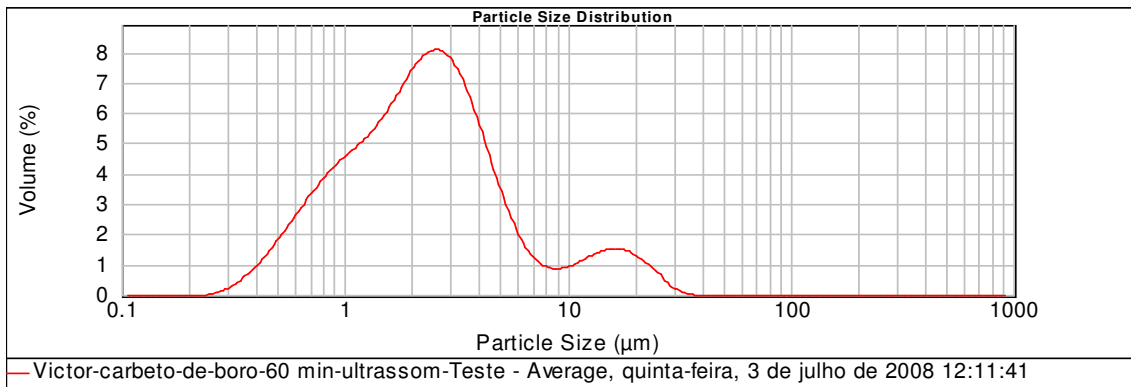


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do B_4C .

No caso do boro_{am} o tempo de dispersão de 30 minutos já foi suficiente para obter um resultado razoável do tamanho de partícula. A distribuição granulométrica é apresentada na Figura 4.2.

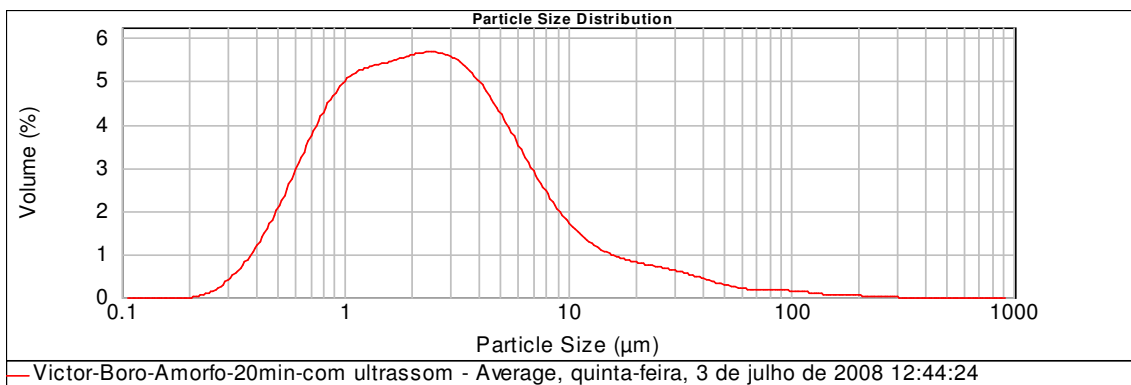


Figura 4.2 - Distribuição granulométrica do Boro_{am} .

4.3 - Análise de tamanho de partícula dos pós moídos

O tamanho de partícula do B_4C 0 (sem moagem) é a distribuição granulométrica do pó como recebido com a adição do boro amorfo. A Figura 4.3 mostra a distribuição bi-modal do pó.

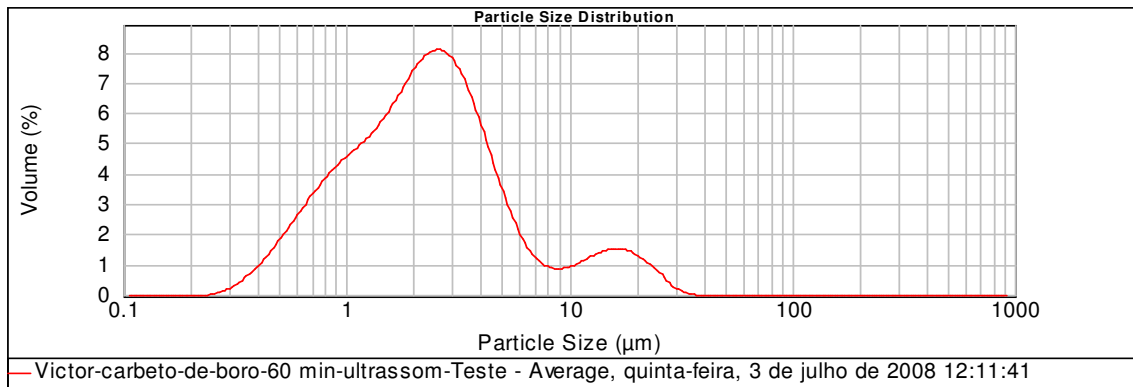


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica bi-modal do B₄C como recebido.

A moagem de 15 minutos no B₄C 15 mostra que, embora a mediana (d_{50}) varie muito pouco, as grandes partículas já são reduzidas (o d_{90} diminui) resultando numa distribuição mais homogênea e de melhor sinterabilidade. A Figura 4.4 mostra a distribuição mono-modal do B₄C 15.

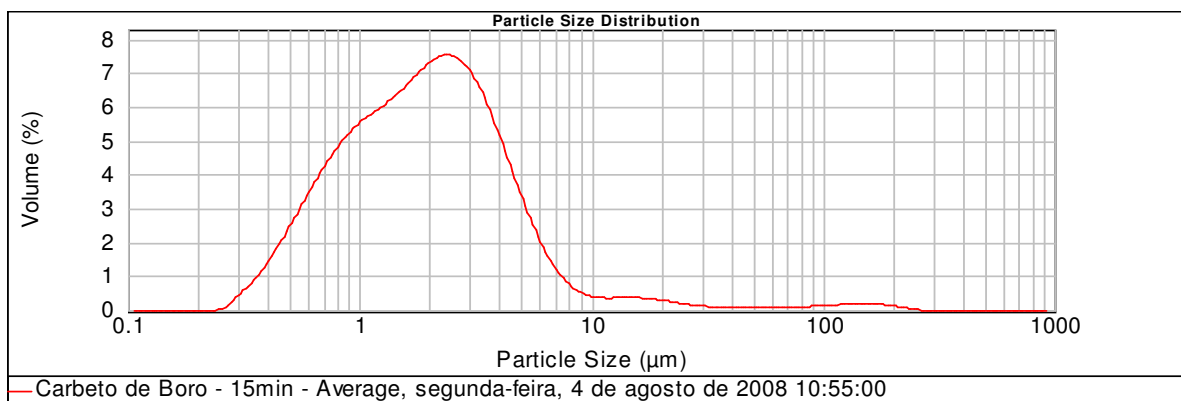


Figura 4.4 - Distribuição granulométrica do B₄C com 15 minutos de moagem.

De forma similar, os 30 minutos de moagem no B₄C 30 também têm efeito maior nas partículas maiores enquanto a população mais fina tem pequena alteração. A Figura 4.5 mostra a distribuição granulométrica do B₄C 30.

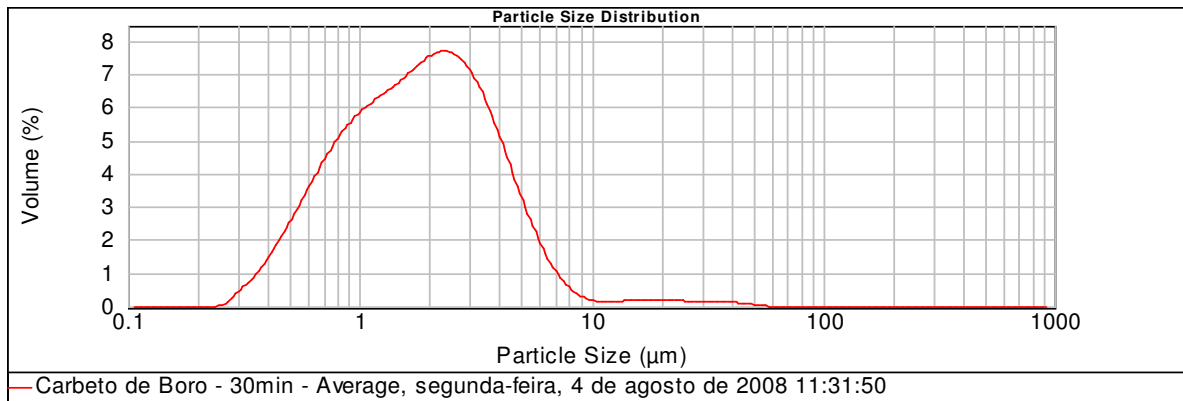


Figura 4.5 - Distribuição granulométrica do B₄C com 30 minutos de moagem.

Os 60 minutos de moagem no B₄C 60 conseguem diminuir de forma mais acentuada o d₅₀ do pó moído como mostra a Figura 4.6. Isto além da redução significativa do d₉₀ (percebe-se que a população acima de 10 µm é pela primeira vez praticamente nula).

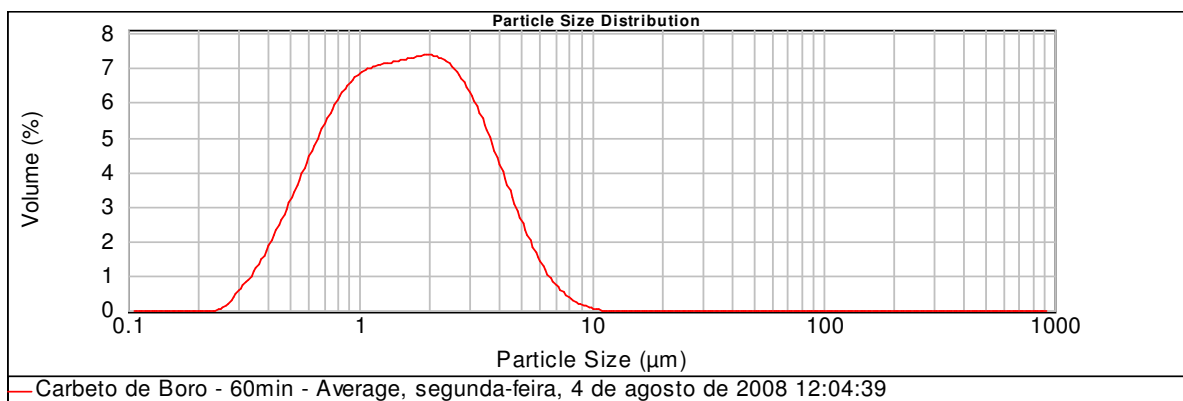


Figura 4.6 - Distribuição granulométrica do B₄C com 60 minutos de moagem.

Uma comparação, Figura 4.7, entre os gráficos de distribuição granulométrica de diferentes tempos de moagem foi montada, para ilustrar os efeitos da moagem: a redução do tamanho de partícula, mas de forma mais acentuada nas populações de maior tamanho.

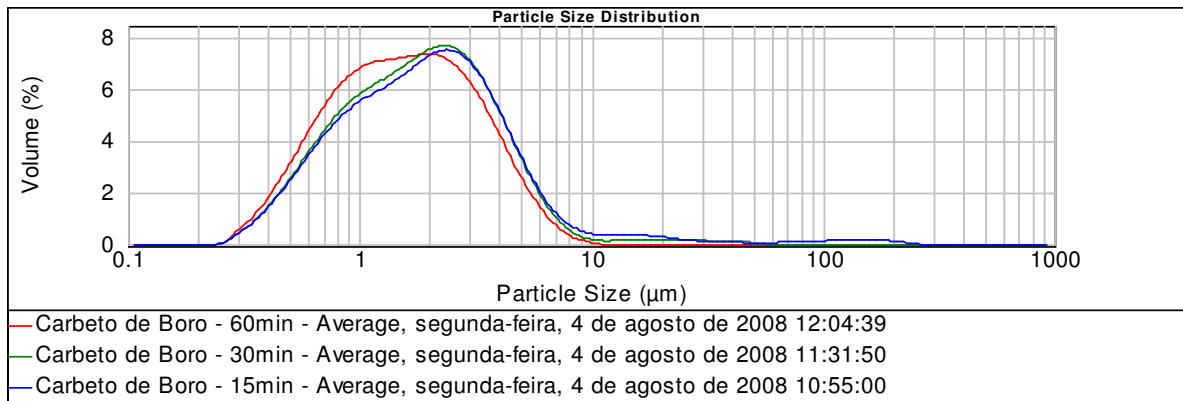


Figura 4.7- Comparação das distribuições.

Os gráficos acompanham tabelas de dados (que os constroem) a partir das quais é possível obter os valores de d_p por interpolação para cada tempo de moagem. Isto é importante porque dá valores numéricos precisos sobre as parcelas da população de menor, de maior e de tamanho intermediário. Como a distribuição granulométrica é um fator crítico para uma boa sinterização (quanto mais estreita a distribuição mais homogêneo o processo será) o ideal é ter valores próximos de d_{10} e d_{90} , o que ocorre quanto maior o tempo de moagem. A Tabela 4.2 lista os valores de d_p obtidos pelo gráfico.

	B4C 0	B4C 15	B4C 30	B4C 60
d_{10} (μm)	0,743	0,648	0,641	0,592
d_{50} (μm)	2,255	1,902	1,816	1,553
d_{90} (μm)	7,48	5,003	4,493	3,897

Tabela 4.2- Tabela com valores de d_p obtidos por interpolação dos dados de origem dos gráficos.

Com os dados de d_p por tempo de moagem em mãos, é interessante plotar gráficos de cada d_p por tempo de moagem. Isto para melhor ilustrar os efeitos mais nítidos da moagem na população de maior tamanho, ou seja, é mais nítida em d_{90} e menos nítida em d_{10} . A Figura 4.8 expõe os gráficos dos diferentes d_p em função do tempo de moagem, além da comparação entre os três explicitando o fato da maior influência da moagem em maiores partículas.

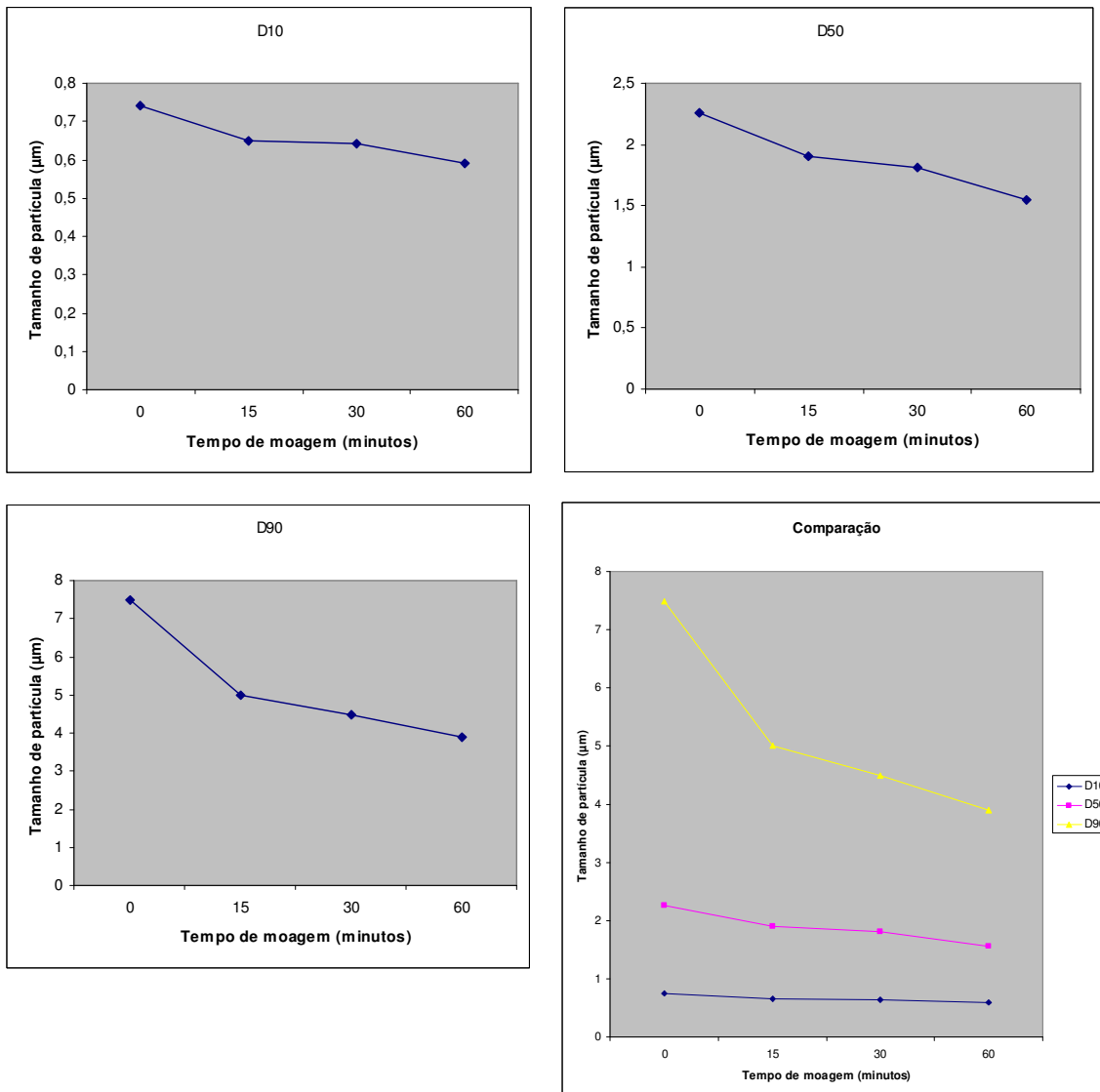


Figura 4.8- Gráficos da variação de cada d_p com o tempo de moagem.

4.4 - Densidade a verde por volume geométrico

Após as prensagens axial e isostática, os pós compactados são chamados corpos verdes (CVs). Os CVs possuem forma definida pelo molde no processo de prensagem, mas sua densidade precisa ser medida a fim de se saber a eficiência da sinterização na eliminação do volume de poros (maior quanto menor a densidade à verde).

O volume de poros é dado por $100\% - \text{densidade relativa do CV}$, e esta se encontra na faixa de 60% em todos os CVs tanto pastilhas quanto placas, ou seja, a porosidade a ser eliminada é de cerca de 40%.

A Tabela 4.3 mostra os valores medidos para as duas pastilhas preparadas de B₄C 15.

I		II	
m (g)	3,9354	m (g)	3,9650
v (cm ³)	2,6389	v (cm ³)	2,6260
ρ (g/cm ³)	1,4913	ρ (g/cm ³)	1,5099
ρ _{th} (%)	59,65	ρ _{th} (%)	60,39

Tabela 4.3 – densidade e densidade relativa das pastilhas de B₄C 15

A Tabela 4.4 mostra os valores medidos para duas pastilhas preparadas de B₄C 30.

I		II	
m (g)	3,9699	m (g)	3,9450
v (cm ³)	2,5917	v (cm ³)	2,5944
ρ (g/cm ³)	1,5318	ρ (g/cm ³)	1,5207
ρ _{th} (%)	61,27	ρ _{th} (%)	60,82

Tabela 4.4 – densidade e densidade relativa das pastilhas de B₄C 30

A Tabela 4.5 mostra os valores medidos para as duas pastilhas preparadas de B₄C 60.

I		II	
m (g)	3,9499	m (g)	3,8695
v (cm ³)	2,5486	v (cm ³)	2,5382
ρ (g/cm ³)	1,5498	ρ (g/cm ³)	1,5562
ρ _{th} (%)	61,99	ρ _{th} (%)	62,25

Tabela 4.5 – densidade e densidade relativa das pastilhas de B₄C 60

4.5 - Densidade a verde por volume geométrico das placas

Assim como as pastilhas as placas tiveram $\rho_{th} (\%) \approx 60 \%$, como mostra a Tabela 4.6.

amostra	$\rho_{th} (\%)$
B ₄ C SM	58,65
B ₄ C 15	63,43
B ₄ C 30	61,05
B ₄ C 60	60,99

Tabela 4.6 – Densificação relativa à verde das placas após a prensagem isostática.

4.6 - Densidade geométrica pós-Sinterização

A densidade geométrica, como já discutido, é uma primeira medida da densificação de um material cerâmico. Na situação pós-sinterização, esta medida serve mais como comparação com a medição dos CVs do que como uma medida e si. Isto pois, para materiais sinterizados, é possível realizar outro teste, mais preciso.

Nesta avaliação das peças sinterizadas fica clara a maior densificação quanto maior o tempo de moagem tanto para pastilhas quanto para placas, como mostram as Tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente. Numa primeira estimativa pode parecer que a granulometria mais fina foi responsável pelo melhor desempenho, mas deve se levar em conta que no processo de moagem as próprias esferas também perdem material. Assim quanto maior o tempo de moagem mais aditivo de carbeto de silício (o material das micro-esferas) a peça terá. Como o carbeto de silício (SiC) é mais denso, a densidade global aumenta sem que haja necessariamente uma maior densificação real.

A quantidade da fase de moissanita (SiC) foi avaliada por meio da difração de raios-x utilizando o método de quantificação de Rietveld.

	B ₄ C 15	B ₄ C 30	B ₄ C 60
m (g)	3,8213	3,8198	3,7328
v (cm ³)	1,6070	1,5890	1,5036
ρ (g/cm ³)	2,3784	2,4033	2,4825
$\rho_{th} (\%)$	95	96	99

Tabela 4.7 – Densidade aparente e densidade relativa das pastilhas sinterizadas.

	B ₄ C SM	B ₄ C 15	B ₄ C 30	B ₄ C 60
m (g)	49,4590	48,4856	48,5966	49,1817
v (cm ³)	23,5055	21,8125	20,7403	19,4159
ρ (g/cm ³)	2,1041	2,2228	2,3431	2,5331
ρ_{th} (%)	84,17	88,91	93,72	101,32

Tabela 4.8 – Densidade aparente e densidade relativa das placas sinterizadas.

4.7 - Densidade por Arquimedes (pós-Sinterização)

O ensaio de Arquimedes só foi feito em discos das pastilhas para se obter uma melhor medida da densificação real das peças sinterizadas em função do tempo de moagem. Assim como a medida por volume geométrico simples, observou-se o aumento da densidade final com o tempo de moagem. Outra importante observação é a de que os valores obtidos por Arquimedes são maiores, como mostra a Tabela 4.9. Isto por este ensaio ser menos susceptível às imperfeições superficiais, mas ainda não é capaz de distinguir a densificação real da presença da fase mais densa do SiC.

	B ₄ C 15	B ₄ C 30	B ₄ C 60
m _s (g)	0,5383	0,5680	0,3330
m _u (g)	0,5403	0,5727	0,3340
m _i (g)	0,3176	0,3420	0,2014
ρ_a (g/cm ³)	2,41	2,4552	2,5043
ρ_{th} (%)	96,42	98,21	100,13

Tabela 4.9 – Densidade e densidade relativa por Arquimedes dos discos de pastilhas sinterizadas.

4.8 - Determinação do módulo de Young (E) por Ultra-som

Os valores de velocidade do som, razão de Poisson e módulo de Young (ou de Elasticidade, E) obtidos para cada uma das placas tiveram bons valores, como mostra a Tabela 4.10.

	B ₄ C SM	B ₄ C 15	B ₄ C 30	B ₄ C 60
Espessura (mm)	6,6	6,7	6,7	6,8
Δt_l (μ s)	1,152	1,094	1,073	1,057
Δt_t (μ s)	1,891	1,768	1,722	1,710
V_l (m/s)	11458,333	12248,629	12488,350	12872,693
V_t (m/s)	6981,664	7579,186	7781,649	7953,216
ν	0,2048	0,1898	0,1826	0,1913
ρ (g/cm ³)	2,104	2,222	2,343	2,533
E (GPa)	276,24	333,36	365,41	419,730

Tabela 4.10 – Valores de velocidade do som, razão de Poisson e módulo de Young determinados por Ultra-som (técnica de pulso-eco).

Uma comparação com valores da literatura [15] presentes na Tabela 4.11 exibe a coerência dos dados encontrados.

Propriedade	B ₄ C SM	B ₄ C 15	B ₄ C 30	B ₄ C 60	B ₄ C Prensado a quente	B ₄ C sinterizado	
						1% em peso de C	3% em peso de C
Porosidade (%)	15,8	11,1	6,3	-	<0,5	<2	<2
Razão de Poisson	0,20	0,19	0,18	0,19	0,17	0,17	0,17
Módulo de Young (GPa)	276	333	365	420	441	390	372

Tabela 4.11 – Valores encontrados no trabalho (B₄C SM, 15, 30 e 60) comparados com os valores encontrados na literatura (B₄C Prensado a quente e B₄C sinterizado).

4.9 - Difração de Raios-X

Em termos de caracterização de materiais, a difração de raios-x é uma das técnicas mais importantes, pois é capaz de quantificar as fases presentes, e assim dar pistas de que contaminações e quais reações ocorreram durante o processamento.

O primeiro difratograma foi o do pó sem moagem apresentado na Figura 4.9.

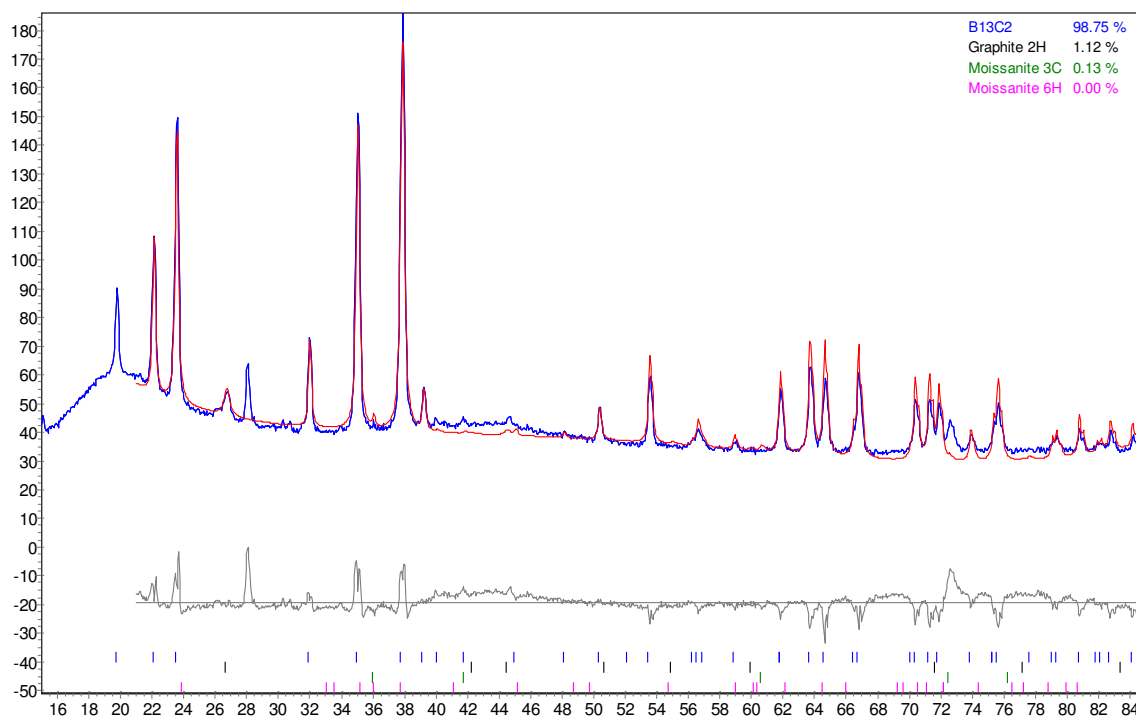


Figura 4.9 - Difratograma do B₄C SM.

O tratamento por Rietveld deste difratograma mostrou apenas traços de SiC (Moissanita) e 1% de grafite (C livre) como era esperado, uma vez que este pó só continha B₄C e B_{amorfo}.

O difratograma do B₄C 15 é apresentado na Figura 4.10.

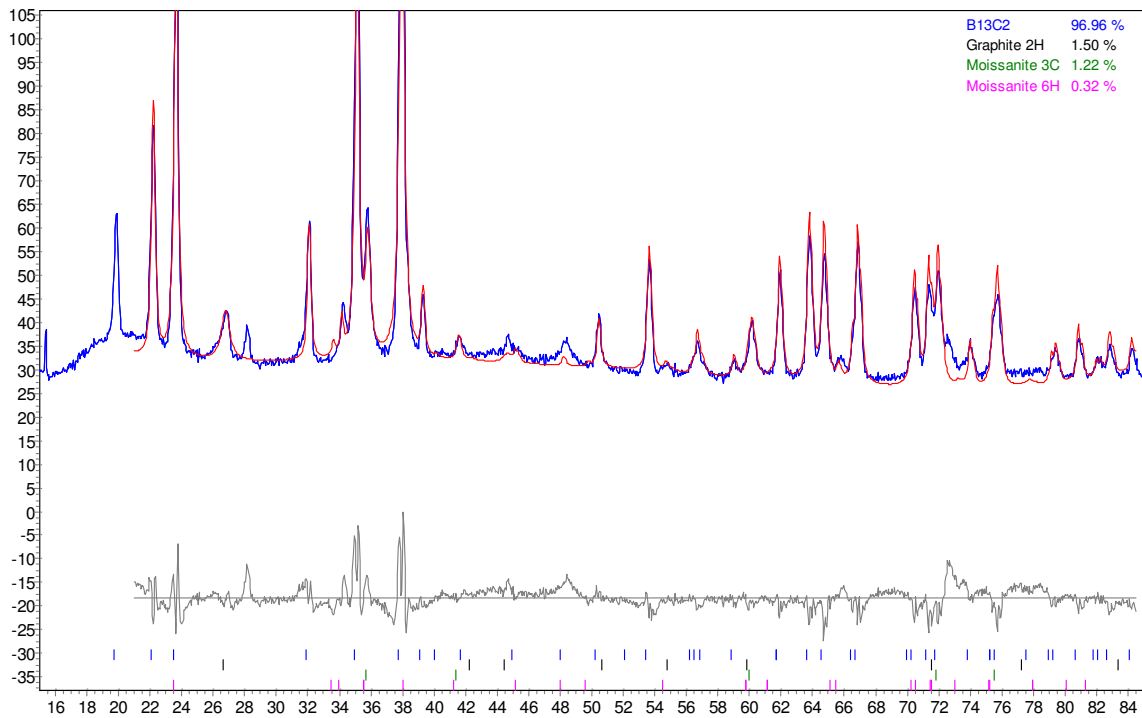


Figura 4.10 - Difratoograma do B₄C 15.

O tratamento por Rietveld mostrou que a parcela de grafite praticamente se manteve e que a parcela de SiC aumentou com a moagem, o que era esperado.

O difratograma do B₄C 30 é apresentado na Figura 4.11.

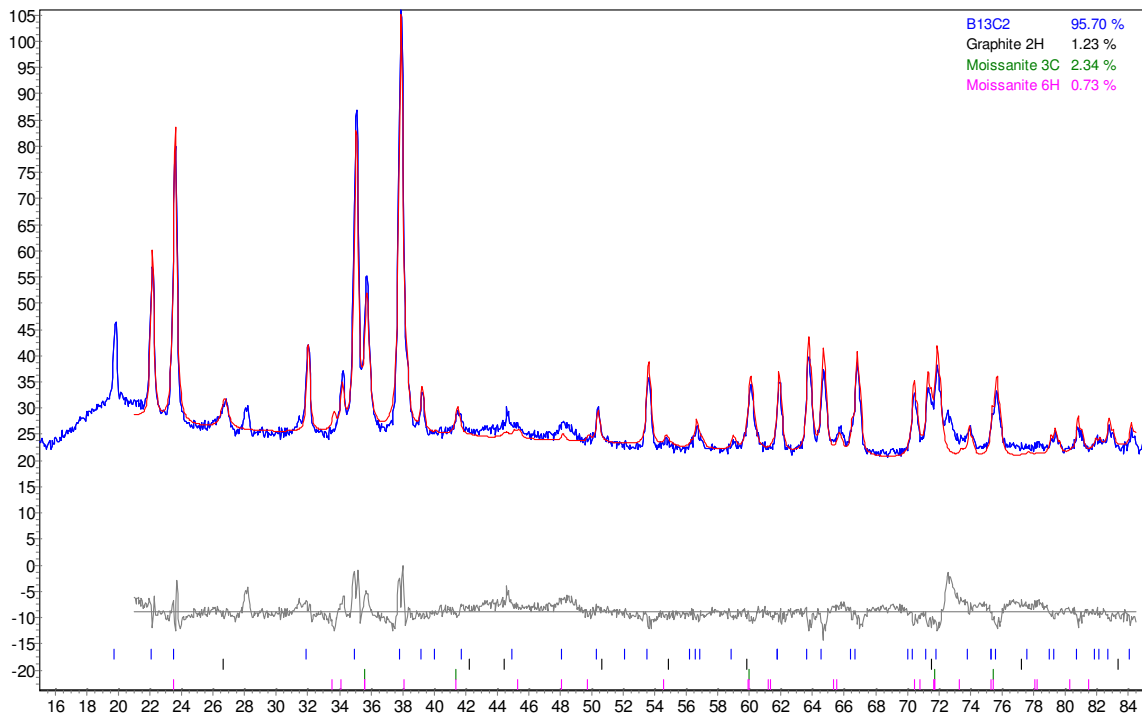


Figura 4.11 - Difratoograma do B₄C 30.

Mais uma vez, a moagem aumentou a fração de SiC no pó.
O difratograma do B₄C 60 é apresentado na Figura 4.12.

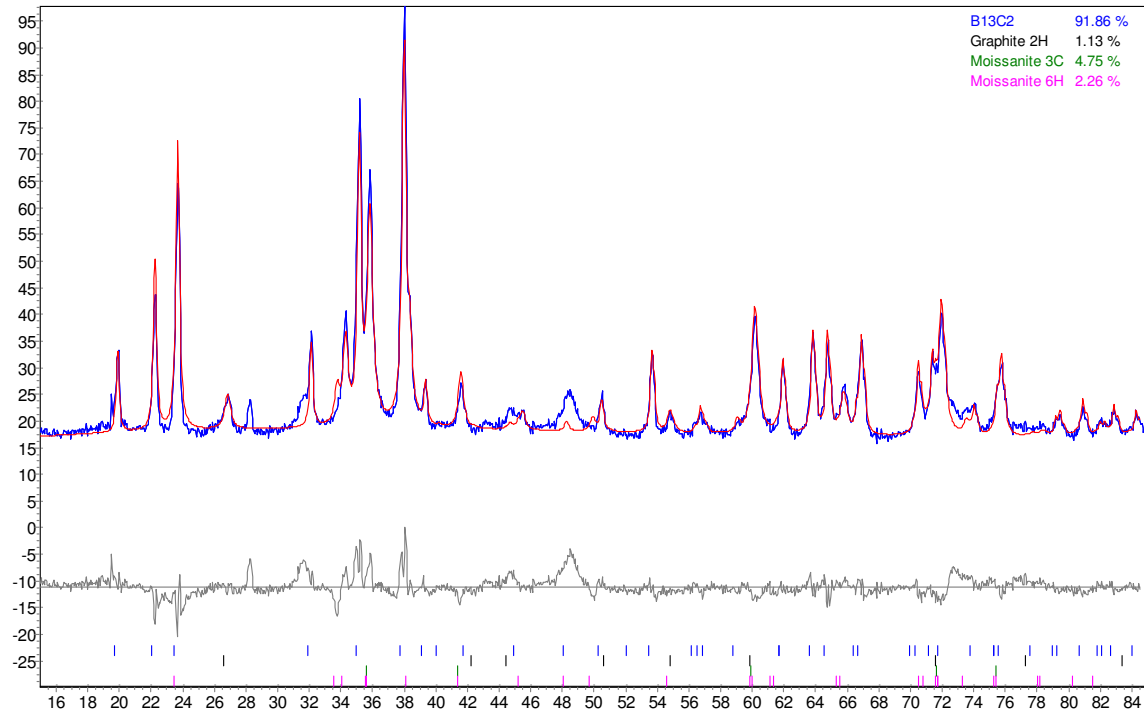


Figura 4.12 - difratograma do B₄C 60

No último difratograma, do maior tempo de moagem (60 minutos) há a maior concentração de SiC da ordem de 7% em volume o que não é desprezível e pode afetar a densidade total da peça sinterizada significativamente.

Um gráfico de fração de SiC por tempo de moagem foi montado com os resultados obtidos da difração na Figura 4.13.

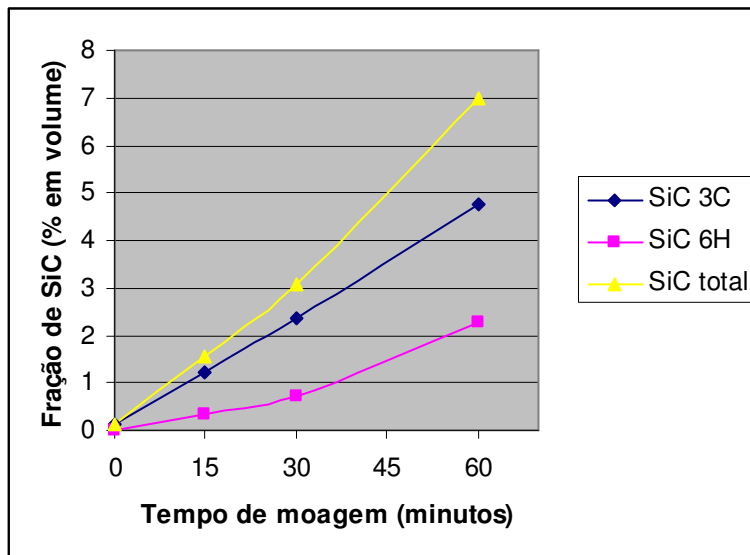


Figura 4.13 – Influência da moagem na composição (% de SiC).

4.10 Testes de transparência aos raios-X

Os gráficos apresentados nos testes de transparência aos raios-x mostram a contagem total ponto a ponto nas coordenadas lidas pelo detector no tempo estabelecido para cada amostra. Quanto maior a contagem, maior a transparência do material testado (e menor seu coeficiente de absorção). Inclusa nos gráficos está a respectiva contagem total na área que dá um valor relativo da transparência para a área.

4.10.1 - Padrão (30 minutos)

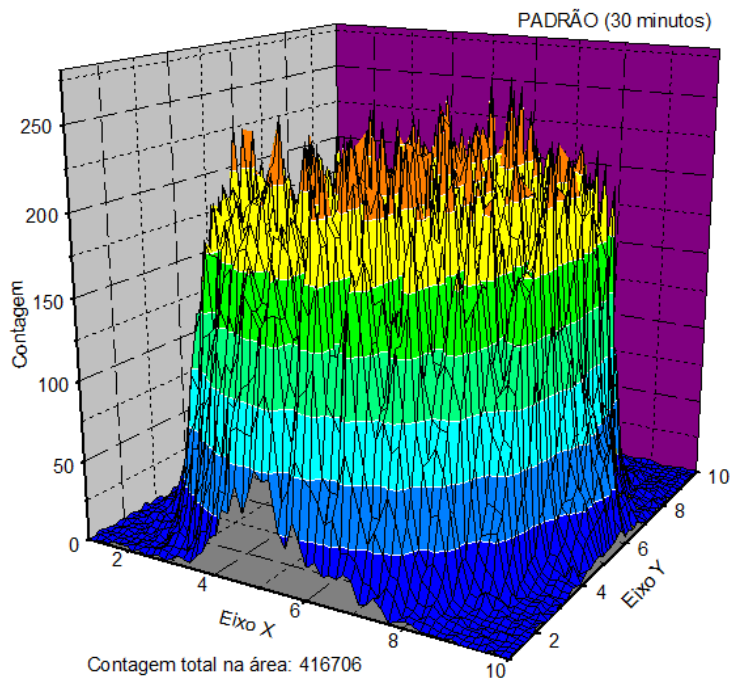


Figura 4.14 - Vista isométrica do gráfico do padrão de 30 minutos: 416706 contagens na área.

O 1º padrão (Figura 4.14) foi o único dado tomado para o tempo de 30 minutos (todos os outros foram feitos com 15), então este fato deve ser levado em conta na comparação com os outros gráficos.

4.10.2 - Berílio

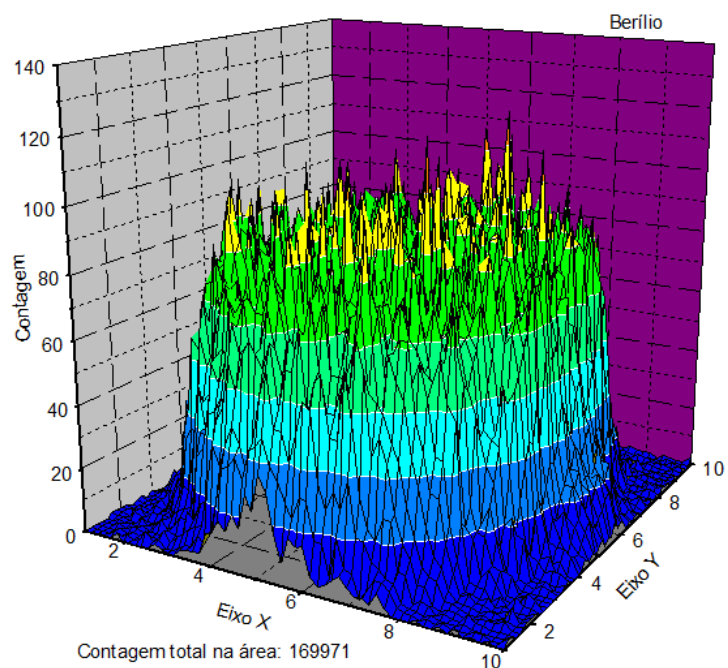


Figura 4.15 - Vista isométrica do gráfico do berílio: 169971 contagens na área.

O berílio, que tem seu gráfico na Figura 4.15, é o material mais usado em detectores a gás, e com razão por sua alta transmissividade de 82% dos raios emitidos (em relação ao padrão) para a espessura de 0,4mm.

4.10.3 - Carbono (compósito)

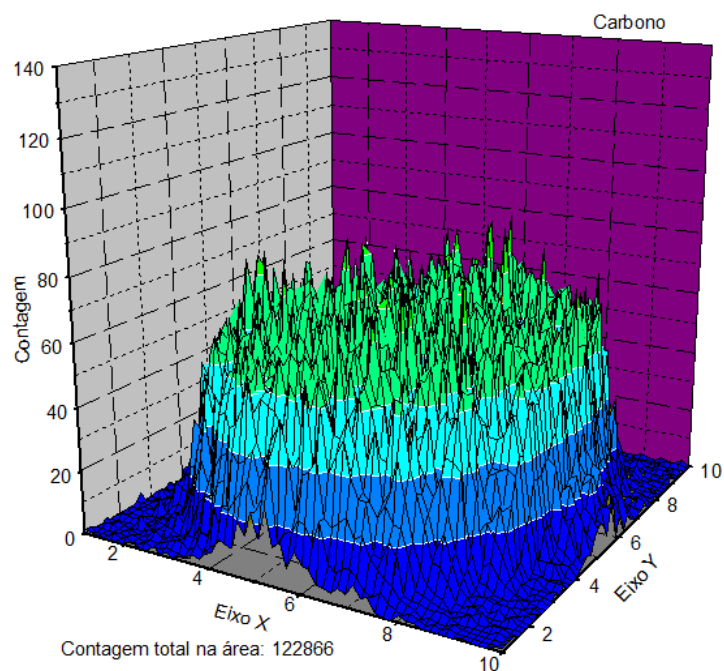


Figura 4.16 - Vista isométrica do gráfico do compósito: 122866 contagens na área.

O 2º material mais usado em detectores a gás é o compósito de fibra de carbono, com gráfico na Figura 4.16, que apresenta transmissividade de 59% para a espessura de 0,3mm.

4.10.4 - B₄C 0,4mm

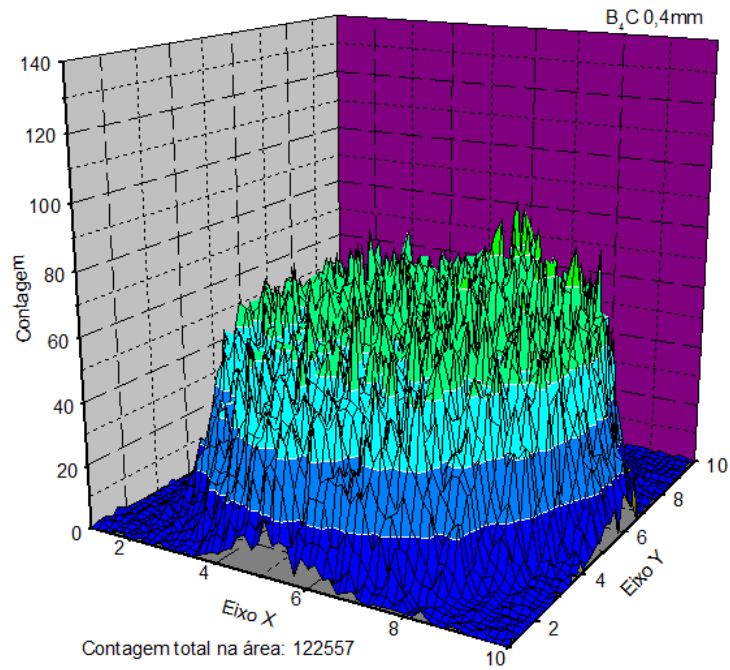


Figura 4.17 - Vista isométrica do gráfico do B₄C e=0,4mm: 122557 contagens na área.

O B₄C com 0,4mm de espessura (Figura 4.17) obteve 59% de transmissividade. O mesmo valor obtido para o compósito de fibra de carbono com uma espessura maior além de possivelmente possuir melhores propriedades mecânicas.

4.10.5 - B₄C 0,7mm

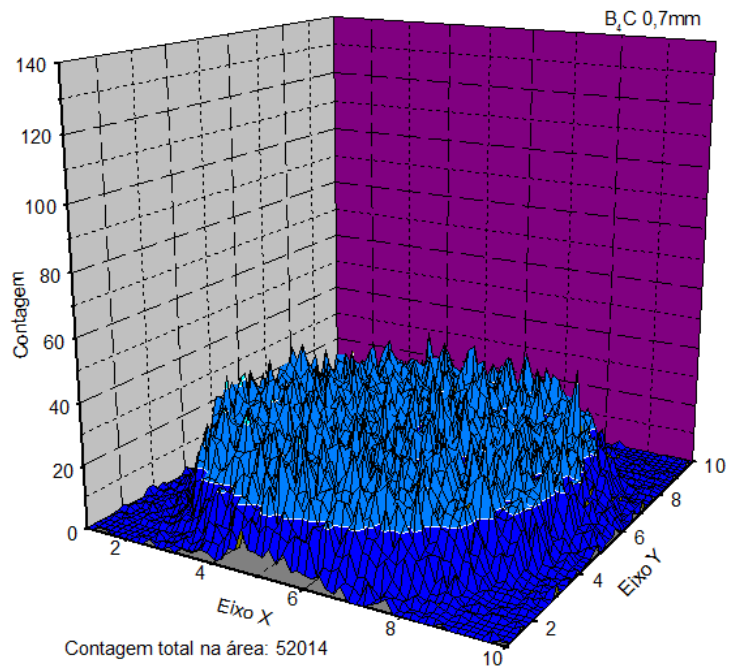


Figura 4.18 - Vista isométrica do gráfico do B₄C e=0,7mm: 52014 contagens na área.

A maior espessura desta amostra de B_4C (0,7mm) reduz sua transmissividade para 25% (menos da metade) como ilustra a Figura 4.18.

4.10.6 - B_4C 0,8mm

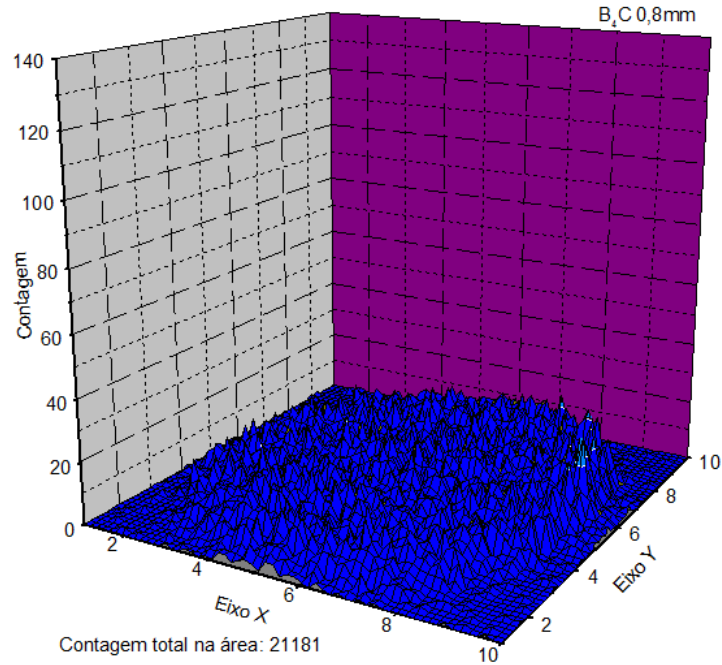


Figura 4.19 - Vista isométrica do gráfico do B_4C $e=0,8$ mm: 21181 contagens na área.

O disco mais espesso de B_4C (0,8mm) teve transmissividade de apenas 10% na Figura 4.19

4.10.7 - B_4C 0,3mm (baixa densificação)

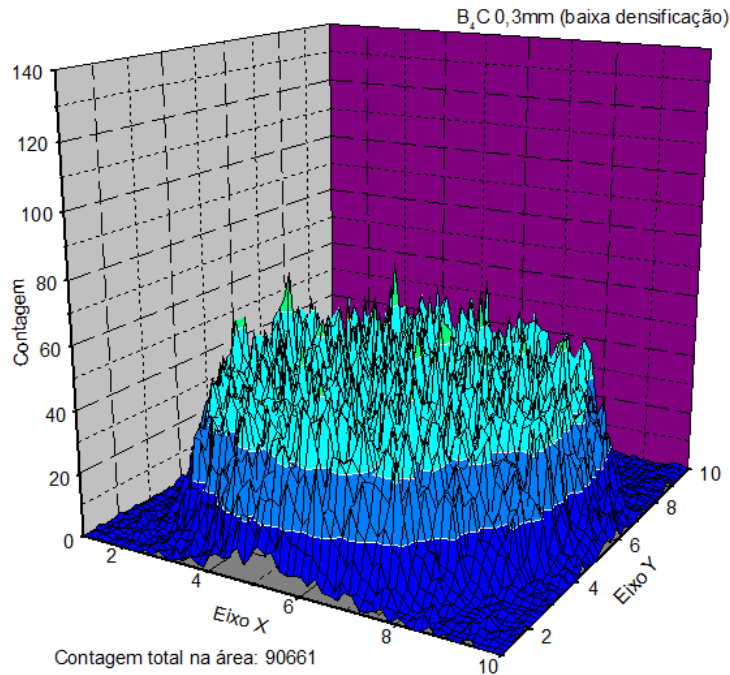


Figura 4.20 - Vista isométrica do gráfico do B₄C (de baixa densificação) e=0,3mm: 90661 contagens na área.

Outro resultado interessante foi o da comparação com um trabalho anterior, que produziu discos de baixa densificação. A menor densidade tem efeito vantajoso para a transmissividade, pois diminui o coeficiente de absorção. Por outro lado a alta porosidade espalha os fótons, o que piora a transmissividade. Além disso a espessura do disco era menor do que os de maior densificação com 0,3mm frente a 0,4mm (no mais fino entre os mais densificados).

Como a transmissividade do disco de baixa densificação (Figura 4.20) foi de 44%, fica evidente que a eliminação de poros se sobrepõe ao efeito da densificação porque mesmo com menor espessura o disco de baixa densificação teve transmissividade pior.

4.10.8 - Padrão (15 minutos)

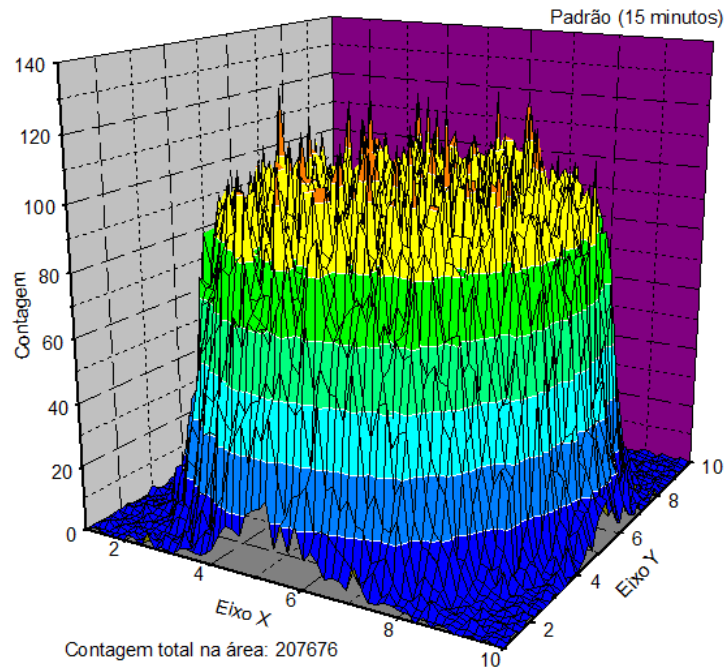


Figura 4.21 - Vista isométrica do gráfico do 2º padrão: 207676 contagens na área (para a metade do tempo).

O 2º padrão (Figura 4.21) foi feito com 15 minutos de exposição. O fato de variar apenas 0,003% em relação ao 1º padrão mostra a confiabilidade do detector do LSD durante os ensaios realizados.

Os dados obtidos de transmissividade foram sumarizados na Tabela 4.12.

Material	Transmissividade (%)
Berílio	82
Compósito de fibra de carbono	59
B₄C	
e= 0,4mm	59
e= 0,7mm	25
e= 0,8mm	10
e= 0,3mm (baixa densificação)	44

Tabela 4.12 – Dados de transmissividade.

Além dos resultados da transmissividade na comparação entre os materiais, o coeficiente de absorção do B₄C pôde ser calculado fazendo uso da expressão:

$$I(E)=I_0(E)e^{-\mu(E)x}$$

Fazendo $(\ln I - \ln I_0) = -\mu(E) \cdot x$, ou seja, a inclinação da reta da regressão linear em escala SEMI-LN no Origin5.0 (que calcula o coeficiente angular da regressão linear levando em conta a escala dos eixos), obtém-se o coeficiente de absorção $\mu(E)$. Para esta regressão uma melhor medida das espessuras foi feita, usando um micrômetro. A Tabela 4.13 mostra os resultados e o desvio padrão.

Medida	0,4mm	0,7mm	0,8mm
1a	0,444	0,773	0,796
2a	0,267	0,603	0,788
3a	0,317	0,761	0,808
4a	0,397	0,751	0,781
5a	0,374	0,685	0,782
média	0,3598	0,7146	0,791
desvio padrão	0,069135	0,071097	0,011225

Tabela 4.13 – medida precisa das espessuras.

Uma ilustração da regressão linear (em escala SEMI-LOG para melhor visualização, mas o coeficiente foi calculado usando LN) está na Figura 4.22, incluindo as barras de erro (desprezíveis para contagem, mas importantes para a espessura).

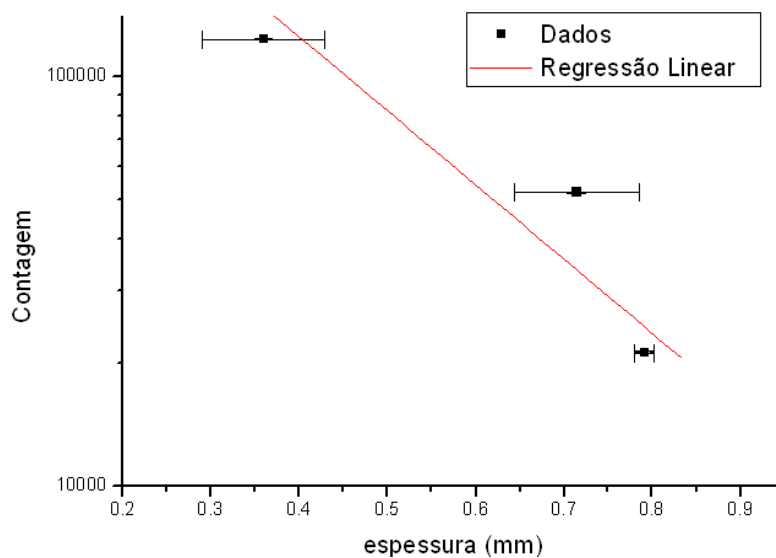


Figura 4.22 - Regressão linear com os dados.

Resultado dos parâmetros da Regressão Linear $y=Ax+B$

$$A = -4.62544 \pm 1.6106$$

$$B = 13.76319 \pm 1.19319$$

$$\mu = 4,62\text{mm}^{-1} \text{ ou } 46,25\text{cm}^{-1}.$$

$$\mu/\rho = 46,25/2,4552\text{cm}^2/\text{g} = 18,84 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$E(\text{Fe}^{55}) = 5,989 \text{ KeV}$$

A partir de um gráfico de μ/ρ por E , obtido através de tabelas para coeficientes de absorção de massa [18], na Figura 4.23, é possível comparar o valor encontrado para o B_4C com a água (mais transparente) e o alumínio.

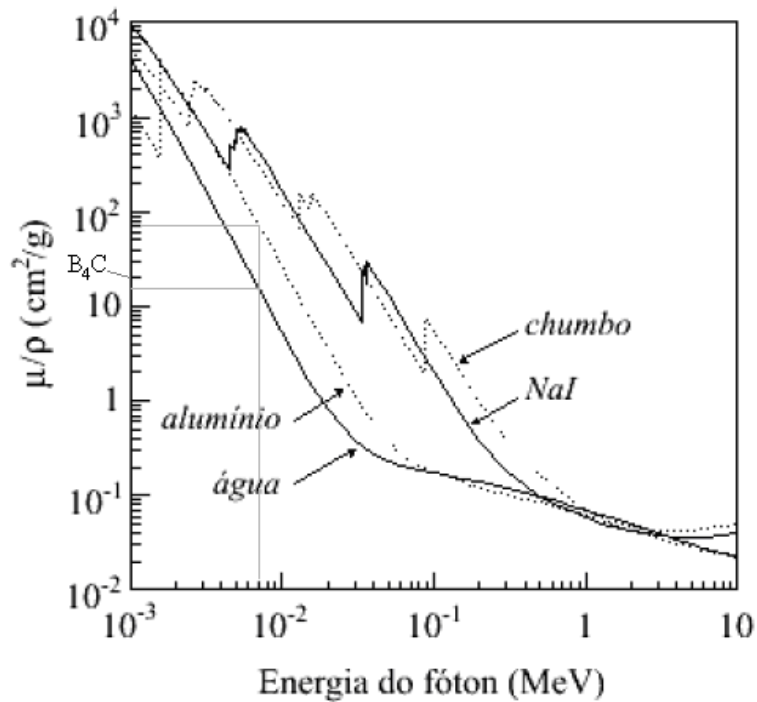


Figura 4.23 - Gráfico obtido através de tabelas para coeficientes de absorção de massa

O valor esperado deveria ser menor do que o do alumínio, mas não tão próximo do da água, o que pode ter acontecido por algum erro experimental.

5 – CONCLUSÕES

Do ponto de vista de processamento, o resultado do trabalho foi a alta densificação obtida nas peças sinterizadas. Independentemente da geometria das peças o resultado foi positivo com uma densificação maior do que 80% em todos os casos, chegando até a ultrapassar os 100% (por motivo da presença de fase mais densa).

Além disso, os dados obtidos por ultra-som mostraram propriedades comparáveis aos presentes na literatura em velocidade do som no material, razão de Poisson e módulo de Young.

Os resultados de difração de raios-x confirmaram as expectativas da contaminação por carbeto de silício (SiC), proveniente das micro-esfera de moagem, mas sendo esta a única contaminação do processo.

Em um trabalho similar [19], o uso de micro-esferas de zircônia e outros aditivos (carbeto metálicos) introduziram no material fases resultantes da reação entre praticamente todas as espécies presentes.

Tendo em vista o objetivo, os resultados finais do trabalho foram: o carbeto de boro é um material de transmissividade comparável a um dos materiais usados comumente em detectores a gás, o compósito de fibra de carbono; e seu coeficiente de absorção é baixo.

Outra comparação importante é a dos efeitos concorrentes da densidade e da porosidade. No caso da transmissividade os dois efeitos são deletérios, uma vez que maior densidade aumenta a absorção, enquanto a porosidade espalha os raios. Para a resistência mecânica a porosidade é prejudicial enquanto a maior densidade é benéfica.

Assim, a comparação entre uma amostra bem densificada com outra de baixa densificação era importante. Caso a de baixa densificação tivesse desempenho superior em transmissividade, isto seria indício de que para a obtenção de boa transmissividade o material teria de ser poroso, e conseqüentemente menos resistente. Como a amostra densificada apresentou resultado superior, juntamente com uma melhor resistência mecânica, tem-se o indício da predominância do efeito da eliminação da porosidade para a finalidade de melhorar a transmissividade.

Considerando as boas propriedades de dureza e módulo de elasticidade, aliadas a boa transmissividade do material, o carbeto de boro se torna um bom candidato para protótipos de janela capazes de suportar maiores pressurizações do que as usadas atualmente.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 –Alcock, N. W., *Bonding and Structure,– Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, Ellis Horwood Limited, New York, 1990 p. 18-20.
- 2 – Barsoum, M. W., 1997, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, p.2-7.
- 3 – Callister, W. D., 2002, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª edição, LTC, p.266.
- 4 – Rigdway, R. R., Boron carbide. A new crystalline abrasive and wear-resisting product. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 66 (1934) 117-33.
- 5 - Thévenot, F., “Boron Carbide – A Comprehensive Review”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 6, pp.205-225, 1990.
- 6 - Emin, D., Structure and single-phase regime in boron carbides. *Phys. Rev. B*, 3g (1988) 6041-55.
- 7 - Han, S., Ihm, J. e Cohen, M.L., “Enhancement of Surface Hardness: Boron on Diamond (111)”, *Phys. Rev. Lett.* 80, p. 997, 1998.
- 8 - Solozhenko, V. L. et al., 2009, "Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC₅". *Phys. Rev. Lett.* 102
- 9 – Lipp, A. “Boron Carbide – Production, Properties, Application”, *Technische Rundschau*, Numbers 14, 28, 33 (1965) e 7 (1966), Elektroschmetzwerk Kempten GmbH, München.
- 10 - Schwetz, K. A. & Lipp, A., Boron carbide, boron nitride, and metal borides. *Ullmann's Encycl. Indust. Chem.*, A4 (1985) 295-307.
- 11 - Wolffe, R.A. e Mears, J., “A New Family of Reaction Bonded Ceramics for Armor Applications”, *PacRim 4*, Nov 2001, Maui, Hawaii, Paper No. PAC 6-H-04-2001.

- 12 – Tavares, L.M., *PROCESSAMENTO DE RECURSOS MINERAIS I - Uma introdução aos aspectos teóricos e práticos da preparação e concentração física de matérias-primas minerais*, 7ª revisão 2009-1, EP-UFRJ-DEMM.
- 13 – Barsoum, M. W., 1997, *Fundamentals of Ceramics*, McGraw-Hill, chapter 10.
- 14 – Herring, C., *J. Appl. Phys.*, 21, 301-303 (1950).
- 15 – Schwetz, K. A. & Grellner, W., The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide. *J. Less Common Met.*, 82 (1981) 37-47.
- 16 – C20-00, *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, 2005, ASTM.
- 17 - C 1331 – 01, *Standard Test Method for Measuring Ultrasonic Velocity in Advanced Ceramics with Broadband Pulse-Echo Cross-Correlation Method*, 2001, ASTM.
- 18 – <http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/fsc5910/pdf/fsc5910-35-atenuacao-da-radiacao.pdf>, ultimo acesso: 17/06/2009, 12:28, Fonte: National Institute of Standards - NIST (EUA), <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>.
- 19 – Cosentino, P. A. S. L., “Efeito de carbeto metálicos na sinterização do carbeto de boro por prensagem a quente”, Tese de doutorado, COPPE, 2006.